



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

IVON ESTHER VALENZUELA JARAMILLO

**MOF-Cu E MOF-Zn FUNCIONALIZADAS COM ÓXIDO DE GRAFENO COMO SORVENTE
NA TÉCNICA DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA PARA A
DETERMINAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES NA ÁGUA**

Recife

2024

IVON ESTHER VALENZUELA JARAMILLO

**MOF-Cu E MOF-Zn FUNCIONALIZADAS COM ÓXIDO DE GRAFENO COMO SORVENTE
NA TÉCNICA DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA PARA A
DETERMINAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES NA ÁGUA**

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

Área de concentração: Química Analítica

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

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Elizabeth Pabòn Gelves

Recife

2024

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Mônica Uchôa, CRB4-1010

J37m Jaramillo, Ivon Esther Valenzuela.

MOF-Cu e MOF-Zn funcionalizadas com óxido de grafeno como sorvente na técnica de microextração em fase sólida dispersiva para a determinação de poluentes emergentes na água / Ivon Esther Valenzuela Jaramillo.– 2024.

77 f.: il., fig.; quad.; tab.

Orientadora: Ana Paula Silveira Paim.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-graduação em Química. Recife, 2024.

Inclui referências e apêndices.

1. Processo de adsorção. 2. Pré-concentração. 3. Redes metalorgânicas (MOFs). 4. Funcionalização. I. Paim, Ana Paula Silveira (orientadora). II. Título.

543

CDD (23. ed.)

UFPE - CCEN 2024 – 79

IVON ESTHER VALENZUELA JARAMILLO

**MOF-Cu E MOF-Zn FUNCIONALIZADAS COM ÓXIDO DE GRAFENO COMO SORVENTE
NA TÉCNICA DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA PARA A
DETERMINAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES NA ÁGUA**

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

Área de concentração: Química Analítica

Aprovada em: 11/07/2024

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Ana Paula Silveira Paim (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

**Profa. Dra. Maria da Conceição Branco da Silva de Mendonça Montenegro
(Examinador Externo)**
Universidade do Porto

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi (Examinador Externo)
Universidade de Federal do Paraná - UFPR

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão(Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco - UF

AGRADECIMENTOS

À minha família e SVC pelo incentivo, suporte e amor compartilhado.

Aos meus colegas e amigos, pelas trocas de conhecimento, parceria, cumplicidade nesta caminhada.

Aos meus orientadores e idealizadores deste projeto, Ana Paula Silveira Paim, Elizabeth Pabòn Gelves e Juan Carlos Muñoz por me conduzirem durante a realização deste trabalho, pela amizade e pelo conhecimento compartilhado.

Aos professores do Departamento de Química Fundamental pelo conhecimento compartilhado

Aos colegas de grupo LEA e Laboratório de estruturas químicas, pelas discussões científicas, parceria, amizade e por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável e frutífero.

As universidades UNAL sede Medellín e UDEA, pelo suporte nas análises realizadas.

Às instituições que apoiaram financeiramente através do fornecimento de bolsa e recursos para os custeios no desenvolvimento deste trabalho: UFPE, Unal sede Medellín, UDEA, CNPq e CAPES.

RESUMO

Este trabalho propõe o uso de redes metalorgânicas (MOFs) de cobre (Cu) e zinco (Zn) funcionalizadas com óxido de grafeno (MOF-Cu@GO e MOF-Zn@GO) como sorventes na técnica de microextração em fase sólida dispersiva (D μ SPE) para a determinação de poluentes emergentes (PE) de diferente natureza: Losartana potássica (LP), Triclosan (TN) e Bisfenol A (BA) em amostras de água. As sínteses das MOFs foram realizadas em condições solvotermiais e de refluxo, os materiais porosos e de boa estabilidade obtidos foram caracterizados por XRD, XPS, FTIR, TGA, RAMAN, BET, MEV e potencial Zeta. A influência de diferentes parâmetros no método D μ SPE foi estudada utilizando o planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻¹ e o planejamento composto central (CCD) para o MOF-Cu@GO e análise univariada para o MOF-Zn@GO. Os resultados indicaram que o processo de adsorção foi espontâneo e endotérmico seguindo a cinética do modelo de pseudo-segunda ordem e a isoterma de Freundlich. A capacidade máxima de adsorção dos sorventes foi de 415 mg·g⁻¹ para o MOF-Cu@GO com a LP e 300 mg·g⁻¹ e 275 mg·g⁻¹ para MOF-Zn@GO com o TN e BA, respectivamente. O mecanismo de adsorção proposto dos PE no MOF-M@GO (M = Cu ou Zn) procedeu através de interação eletrostática, ligações de hidrogênio, sítios insaturados do ligante e interações π - π . A quantificação dos analitos foi determinada usando cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV-VIS (HPLC-UV-VIS). De acordo com as características e propriedades dos MOFs o material que mostrou maior afinidade sob condições otimizadas com a LP foi o MOF-Cu@GO com porcentagens de extração de 99,8 $\pm$ 2,6% e para o TN e BA o MOF-Zn@GO com porcentagens de extração de 96,7 $\pm$ 1,2% e 90,4 $\pm$ 1,4%, respectivamente. Foram empregados as MOF-Cu@GO e MOF-Zn@GO como sorvente para a pré-concentração dos PE e o método proposto apresentou limite de detecção de 25 ng·mL⁻¹ para LP, 45 ng·mL⁻¹ para TN e 50 ng·mL⁻¹ para BA, o intervalo linear foi de 0,1 a 50 μ g·mL⁻¹ dos PE ($r^2 = 0,9980$) e o desvio padrão (n = 5) menor que 2%. A exatidão foi medida através de estudo de recuperação em amostras de água e foram obtidas porcentagens de recuperação de 100,3 $\pm$ 1,1 %. Os materiais obtidos podem ser utilizados em até 3 ciclos com tempo de determinação de 30 min indicando boa estabilidade e reutilização das MOFs. Pode-se concluir que as MOF-Cu@GO e MOF-Zn@GO usadas na D μ SPE são sorventes rápidos e eficientes para a pré-concentração de poluentes emergentes de diferentes naturezas em amostras aquosas.

Palavras-chave: processo de adsorção; pré-concentração; redes metalorgânicas (MOFs); funcionalização

ABSTRACT

This work proposes the use of copper (Cu) and zinc (Zn) metal-organic frameworks (MOFs) functionalized with graphene oxide (MOF-Cu@GO and MOF-Zn@GO) as sorbents in the dispersive solid phase microextraction technique (D μ SPE) for the determination of emerging pollutants (PE) of different nature: Losartan potassium (LP), Triclosan (TN) and Bisphenol A (BA) in water samples. The syntheses of MOFs were carried out under solvothermal and reflux conditions, the porous materials with good stability obtained were characterized by XRD, XPS, FTIR, TGA, RAMAN, BET, SEM and Zeta potential. The influence of different parameters on the D μ SPE method was studied using 2⁵⁻¹ fractional factorial design and central composite design (CCD) for MOF-Cu@GO and univariate analysis for MOF-Zn@GO. The results indicated that the adsorption process was spontaneous and endothermic following the kinetics of the pseudo-second order model and the Freundlich isotherm. The maximum adsorption capacity of the sorbents was 415 mg·g⁻¹ for MOF-Cu@GO with LP and 300 mg·g⁻¹ and 275 mg·g⁻¹ for MOF-Zn@GO with TN and BA, respectively. The proposed adsorption mechanism of PE on MOF-M@GO (M = Cu or Zn) proceeded through electrostatic interaction, hydrogen bonds, unsaturated ligand sites and π - π interactions. Analyte quantification was determined using high-performance liquid chromatography with UV-VIS detection (HPLC-UV-VIS). According to the characteristics and properties of MOFs, the material that showed the greatest affinity under optimized conditions with LP was MOF-Cu@GO with extraction percentages of 99.8 $\pm$ 2.6% and for TN and BA, MOF-Zn@GO with extraction percentages of 96.7 $\pm$ 1.2% and 90.4 $\pm$ 1.4%, respectively. MOF-Cu@GO and MOF-Zn@GO were used as sorbents for the pre-concentration of PE and the proposed method presented a detection limit of 25 ng·mL⁻¹ for LP, 45 ng·mL⁻¹ for TN and 50 ng·mL⁻¹ for BA, the linear range was 0.1 to 50 μ g·mL⁻¹ of PE (r^2 = 0.9980) and the standard deviation (n = 5) was less than 2%. Accuracy was measured through recovery studies on water samples and recovery percentages of 100.3 $\pm$ 1.1% were obtained. The materials obtained can be used in up to 3 cycles with a determination time of 30 min, indicating good stability and reusability of the MOFs. It can be concluded that the MOF-Cu@GO and MOF-Zn@GO used in D μ SPE are fast and efficient sorbents for the pre-concentration of emerging pollutants of different natures in aqueous samples.

Keywords: adsorption process; pre-concentration; metal-organic frameworks (MOFs); functionalization

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Estrutura química da Losartana	17
Figura 2 –	Estrutura química do Triclosan	18
Figura 3 –	Estrutura química do Bisfenol A.	18
Figura 4 –	Representação da estrutura MOF	21
Figura 5 –	Representação da família IRMOF	22
Figura 6 –	Representação simplificada dos ligandos mais utilizados na síntese dos MOFs	23
Figura 7 –	Funcionalização das redes metalorgânicas	24
Figura 8 –	Microextração em fase sólida dispersiva (D μ SPE)	31
Figura 9 –	Difratograma de raios X de a) MOF-Cu@GO e b) MOF-Zn@GO	36
Figura 10 –	FTIR de a) MOF-Cu@GO e b) MOF-Zn@GO	37
Figura 11–	XPS of a) MOF-Cu@GO e (b) espectro do Cu	38
Figura 12 –	XPS of a) MOF-Zn@GO e (b) espectro do Zn	39
Figura 13 –	TGA de (a) MOF-Cu@GO e (b) MOF-Zn@GO	40
Figura 14 –	Espectro Ramam de a) MOF-Cu@GO e b) MOF-Zn@GO	41
Figura 15 –	Análise EDS de a) MOF-Cu, b) MOF-Cu@GO, c) MOF-Zn d) MOF-Zn@GO	44
Figura 16 –	Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a) MOF-Cu@GO e b) MOF-Zn@GO	45
Figura 17 –	Potencial Z de a) MOF-Cu b) MOF-Cu@GO, c) MOF-Zn e d) MOF-Zn@GO	46
Figura 18 –	Estudos de adsorção dos PE e os MOFs estudados (MOF-Cu, MOF-Cu@GO, MOF-Zn e MOF-Zn@GO)	47
Figura 19 –	Esquema de adsorção dos PE nos MOF-M@GO	53
Figura 20 –	Diagrama de pareto de variáveis independentes que afetam a adsorção de LP no MOF-Cu@GO	54
Figura 21 –	Efeitos de (a) pH e massa sorvente, (b) pH e volume de eluente e (c) volume de eluente e massa sorvente na porcentagem de extração de LP em MOF-Cu@GO	55
Figura 22 –	Cromatograma de LP em 5, 15 e 30 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	58
Figura 23 –	Reutilização do sorvente MOF-Cu@GO na D μ SPE de LP	59

Figura 24 –	Efeito da dosagem do adsorvente (a) e do pH (b) na adsorção de losartana, triclosan e bisfenol A por MOF-Zn@GO	60
Figura 25 –	Efeito da concentração inicial (a) e do volume do eluente (b) na adsorção de losartana, triclosan e bisfenol A por MOF-Zn@GO	60
Figura 26–	Cromatograma da LO (265 nm), TN e BA (220nm) na concentração de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	61
Figura 27 –	Reutilização do sorvente MOF-Zn@GO na D μ SPE dos PE estudados porcentagem de extração de LP em MOF-Cu@GO	62

LISTA DE TABELAS

Quadro 1 –	Classificação dos poluentes emergentes	16
Tabela 1 –	Condições cromatográficas na determinação dos PE	32
Tabela 2 –	Matriz CCD e % Extração de LP em MOF-Cu@GO	34
Quadro 2 –	Análise MEV de a) óxido de grafeno, b) MOF-Cu c) MOF-Cu@GO,42 d) MOF-Zn e e) MOF-Zn@GO	
Tabela 3 –	Parâmetros cinéticos de adsorção para LP no MOF-Cu@GO	48
Tabela 4 –	Parâmetros de Freundlich e Langmuir para a adsorção LP em MOF-49 Cu@GO	
Tabela 5 –	Parâmetros termodinâmicos de adsorção do LP no MOF-Cu@GO	50
Tabela 6 –	Parâmetros cinéticos de adsorção para TN e BA no MOF-Zn@GO	50
Tabela 7 –	Parâmetros de Freundlich e Langmuir para a adsorção LO, TN e BA em MOF-Zn@GO	51
Tabela 8 –	Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos PE no MOF- Zn@GO	51
Tabela 9–	Comparação de parâmetros de validação entre os métodos propostos na literatura e o proposto para determinação de LP em amostras de água	57
Tabela 10 –	Resultados analíticos e recuperações de determinação LP de58 amostras de água Parâmetros cinéticos de adsorção para LO,	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
DMF	N, N'-Dimetilformamida
DμSPE	Microextração em fase sólida dispersiva
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier
GO	Óxido de Grafeno
IRMOF	Rede metalorgânica isorecticular
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KBr	Brometo de potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF	Rede metalorgânica
PBUs	Unidades de construção primárias
TGA	Análise Termogravimétrica
ZIF	Estruturas de imidazolato zeolítico
PE	Poluente emergente
LP	Losartana Potássica
TN	Triclosan
BA	Bisfenol A

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTACAO TEÓRICA	15
2.1	Poluentes emergentes	15
2.1.1	Losartana potássica	17
2.1.2	Triclosan	17
2.1.3	Bisfenol A	18
2.2	Determinação analítica dos poluentes emergentes na água	19
2.3	Redes metalorgânicas	20
2.3.1	Estrutura, propriedades e funcionalização dos MOFs	20
2.3.2	Síntese dos MOFs	25
2.3.3	Aplicações dos MOFs	25
3	OBJETIVOS	28
3.1	Objetivo geral	28
3.2	Objetivos específicos	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	Materiais	29
4.2	Síntese dos MOF	29
4.2.1	Síntese MOF-Cu@GO	29
4.2.2	Síntese de MOF-Zn@GO	29
4.3	Caracterização dos MOFs	30
4.4	Microextração em fase sólida dispersiva (D μ SPE)	31
4.5	Condições cromatográficas	31
4.6	Estudos de equilíbrio de adsorção	34
4.7	Avaliação dos parâmetros de extração	34
4.8	Determinação dos parâmetros analíticos	34
4.9	Teste de reutilização	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Caracterização estrutural e morfológica	36
5.1.1	Difração de raios X	36
5.1.2	Espectroscopia FTIR	37
5.1.3	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X	38
5.1.4	Análise termogravimétrica	39
5.1.5	Espectroscopia Raman	41
5.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	42

5.1.7	Espectroscopia por energia dispersiva	44
5.1.8	Isotermas de adsorção	45
5.1.9	Potencial Zeta	46
5.2	Microextração em fase sólida dispersiva (D μ SPE)	47
5.3	Estudo cinético e de equilíbrio de adsorção dos PE	48
5.4	Estudo da D μ SPE de LP usando MOF-Cu@GO	53
5.4.1	Parâmetros Analíticos	56
5.5	Estudo da D μ SPE dos PE usando MOF-Zn@GO	59
5.5.1	Parâmetros Analíticos	61
6	PERSPECTIVAS	63
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
	REFERÊNCIAS	65
	APÊNDICE A - REFERÊNCIA DO ARTIGO PUBLICADO	78

1 INTRODUÇÃO

A economia do Brasil foi classificada pelo Fundo Monetário Internacional (FMI) como a nona economia mundial e primeira da América Latina. No território brasileiro são desenvolvidos os setores primário, secundário e terciário, sendo o último o mais forte do país. Atualmente, setores como o farmacêutico, automobilístico, eletrônico, energético, têxtil, agroindustrial entre outros, são destaques na produção do país, os quais geram um elevado grau de consumo. O Brasil é o maior consumidor de pesticidas do mundo, com uma extensa área cultivada e cerca de 500.000 toneladas de ingredientes ativos comercializados anualmente (Montagner et al., 2017; Farto et al., 2021). O aumento no consumo e uma porcentagem muito baixa do esgoto doméstico tratado adequadamente reflete na presença de inúmeras novas substâncias que tem efeitos adversos sobre a saúde humana e prejudicam a biodiversidade até alterar os ecossistemas aquáticos.

A deficiência no saneamento básico e a falta de níveis mais elevados de tratamento de esgoto no Brasil são problemas significativos na saúde pública e o meio ambiente. Embora ao longo dos anos o acesso a serviços de saneamento tenha melhorado, ainda há uma porcentagem da população que não tem acesso a redes de água tratada e esgoto principalmente em regiões mais pobres e em áreas rurais devido a que carecem de infraestrutura adequada para fornecer serviços básicos de saneamento, mesmo nas áreas onde existem sistemas de tratamento, muitas vezes não têm a capacidade ou a tecnologia adequada para realizar um tratamento completo. A falta de financiamento compromete a capacidade das empresas de saneamento e das administrações municipais de realizar melhorias substanciais que melhorem a qualidade da água potável e permitam enfrentar o desafio dos poluentes emergentes (Dos santos et al., 2024; Diniz et al., 2024).

Os poluentes emergentes (PE) são compostos originados por atividades antropogênicas ou de origem natural; livres no meio ambiente sem qualquer tipo de regulamentação e chegam ao curso das águas superficiais gerando riscos aos ecossistemas e causando efeitos na saúde humana devido a seu potencial de bioacumulação (Sellaoui et al., 2023). Os PE permanecem nas diferentes matrizes aquáticas por serem resistentes aos tratamentos de potabilização da água, por ter estruturas químicas que impedem sua degradação microbiológica e pelos subprodutos obtidos ao entrarem em contato com o meio ambiente (Rojas et al., 2020).

As análises de PE são difíceis de serem executadas devido as suas propriedades físico-químicas e baixas concentrações. Os métodos descritos na literatura para a determinação dos PE envolvem processos de extração, na maioria das vezes em fase sólida e derivatização do composto a analisar antes de ser detectado por técnicas como cromatografia gasosa (GC) e líquida (LC) acoplada à espectrometria de massa (MS) ou

cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Lee et al., 2015; Locatelli et al., 2011; Machado, 2015).

No entanto, devido à complexidade dos efeitos da matriz e aos baixos níveis de analitos em amostras reais, um processo de pré-tratamento de amostra eficiente deve ser conduzido para eliminar as interferências e concentrar os analitos antes da análise cromatográfica (Du et al., 2021)

Os recentes desenvolvimentos em D μ SPE têm sido direcionados pela síntese de sorventes seletivos, como por exemplo o grafeno, nanotubos de carbono, microesferas de sílica, polímeros, redes metalorgânicas (MOFs) entre outros (Ghorbani et al., 2020; Rocío-Bautista et al, 2019).

De acordo com os resultados reportados, MOFs mostraram ser materiais porosos promissores ao serem usadas para a pré-concentração de analitos, onde se destacam algumas de suas propriedades tais como um número elevado de sítios ativos, capacidade de adsorção alta, boa seletividade, grande área superficial, estabilidade na água, cristalinidade e permanente porosidade. Adicionalmente, a funcionalização deste tipo de compostos com outros materiais, potencializa as suas propriedades e minimiza as deficiências dos componentes obtendo um híbrido promissor para este tipo de aplicação pelas interações químicas que podem ser geradas entre as MOFs e os PE (Gordi et al., 2020; Moharramnejad et al., 2023)

O objetivo deste trabalho é obter uma rede metalorgânica de cobre e zinco funcionalizada com óxido de grafeno (MOF-Cu@GO, MOF-Zn@GO) e utilizá-la como sorvente na técnica de microextração em fase sólida dispersiva (D μ SPE), para a pré-concentração e determinação de poluentes emergentes de diferente natureza tais como losartana potássica, triclosan e bisfenol A presentes na água.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Poluentes emergentes

A contaminação da água é uma problemática mundial que requer acompanhamento constante e a implementação de estratégias que ajudem na melhora da sua qualidade. A ONU estima que a quantidade de água residual produzida anualmente é de cerca de 1.500 km³, seis vezes mais água do que existe em todos os rios do mundo (UN WWAP, 2003). Entre os contaminantes da água tem-se os poluentes emergentes os quais têm sido encontrados nas fontes hídricas devido a resistência aos diferentes tratamentos de potabilização da água (Singh e Ranjan, 2024).

A particular preocupação sobre os PE deriva do risco que eles causam ao ecossistema e na saúde humana, além de não estarem inclusos nos programas de monitoramento de rotina das estações de tratamento de águas e esgotos. PE são foco de estudo e candidatos a uma futura regulamentação a qual se baseia em estudos de ecotoxicidade, efeitos à saúde humana, potencial de bioacumulação, transporte e destino nos compartimentos ambientais, além da quantidade e da concentração no ambiente (Queiroz et al., 2012; Petrie et al., 2014; Alves et al., 2017)

Os efeitos gerados pelos PE são atribuídos à sua exposição crônica que ocorre em concentrações extremamente baixas, principalmente em matrizes aquáticas, o que torna ainda mais complexa a análise de avaliação de risco para a vida aquática ou a saúde humana. Este tipo de poluente se encontra dividido em diferentes grupos apresentados no Quadro 1 os quais são: fármacos, produtos de uso pessoal, hormônios, plastificantes, pesticidas, surfactantes, antisséptico, retardantes de chama, aditivos, além desses, alguns nanomateriais como líquidos iônicos, microplásticos, microrganismos e toxinas de algas (Tyagi et al., 2024).

Quadro 1: Classificação dos poluentes emergentes

Classe de substâncias	Exemplos
Fármacos	
Antibióticos	Trimetoprim, eritromicina, lincomicina, sulfametazona
Analgésicos e drogas antiinflamatórias	Codeína, ibuprofeno, acetaminofeno, diclofenaco
Drogas psiquiátricas	Diazepam
Reguladores lipídicos	Bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico,
Beta-Bloqueadores	Metoprolol, propranolol, timolol
Contrastes (raio X)	Iopromide, Iopamidol, diatrizoate
Esteróis e hormônios (contraceptivos)	Estradiol, estrona, estriol, dietilestilbestrol
Produtos de uso pessoal	
Fragrâncias	nitropolicíclicos e macrocíclicos
Agentes de protetor solar	Benzofenona, cânfora metilbenzilideno
Repelentes	N,N-dietiltoluamida
Cosméticos	Parabenos
Antissépticos	Triclosan, clorofeno
Surfactantes	Alquilfenol etoxilados, alquilfenóis (nonilfenol e octilfenol), alquilfenol carboxilados
Retardantes de chama	difenil éteres polibromados PBDEs, PFAS: compostos perfluoroalquilados, tetrabromo bisfenol A, Tris(2-cloroetil)fosfato
Agentes e aditivos industriais	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos
Aditivos de gasolina	dialquileteres, metil-t-butil éter (MTBE)
Fabricação de plásticos e polímeros	Ftalatos, Estireno, Bisfenol A

Fonte: <https://raizcon.com/poluentes-emergentes/> Acesso em: 10 Mar. 2024.

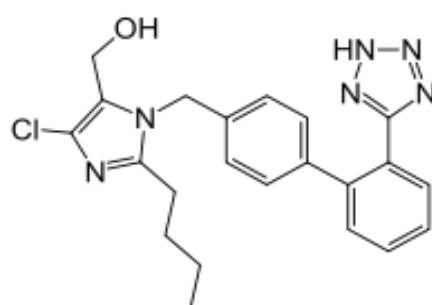
Os tratamentos convencionais empregados na potabilização da água não são suficientes para remover este tipo de poluentes, os mais utilizados são processos de troca de fase, tais como adsorção em diferentes matrizes sólidas; separação por membrana, seguida de processos biológicos e oxidativos avançados. Também se destacam os tratamentos que utilizam adsorventes por apresentar eficiências de remoção que podem chegar a 98%. Entretanto, o maior problema dos PE é sua introdução contínua e permanência no meio ambiente, sendo as águas residuais urbanas não tratadas a fonte principal deste tipo de contaminantes (Sajid, 2017; Julius et al. 2023).

Embora exista uma grande variedade de PE, este trabalho tem como foco um fármaco (losartana potássica), um agente antimicrobiano (triclosan) e um plastificante (bisfenol A) escolhidos pelos grupos funcionais dispostos na sua estrutura química, os quais serão mencionados mais detalhadamente no próximo ponto.

2.1.1 Losartana potássica

A losartana potássica (LP), Figura 1, é um fármaco da classe dos antagonistas do receptor de angiotensina II (tipo AT1) utilizado para o tratamento da hipertensão. Tem como ação a redução da pressão arterial pela diminuição da resistência periférica total e retorno venoso cardíaco. Apresenta baixa permeabilidade, sendo o processo de permeação do fármaco pela membrana intestinal a etapa limitante na absorção do fármaco (Bonfilio et al., 2009; Gurupadayya et al., 2015).

Figura 1: Estrutura química da Losartana potássica

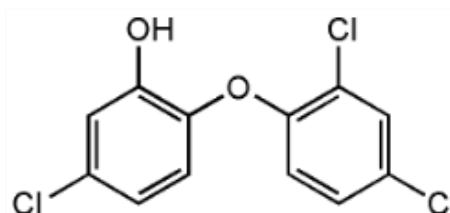


Fonte: A Autora (2024, Chem 3D 15.1)

A losartana potássica é um fármaco com aparência de um pó branco cristalino, facilmente solúvel em água. É o principal representante da família dos medicamentos anti-hipertensivos mais consumidos no Brasil, mostrando um crescimento de 54% em comparação ao ano passado, porém se cataloga entre as dez classes de medicamentos mais encontradas no ambiente aquático (Barros et al., 2023).

2.1.2 Triclosan

O triclosan (TN), Figura 2, é um composto orgânico antimicrobiano de amplo espectro que atua como desinfetante, conservante ou antisséptico. É usado desde 1968 em produtos de consumo pessoal, como pasta de dente, sabonetes, desodorantes, enxaguatórios bucais e cosméticos. Em condições normais, é um sólido incolor com um leve odor de fenol. O TN não é biodegradado ou eliminado completamente em estações de tratamento de esgoto (ETEs), o que faz com que seja classificado como um poluente orgânico emergente (Moazeni et al., 2023).

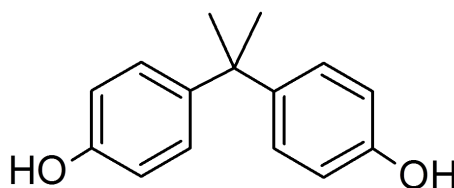
Figura 2: Estrutura química do Triclosan

Fonte: A autora (2024, Chem 3D 15.1)

O TN sofre bioacumulação em tecidos adiposos e vem sendo encontrado em amostras de sangue e urina. Ademais é um disruptor endócrino o qual gera efeitos altamente tóxicos em espécies aquáticas alterando o ecossistema (Stackelberg et al., 2007). Pelas suas propriedades o TN é degradado em ambientes aquáticos pela exposição à radiação solar (fotodegradação) e em presença do cloro livre pode gerar compostos fenólicos potencialmente carcinogênicos e compostos orgânicos clorados ainda mais persistentes no ambiente (Jabłońska-Trypuć, 2023).

2.1.3 Bisfenol A

O bisfenol A (BA), Figura 3, é um monômero amplamente utilizado na indústria de polímeros, epóxi e policarbonato para a fabricação de plásticos e outros utensílios de uso diário, é obtido pela condensação de duas moléculas de fenol com uma molécula de acetona na presença de ácido clorídrico (Vandenberg et al., 2009).

Figura 3: Estrutura química do Bisfenol A

Fonte: A autora (2024, Chem 3D 15.1)

As resinas epóxi-fenólicas são utilizadas em revestimentos e forros de embalagens de alimentos enlatados e bebidas. Os materiais que permanecem em contato com os alimentos são uma fonte importante de contaminação, portanto, seu uso deve ser avaliado e regulamentado. Por esta razão, o BA é um composto autorizado e regulamentado pela União Europeia (UE) 10/2011 (Comissão de 14 de janeiro de 2011). É uma substância incluída na lista de PE, pois possui propriedades tóxicas que afetam a saúde humana por atuar como desregulador endócrino causando alguns tipos de câncer. Os alimentos, em particular, os

enlatados são a fonte mais importante de exposição e que conseqüentemente, promovem um aumento na concentração deste composto na água (Da Silva et al., 2023).

2.2 Determinação analítica dos poluentes emergentes na água

Os avanços nas pesquisas relacionadas aos PE se relacionam ao avanço tecnológico da instrumentação analítica. Muitos contaminantes e seus metabólitos estão presentes no ambiente em concentrações na ordem de $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ e requerem métodos analíticos com limites de detecção muito baixos (Stefanakis e Becker, 2016). As ferramentas analíticas ao longo do tempo se tornaram cada vez mais sensíveis e seletivas, características imprescindíveis para possibilitar a detecção de compostos a níveis traços em matrizes complexas como são as amostras ambientais. Nestas amostras, as impurezas e interferentes têm concentrações possivelmente mais altas que as dos próprios PE dificultando a detecção dos mesmos (Arman et al., 2021).

O aprimoramento analítico permitiu tanto a determinação de novos poluentes, quanto de contaminantes que provavelmente já estavam presentes no ambiente, mas os métodos analíticos não tinham sensibilidade suficiente para determiná-los. A preparação de amostra é uma etapa crítica que envolve a extração dos analitos de interesse da matriz original, transferindo-a para um ambiente químico que geralmente é o solvente mais apropriado para sua determinação pela técnica a ser empregada (Pozo et al., 2018). As técnicas mais comuns são a cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida de alta resolução (HPLC). Esta etapa pode envolver outras ações tais como purificação do extrato (“clean-up”) visando a eliminação de interferentes; a préconcentração dos analitos; gradiente de eluição, entre outras (Richardson e Kimura, 2020).

A microextração dispersiva em fase sólida (D μ SPE), é uma técnica simples, rápida e eficiente de preparação de amostras, amplamente utilizada em laboratórios analíticos para a detecção de resíduos de pesticidas, contaminantes ambientais, drogas e outros compostos em baixas concentrações, a qual reduz o volume de solventes orgânicos e a capacidade de tratar grandes volumes de amostra. Dugheri et al. (2020), descreveram que utilizaram esta técnica para aumentar a superfície de contato entre a fase extratora (sólida ou líquida) e o analito gerando uma dispersão. Chisvert et al. (2019), relataram que a D μ SPE permite a extração de traços de analitos como drogas, toxinas, íons metálicos, compostos aromáticos policíclicos, pesticidas de matrizes complexas, aumentando a sensibilidade e seletividade em medidas analíticas, e adicionalmente requer volumes de amostra menores em comparação com os tradicionais métodos de extração, como extração em fase sólida (SPE), tornando-o adequado para aplicações onde o volume da amostra é limitado ou de elevado custo. Tokalioğlu et al.(2024) descreveram que a cinética de extração é mais rápida, permitindo preparo e análise de amostras em menos tempo, poucos volumes de solvente e não requer

equipamentos adicionais, o que reduz o impacto ambiental e o custo associado à eliminação de resíduos e minimiza a necessidade de tratamentos de efluentes. Além disso, os extratos obtidos por meio de D μ SPE são compatíveis com diversas técnicas analíticas, como cromatografia gasosa, cromatografia líquida e espectrometria de massa.

O desempenho da extração é determinado pelas propriedades do material sorvente utilizado na técnica de pré-concentração; a escolha de materiais sorventes apropriados pode oferecer seletividade para um tipo de analito ou classe de compostos, aumentando a especificidade do método. Diferentes materiais têm sido usados como sorventes na extração e pré-concentração de poluentes emergentes, como óxidos metálicos e não metálicos, nanomateriais à base de carbono, materiais poliméricos e estruturas metalorgânicas (MOFs). O uso de MOFs como sorventes na D μ SPE representa uma abordagem promissora para extração eficiente de analitos em matrizes complexas, com potenciais aplicações em análises ambientais.

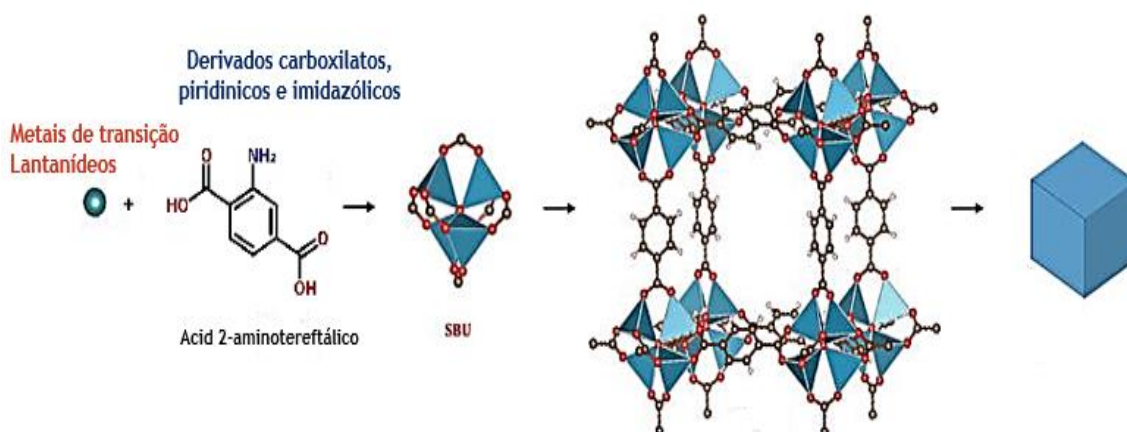
2.3 Redes metalorgânicas

2.3.1 Estrutura, propriedades e funcionalização dos MOFs

As redes metalorgânicas (MOFs) são materiais cristalinos que apresentam uma rede tridimensional ordenada, formada pela combinação adequada de íons metálicos ou aglomerados com ligantes orgânicos por meio de ligações de coordenação. As MOFs surgiram como um material atraente devido às propriedades físico-químicas tais como grande áreas superficiais, resistência química, cristalinidade, porosidade permanente, estruturas diversificadas, capacidade de adsorção, baixa densidade, flexibilidade estrutural, seletividade e propriedades catalíticas. (Furukawa et al., 2015; Li et al., 2016; Zhang et al., 2021).

De acordo com a IUPAC, uma MOF é definida como "polímero de coordenação (ou, alternativamente, rede de coordenação) com uma estrutura aberta contendo vazios potenciais". Este tipo de material é construído através das ligações de coordenação entre estruturas orgânicas bi/multidentadas e os íons/clusters de metal que geram estruturas organizadas em uma, duas e três dimensões (Batten et al., 2013), conforme mostra a Figura 4.

Figura 4. Representação simplificada da estrutura MOFs.

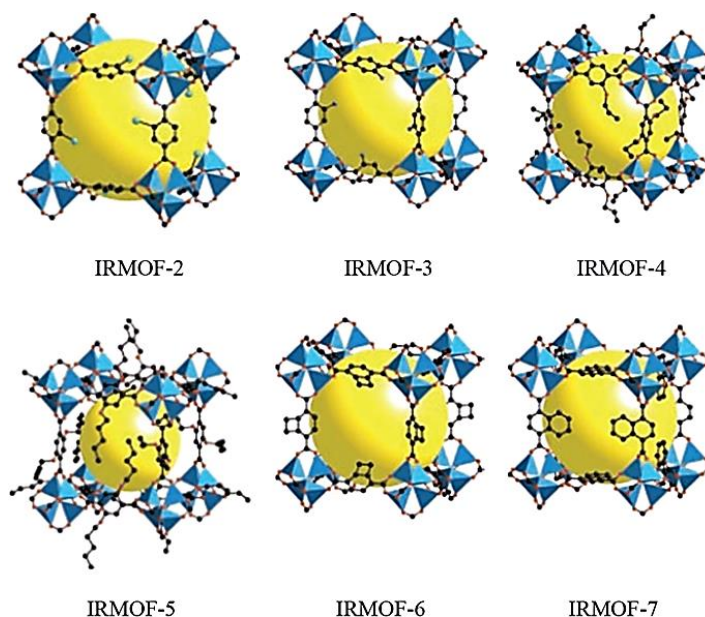


Fonte: Carrasco (2018)

Os metais precursores para a síntese de redes metal-orgânicas têm sido, em sua maioria, metais de transição, terras raras ou lantanídeos. A característica mais importante do uso e escolha do metal é o número de coordenação e sua afinidade aos grupos funcionais dos ligantes orgânicos para ter controle e estabilidade estrutural. Os metais de transição fornecem estruturas com orientações geométricas (octaédricos planos, tetraédricos e quadrados) que variam com seus números de coordenação determinados pela configuração eletrônica de seus orbitais d, como por exemplo, os cátions divalentes Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ru^{2+} , Zn^{2+} , Zr^{2+} e os trivalentes, Al^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} . No entanto, os metais lantanídeos oferecem cátions trivalentes, com números de coordenação flexíveis que favorecem a formação de redes isoestruturais (Stock e Biswas. 2012; Qu et al., 2018; Olajire, 2018).

O zinco tem sido amplamente utilizado na síntese de MOFs, principalmente, por gerar as estruturas com as maiores áreas superficiais conhecidas até o momento (Figura 5) (Yaghi et al, 2013). Ao mesmo tempo o cobre, é uns dos metais mais destacados na formação de redes metal-orgânicas como por exemplo a HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*). Dando como resultado MOFs com alta cristalinidade, seletividade, porosidade e alta capacidade de adsorção (Eddaoudi et al., 2002; Tranchemontagne et al., 2008).

Figura 5. Representação da família MOF do Zinco.

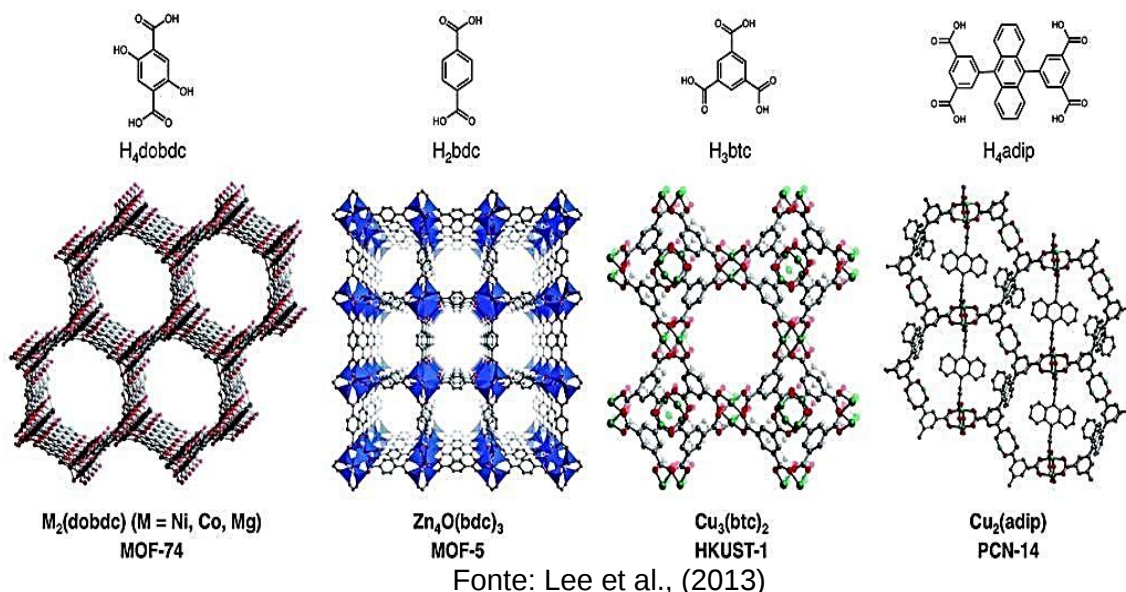


Fonte: An et al., (2019)

O cobre apresenta uma variedade de números e modos de coordenação (linear, triangular, quadrado, trígono bipiramidal, pirâmide quadrada e octaédrica) que junto a deformação do orbital d pode gerar diferentes interações que superam o impedimento estérico em complexos e produzem diferentes estruturas cristalinas com propriedades destacáveis (Hashemzadeh et al., 2021). Por outro lado, o zinco com seu único estado de oxidação e orbital total, dá aos cristais a ausência de cor e atividade espectroscópica na presença de bases azoaromáticas (Rani et al., 2020).

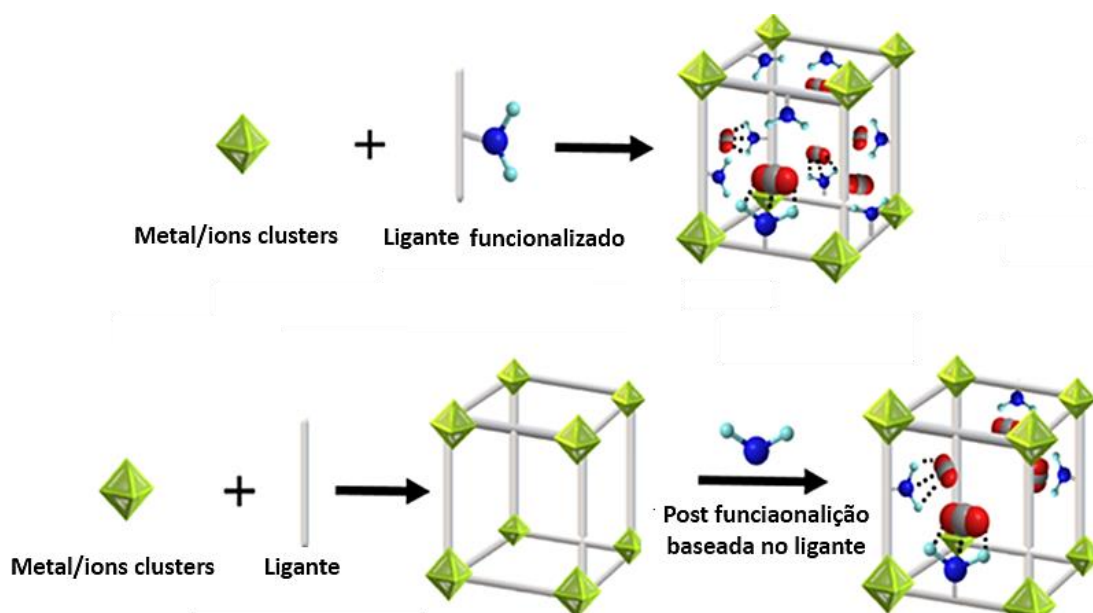
Os cátions metálicos em uma rede metalorgânica desempenham um papel de nó ou vértice em muitas das estruturas, normalmente coordenado a uma molécula de solvente criando sítios livres de coordenação, ou seja, espaços de coordenação não saturados os quais podem ser ocupados por moléculas hospedeiras. O metal e esses sítios de acidez de Lewis dão à estrutura áreas de carga positiva parcial (δ^+), contribuindo para o aumento da capacidade de adsorção e seletividade na captura de diferentes compostos (Zhang et al., 2018). Os ligantes (Figura 6) presentes na estrutura apresentam um papel crucial não só para controlar a distância do polímero de coordenação na síntese das estruturas, mas também para regular o tamanho das cavidades ou vazios e definir o caráter químico da estrutura (Zhang et al., 2020).

Figura 6. Representação simplificada dos ligantes mais utilizados na síntese dos MOFs



Os ligantes orgânicos são derivados carboxilatos (O-doadores) e nitrogenados (N-doadores), tais como derivados piridínicos e imidazólicos. Os grupos carboxilatos têm sido os mais utilizados na síntese de redes metalorgânicas com estruturas estáveis e de alta porosidade. Os compostos policarboxílicos estão sendo usados para aumentar a capacidade de interação ou coordenação entre os componentes da rede de forma não covalente ou coordenada. O uso de heterocíclicos de nitrogênio em conjunto com carboxilatos são os mais utilizados na síntese de MOFs devido a estabilidade que aportam ao material (Pearson, 1963; Yaghi et al, 1999).

MOFs são funcionalizadas com outros tipos de materiais tais como óxidos, nanopartículas metálicas, enzimas, filmes, nanotubos de carbono, quantum dots, polímeros, entre outros. A funcionalização ocorre através de várias rotas com o objetivo de combinar as potencialidades e minimizar as deficiências dos componentes tais como hidroestabilidade, estabilidade mecânica e química, atividade catalítica e biodegradabilidade (Pandey et al., 2020). No processo de funcionalização do MOF (Figura 7), vários grupos funcionais podem ser incorporados nos seus poros, dando origem a locais mais ativos para processos de captura, armazenamento, adsorção, remoção e troca iônica, gerando novos materiais com aplicações versáteis

Figura 7. Funcionalização das redes metalorgânicas

Fonte: Pettinari e Tombesi (2020)

Os materiais funcionalizados são sintetizados através de processos químicos em meio aquoso. A síntese pode ocorrer por meio de interações eletrostática, ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals com grupos funcionais polares ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) ou doadores de prótons os quais aumentam a capacidade de adsorção de moléculas vizinhas. Neste processo são empregados ligantes orgânicos com grupos funcionais nucleofílicos, como carboxilatos, tióis, fosfatos e imidazolatos para facilitar a funcionalização *in situ* na síntese ou *pós-síntese* do MOF. Na funcionalização *pós-síntese* o composto utilizado serve como uma plataforma para reações químicas subsequentes alterando os grupos funcionais terminais do ligante orgânico, o qual modifica a superfície do material devido às interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e forças de dispersão (Rojas et al., 2019, Liang et al., 2022). A combinação de MOFs com óxido de grafeno (GO) oferece uma abordagem sinérgica que destaca as propriedades desejáveis de ambos os materiais, melhorando suas propriedades de sorção. O GO é produzido pela oxidação de flocos de grafite, com diversos grupos funcionais oxigenados em sua superfície, é um material versátil composto por uma única camada de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal que oferece excelente resistência mecânica, condutividade elétrica, altas áreas superficiais específicas e capacidade de funcionalização superficial, tornando-o compatível com diferentes métodos de síntese. GO apresenta propriedades hidrofóbicas devido à sua estrutura basal sp^2 hibridizada gerando possíveis interações com poluentes orgânicos, o que facilita a adsorção dessas moléculas em soluções aquosas (Eltaweil et al., 2023).

2.3.2 Síntese dos MOFs

Os MOFs podem ser obtidos utilizando diferentes procedimentos sintéticos, desde as mais clássicas rotas de cristalização até as mais inovadoras metodologias que incluem síntese eletroquímica, mecanoquímica, sonoquímica e assistida por radiação micro-ondas (Amenaghawon et al., 2023).

No entanto, as abordagens solvotérmica e hidrotérmica são as mais utilizadas devido aos altos rendimentos de reação e à qualidade dos cristais obtidos; nesta síntese, em um recipiente fechado, o ligante orgânico reage com o sal metálico em meio de um solvente submetido a temperaturas e pressões elevadas maiores aos 100° C. Os recipientes podem ser frascos de vidro ou mesmo reatores de digestão ácida. Os processos de aquecimento e resfriamento podem ser modulados, às vezes exigindo um rápido resfriamento da reação. Esta metodologia permite modificar e controlar algumas propriedades dos MOFs como a presença de defeitos na rede cristalina resultante, tamanho de poro e tamanho de partícula, além de serem estáveis sob condições hidro/solvotérmicas (Anup et al., 2024).

Na maioria dos casos, uma vez obtido a MOF, as moléculas do solvente permanecem como hospedeiras nos poros do cristal, por este motivo, é necessário um processo de ativação subsequente, que geralmente consiste em:

- (a) lavar o MOF com um solvente compatível para garantir a eliminação dos produtos de partida que foram adicionados em excesso;
- (b) trocar o solvente usado na síntese por outro mais volátil e;
- (c) realizar ativação térmica ou a vácuo para remover o solvente de troca (de maior volatilidade) dos poros do MOFs (Saeed et al, 2022).

2.3.3 Aplicações das MOFs

A aplicação das MOFs está relacionada a seu emprego em algum tipo de interação hospedeiro-convidado sendo utilizadas para a liberação de fármacos e biomoléculas; no armazenamento e detecção de gases (H_2 , CO_2 , CH_4), solventes, DNA, compostos orgânicos voláteis; na fotocatalise, catálise heterogênea; na produção de energia térmica, fotovoltaica, na área de ótica, luminescência, fenômenos fotocromáticos e termocromáticos, bioimagem e biorreatores;

Na parte eletrônica como semicondutores, películas condutoras e materiais Low-k; no transporte molecular como micromotores ou motores moleculares, remoção e separação de metais, solventes e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, sensoriamento, cromatografia (Sağlam et al., 2023; Wiśniewska et al., 2023; Meng et al., 2023; Lin et al., 2023; Xu et al., 2023; Mohan et al 2023; Shaikhutdinov et al., 2023)

As aplicações na adsorção de gases, envolvem as propriedades físico-químicas da superfície e sua interação com diferentes tipos de gases de alto interesse industrial e/ou impacto ambiental. No armazenamento e separação (para purificação) de gases tais como CO₂, NO₂ e SO₂. As MOFs também podem ser utilizados para a remoção de gases tóxicos, sendo os mais comuns NO_x, SO_x, CO, NH₃ e H₂S (Lee et al., 2023). As aplicações das MOFs em catálise dependem dos sítios quimicamente ativos da estrutura, tais como: espaços de coordenação livres do cátion metálico, que são úteis para a seletividade; e sítios funcionais dos grupos orgânicos, onde um grupo da superfície atua como catalisador, além das vacâncias de coordenação geradas com a remoção das moléculas do solvente dos poros da estrutura (Ahmed et al., 2023).

Em tecnologias de dispositivos tem se concentrado no controle do crescimento do cristal, na funcionalização de superfícies e no uso das propriedades de magnetismo, luminescência e produção de energia que são aplicadas em sensores, na captura de moléculas, no transporte de moléculas, como semicondutores, supercondutores, na linha óptica e na formação de baterias (Yi et al., 2023).

As aplicações biológicas concentrou-se na síntese de BioMOFs, compostos com estruturas cujos ligantes são biomoléculas com propriedades como quiralidade, atividade de reconhecimento molecular e funções de catálise biomolecular. Suas aplicações específicas são separação quiral, catálise biomimética, materiais de proteção bioambiental, motores biológicos, sensores eletroquímicos e liberação de drogas. Neste tipo de aplicação se destacam os MOFs: MIL53, MIL101, ZIF8, entre outras (Elmehrath et al., 2023; Zeyni e al., 2023; Lin et al., 2023; Salahshoori, et al., 2023).

O uso de estruturas metálicas orgânicas (MOFs) como sorventes na D μ SPE representa uma abordagem promissora para extração eficiente e seletiva de analitos de matrizes complexas, com potenciais aplicações em análises ambientais. Sheykhan et al. (2023) sintetizaram nanotubos de carbono/MOFs magnético para a determinação de fungicidas triazólicos em águas residuais e amostras de solo utilizando D μ SPE. Os parâmetros de desempenho da extração foram otimizados, indicando que este método é eficiente e rápido para determinar fungicidas triazólicos em águas residuárias agrícolas e amostras de solo. Rezaei et al., (2023) estudaram a extração de quatro aflatoxinas em amostras de água e arroz por D μ SPE com compósito magnético bimetálico MOF como sorvente de extração para a detecção por HPLC, as recuperações do método ficaram na faixa de 92,0–97,8% respectivamente, indicando que o método pode ser apontado como um procedimento de química verde para a pré-concentração de aflatoxinas

Rocío-Bautista e colaboradores (2018), empregaram a técnica D μ SPE na determinação de seis poluentes de diferentes naturezas em amostras aquosas. Foram

utilizadas 5 redes metal-orgânicas como sorvente onde se avaliou as propriedades como tamanho e largura de abertura dos poros. A presença de sítios de metal insaturado e a natureza do metal têm uma grande influência na eficiência da técnica. O método D μ SPE foi adequadamente otimizado com a rede MIL-53(Al), que demonstrou ser a MOF de maior sucesso como sorvente devido à sua versatilidade e flexibilidade.

Ghaemi e Amiri (2020) fizeram um híbrido de celulose e MOFs e aplicaram a D μ SPE combinado com cromatografia líquida de alta eficiência com detecção na região ultravioleta (HPLC-UV-VIS) para a determinação de quatro clorofenóis em amostras reais de água (minerais, rios e águas residuais). O método apresentou recuperações de 95,8 a 99,5% e precisão satisfatórias (RSD <6,8%).

Han et al., (2021) sintetizaram estruturas metal-orgânicas multivariadas estáveis (UiO-66-NH₂/TCPPx) pelo método “one-pot in situ”. As MOFs foram usadas como sorventes na D μ SPE para extração de traços de BPs de amostras ambientais e as recuperações obtidas de bisfenol F (BPF), bisfenol A (BPA), bisfenol B (BPB) e bisfenol AF (BPAF) foram entre 80 e 100% destacando o uso do UiO-66-NH₂/TCPP1.0 como sorvente potencial na técnica D μ SPE para o enriquecimento de traços de BPs nas amostras ambientais.

Abad et al. (2024) sintetizaram um novo sorvente baseado no crescimento de Co-MOF em Fe-MOF magnetizado usando nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ e avaliaram sua aplicação como sorvente em D μ SPE de medicamentos benzodiazepínicos em urina humana e água, o método apresentou alto fator de pré-concentração de 654,3 e 719,1 para determinação de diazepam e lorazepam, indicando a eficiência do sorvente em diferentes matrizes.

Nouriasl e Ghiasvand (2023) sintetizaram um novo material híbrido Cu-MOF/COF aplicado como sorvente para microextração em fase sólida headspace (HS-SPME) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) no solo. Os resultados indicaram que a alta eficiência de extração se deve às importantes vantagens associadas às fibras revestidas com Cu-MOF/COF, ou seja, a funcionalização do material devido à alta porosidade, grande área superficial e notável estabilidade térmica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a aplicação dos MOF-Cu@GO e MOF-Zn@GO como sorvente na técnica de microextração em fase sólida dispersiva (D μ SPE) para determinação de poluentes emergentes presentes na água utilizando HPLC-UV-VIS.

2.2 Objetivos específicos

Sintetizar MOF-Cu@GO e MOF-Zn@GO por técnica solvotermal e refluxo e caracterizar por Difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), espectroscopia Raman, análise da superfície pelo método BET e potencial Zeta.

Avaliar a capacidade de adsorção e dessorção dos MOFs obtidos em soluções contendo os poluentes emergentes Losartana potássica, Triclosan e Bisfenol A empregando a D μ SPE.

Estudar os modelos cinéticos, termodinâmicos e as isotermas de adsorção os poluentes emergentes nos MOFs estudados.

Estudar a influência do pH, massa do sorvente, volume de eluente e tempo de dessorção na técnica D μ SPE e estabelecer a melhor condição para a determinação dos poluentes emergentes empregando um planejamento de experimentos e análise univariada considerando os princípios da química verde. Estabelecer as condições cromatográficas para realizar a separação e detecção dos poluentes emergentes (losartana potássica, triclosan e bisfenol A) presentes na água e fazer a determinação dos parâmetros analíticos para o método utilizando HPLC-UV-VIS.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As sínteses foram realizadas usando reagentes com alto grau de pureza adquiridos comercialmente sem purificação prévia; as soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade específica de 18,2 MΩ de um sistema de purificação Milli-Q, da marca Millipore. O óxido de grafeno foi obtido e caracterizado pelo grupo de pesquisa do laboratório de estruturas químicas da Universidade Nacional da Colômbia, sede Medellín.

4.2 Síntese dos MOF

4.2.1 Síntese MOF-Cu@GO

A estrutura metal-orgânica à base de Cu (II) funcionalizada com óxido de grafeno, MOF-Cu@GO, foi obtida pelo método solvotérmico seguindo o protocolo reportado por Domán et al. (2020). Foram preparadas duas soluções: uma com 0,5 g de nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 15 mL de água (H_2O); e a outra, uma solução do ligante onde foram dissolvidos 1,35 g de ácido 2-aminotereftálico em 15 mL de DMF ao qual foram adicionados 0,07 g de óxido de grafeno (GO). O GO foi preparado pelo método de Hummer por oxidação do grafite através da adição de permanganato de potássio (Akhavan et al., 2014). As soluções foram misturadas e agitadas durante 30 min. A mistura foi transferida para uma autoclave de aço e aquecida a 120°C por 24 h. Após resfriamento até a temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), o produto foi coletado por filtração a vácuo, lavado com metanol (3 vezes com 10 mL) e DMF (3 vezes com 10 mL) e finalmente seco a 60°C durante 4 h. Para uso comparativo, o MOF-Cu foi preparado usando as mesmas condições de síntese do MOF-Cu@GO sem a adição de GO.

4.2.2 Síntese de MOF-Zn@GO

Para a síntese do MOF-Zn@GO, 3,05 g de ácido 2-aminotereftálico foram dissolvidos em 40 mL de DMF, enquanto 0,070 g de GO foram dissolvidos em 20 mL de DMF e adicionados à solução anterior. A mistura foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL equipado com agitação magnética e refluxo a 90°C. Posteriormente, 1,0 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 40 mL de DMF e adicionado ao balão. Após refluxo durante 4 h, o produto foi coletado por filtração a vácuo, lavado com 30 mL de DMF e 30 mL de água e finalmente seco a 80 °C durante 4 h. Para uso comparativo, o MOF-Zn foi preparado usando as mesmas condições de síntese do MOF-Zn@GO sem a adição de GO.

4.3 Caracterização dos MOFs

As MOFs obtidas foram caracterizadas por diferentes técnicas com o objetivo de determinar a estrutura e morfologia dos materiais obtidos. Os padrões de difração de raios X (XRD) de amostras sólidas em pó foram coletados por um difratômetro Malvern-PANalytical usando radiação $\text{CuK}\alpha$ à temperatura ambiente, na faixa angular 2θ : 5–90 °. Esta análise foi realizada na Universidade de Antioquia e os difratogramas obtidos foram comparados com os difratogramas encontrados na literatura.

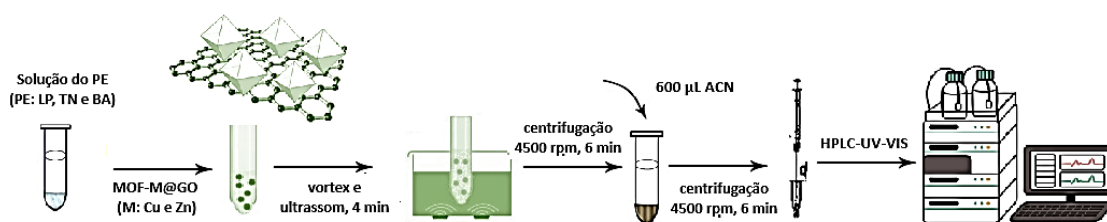
As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram feitas na Universidade de Antioquia usando um espectrômetro Bruker FTIR modelo IFS 66, no intervalo de número de onda de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , usando uma técnica de KBr. A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada a partir dos perfis das curvas de TGA realizadas em atmosfera de nitrogênio usando um TA Instrument Shimadzu (modelo TGA-60) entre 25-800 °C na taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e 5 °C min^{-1} . A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi realizada em um SPECS - PHOIBOS 150 1D-DLD, com raios X monocromáticos Al-K α (1486,7 eV, 13 kV, 100 W). Para analisar a qualidade do GO e MOF-M@GO foi utilizado um espectrômetro Raman (Perkin Elmer) na faixa de comprimento de onda de 2000-100 cm^{-1} . As análises foram feitas na Universidade Nacional de Colômbia, sede Medellín.

A morfologia das MOFs foi estudada usando um sistema de microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca JEOL (modelo JSM 5910LV) operado a 15 kV equipado com um sistema Bruker EDX para análise elementar. As amostras foram mantidas em dessecador por 1 dia, fixadas sobre um suporte de alumínio com superfície coberta por uma camada de carbono metalizado com uma camada de ouro, a fim de reduzir os efeitos da carga, resultando em uma espessura entre 10 e 20 nm. As áreas superficiais foram analisadas através da isoterma de adsorção de N_2 utilizando equipamento ASAP 2020 PLUS -3030. O pré-tratamento da amostra foi realizado a 180 °C durante 240 min sob condições de alto vácuo para desgaseificação. A isoterma foi realizada no intervalo de pressão 0,1-0,998 P/P_0 , adsorção e dessorção (mínimo de 50 pontos). O potencial Zeta para cada material foi determinado empregando um analisador de tamanho de partícula Zetasizer 2680 - ZS90 (Malvern Panalytical Ltd), com soluções de 1% m/v preparadas em diferentes pH (3,0; 4,5; 6,0; 7,5 e 9,0). As soluções foram sonicadas por 5 min e as medições foram realizadas em triplicata com 20 leituras para cada réplica a 25°C. As análises foram feitas na Universidade Nacional de Colômbia, sede Medellín.

4.4 Microextração em fase sólida dispersiva (D μ SPE)

10 mg do MOF, previamente condicionado com 1 mL de acetonitrila (ACN) e H₂O, foram adicionados a 10 mL de solução contendo o PE em concentrações de 1 mg·L⁻¹, após 4 min de extração assistida por ultrassom, as soluções de trabalho foram agitadas por 1 minuto no vortex, seguido de centrifugação a 4.500 rpm por 6 min. A fase aquosa sobrenadante foi removida com auxílio de uma pipeta Pasteur. Para eluir os PE dos MOFs, o material foi tratado por ultrassom três vezes com 200 μ L de ACN e o líquido foi coletado após centrifugação a 4500 rpm por 6 min. As frações foram filtradas com uma membrana de PTFE (0,22 μ m) e injetadas no sistema HPLC para posterior análise, conforme demonstrado na Figura 8.

Figura 8. Microextração em fase sólida dispersiva (D μ SPE)



Fonte: A autora (2023)

4.5 Condições cromatográficas

A determinação dos PE estudados neste trabalho foi realizada primeiramente por meio de HPLC marca Agilent Technologies, modelo 1200 series, de injeção manual, detector UV-Vis. A coluna cromatográfica utilizada foi uma Eclipse XDB C18 com tamanho 150 $\times$ 4,6 mm e tamanho de partícula de 5 μ m. As curvas de calibração foram construídas com a área do pico cromatográfico versus a concentração do PE, usando padrões em ACN. As condições cromatográficas estabelecidas para cada analito se encontram registradas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições cromatográficas na determinação dos PE.

<i>Parâmetros</i>	<i>Condições</i>	<i>Condições</i>
Analitos	Bisfenol A	Losartana
	Triclosan	potássica
Detecção UV, (nm)	220	254
Fluxo mL·min ⁻¹	1,5	1
Modo de eluição	Isocrático	Isocrático
Fase móvel	Acetonitrila/ Água	Acetonitrila/ H3PO4
		1%
	60:40	40: 60
Tempo de corrida	8 min	6 min
Unidades de concentração	µg·mL ⁻¹	µg·mL ⁻¹
Volume injetado µL	20	20
Temperatura	25 ± 2° C	25 ± 2° C

Fonte: A autora (2022)

4.6 Estudos de equilíbrio de adsorção

Os experimentos de termodinâmica, cinética e isoterma de adsorção foram realizados usando os MOF-Cu@GO e MOF-Zn@GO, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) foram calculadas para estudar a termodinâmica em diferentes temperaturas (298 K, 308 K e 318 K) seguindo as equações reportadas por Ferreira et al., (2014).

Simultaneamente, após 12 h de extração, a capacidade de sorção dos MOFs foi avaliada em 10 mL de solução do PE com intervalo de concentrações de 50 a 250 mg·L⁻¹, com uma concentração do sorvente 1,0 mg·mL⁻¹ e agitação de 150 rpm. A concentração do PE remanescente na solução foi medida por HPLC-UV-VIS. Este ensaio foi feito em triplicata, os dados obtidos foram analisados no programa *CAVS adsorption evaluation versão 2.01*. A capacidade de adsorção no equilíbrio (Q_e , mg/g) foi calculada pela Equação 1:

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

Onde, C_0 e C_e são as concentrações inicial e final de analitos, respectivamente, m é a quantidade do sorvente e V é o volume da solução.

A eficiência de extração (%Extração) foi calculada de acordo com a Equação 2:

$$\% \text{ Extração} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

Onde, C_0 e C_e são a concentração inicial ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e a concentração de equilíbrio do PE ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), respectivamente.

O fator de pré-concentração (FP) é a razão entre a concentração do PE no solvente de extração (C_s) e sua concentração na solução da amostra original (C_0) de acordo com a Equação 3:

$$FP = \frac{C_s \cdot V_s}{C_0 \cdot V_{ac}} \times 100$$

Onde, os termos V_{ac} e V_s representam o volume inicial da amostra aquosa e o volume do solvente eluente na D μ SPE, respectivamente

4.7 Avaliação dos parâmetros de extração

De acordo com os valores reportados na literatura, um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} foi utilizado para avaliar os parâmetros que afetam a extração de LP no MOF-Cu@GO. Cinco variáveis independentes foram avaliadas em três níveis experimentais (-1, 0 e +1), incluindo concentração de LP (5, 10 e 15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), pH (6, 8 e 10), massa do MOF (6, 8 e 10 mg), tempo de sonicação (4, 6 e 8 min) e volume do eluente (400, 500 e 600 μL). Foram realizados um total de dezenove (19) experimentos incluindo três pontos centrais, e o parâmetro de resposta escolhido foi a %Extração de LP. Seguindo Moradi et al. (2019), o projeto composto central (CCD), um tipo de metodologia de superfície de resposta (RSM) foi empregado no projeto experimental e otimização das condições do método de adsorção para maximizar a eficiência ou capacidade de adsorção. Os parâmetros mais significativos foram investigados em cinco ($-\alpha$, -1, 0, +1 e $+\alpha$) níveis experimentais e quinze (15) experimentos por triplicata foram conduzidos de acordo com as condições especificadas pelo CCD (Tabela 2). A confiabilidade do modelo foi avaliada através do coeficiente de determinação R^2 .

Tabela 2. Matriz CCD e extração percentual de LP no MOF-Cu@GO

<i>Variáveis independentes</i>	$-\alpha$	(-1)	0	$(+1)$	$+\alpha$
X_1 – pH	4	6	8	10	12
X_2 – massa do MOF (mg)	4	6	8	10	12
X_3 - Volume do eluente (μL)	300	400	500	600	700
<i>Corrida</i>	X_1	X_2	X_3	% Extração LP	
1	-1	-1	-1	$33,25 \pm 0.11$	
2	-1	-1	1	$73,12 \pm 0.22$	
3	-1	1	-1	$21,97 \pm 0.09$	
4	-1	1	1	$98,89 \pm 0.08$	
5	1	-1	-1	$33,83 \pm 0.06$	
6	1	-1	1	$66,37 \pm 0.19$	
7	1	1	-1	$13,63 \pm 0.28$	
8	1	1	1	$89,12 \pm 0.63$	
9	$-\alpha$	0	0	$53,36 \pm 0.52$	
10	$+\alpha$	0	0	$90,13 \pm 0.40$	
11	0	$-\alpha$	0	$49,93 \pm 0.99$	
12	0	$+\alpha$	0	$92,67 \pm 0.13$	
13	0	0	$-\alpha$	$46,07 \pm 0.73$	
14	0	0	$+\alpha$	$63,81 \pm 0.59$	
15	0	0	0	$86,24 \pm 0.82$	

Para o MOF-Zn@GO, a massa adsorvente ideal foi determinada traçando a porcentagem de extração em relação à dosagem do sorvente. A influência do pH no processo de adsorção foi investigada em valores de pH de 3,0, 4,5, 6,0, 7,5 e 9,0, respectivamente. O efeito da concentração inicial foi estudado em diferentes concentrações de LP, TN e BA dentro da faixa de $5\text{--}25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Finalmente, cinco volumes de eluição (200, 400, 600, 800 e 1000 μL) foram testados para o processo de adsorção de LP, TN e BA.

4.8 Determinação de parâmetros analíticos

Para investigar o desempenho do D μ SPE, uma série de diferentes concentrações ($0,1\text{--}50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ do PE) foram preparadas para estabelecer a faixa de trabalho na determinação por HPLC-UV-VIS. Seguindo o método descrito por Singh et al. (2015) os limites de detecção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ) foram determinados para as soluções enriquecidas com baixas concentrações de PE. Os desvios padrão relativos (RSD) foram utilizados para estimar a precisão do método de adsorção medindo os PE na concentração de $1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ com 5 repetições ($n=5$) nas condições otimizadas. Para cada conjunto de parâmetros, essas condições foram medidas pelo coeficiente de variação. Para o desempenho de adsorção dos PE no MOF-M@GO foram enriquecidas amostras de água

(água ultrapura e água de torneira) com concentrações conhecidas dos PE até atingir uma concentração final de 5, 15 e 30 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

4.9 Teste de reutilização

Para investigar o desempenho do sorvente e sua reutilização, MOF-Cu@GO e MOF-Zn@GO foram testadas na D μ SPE de PE por 5 ciclos seguindo as condições otimizadas. Após o ciclo de adsorção e dessorção, o sorvente foi lavado com 1 mL de acetonitrila (ACN) e água (H₂O) três vezes para remover qualquer PE adsorvido da superfície.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

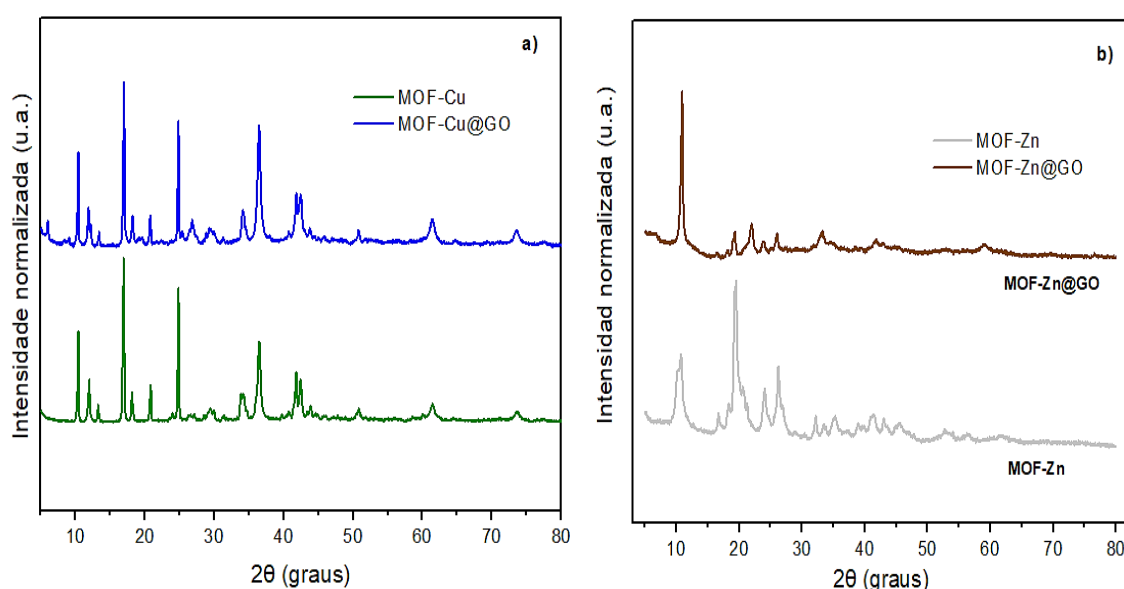
Foram obtidos pelo método solvotermal e refluxo, sólidos cristalinos de cor verde para o MOF-Cu@GO e de cor marrom para o MOF-Zn@GO como resultado da coordenação dos íons de cobre e zinco ao ligante 2-aminotereftálico e o óxido de grafeno. Os materiais obtidos foram caracterizados para descrever sua cristalografia, morfologia, estabilidade térmica, carga da superfície e composição.

5.1 Caracterização estrutural e morfológica

5.1.1 Difração de raios x

As indexações e pureza das fases cristalinas dos materiais MOF-Cu@GO e MOF-Zn@GO foram realizadas através de análise de raios X de pó. Os padrões de difração experimentais dispostos na Figura 9, revelam que os materiais obtidos são cristalinos, puros e idênticos entre si.

Figura 9. Difratoograma de raios X de a) MOF-Cu@GO e b) MOF-Zn@GO



Fonte: A autora (2022)

Para a MOF-Cu@GO (Figura 9a), tense a presença de picos de difração bem resolvidos. Os picos mais característicos observados em 2θ foram $10,33^\circ$, $16,89^\circ$, $20,70^\circ$ e $24,8^\circ$, correspondendo aos planos (110), (201), (031) e (131) respectivamente, demonstrando a preparação bem-sucedida dos MOFs puro e funcionalizado (Yardimci et al., 2024). O difratograma do GO de acordo com a literatura, possui um perfil de difração característico com pico mais intenso em $11,4^\circ$, o qual é atribuído ao plano (001) (Perez e Ojeda, 2019). Após a funcionalização com óxido de grafeno, a cristalinidade permaneceu em menor intensidade, o que indica que a estrutura cristalina da MOF é preservada nos compostos.

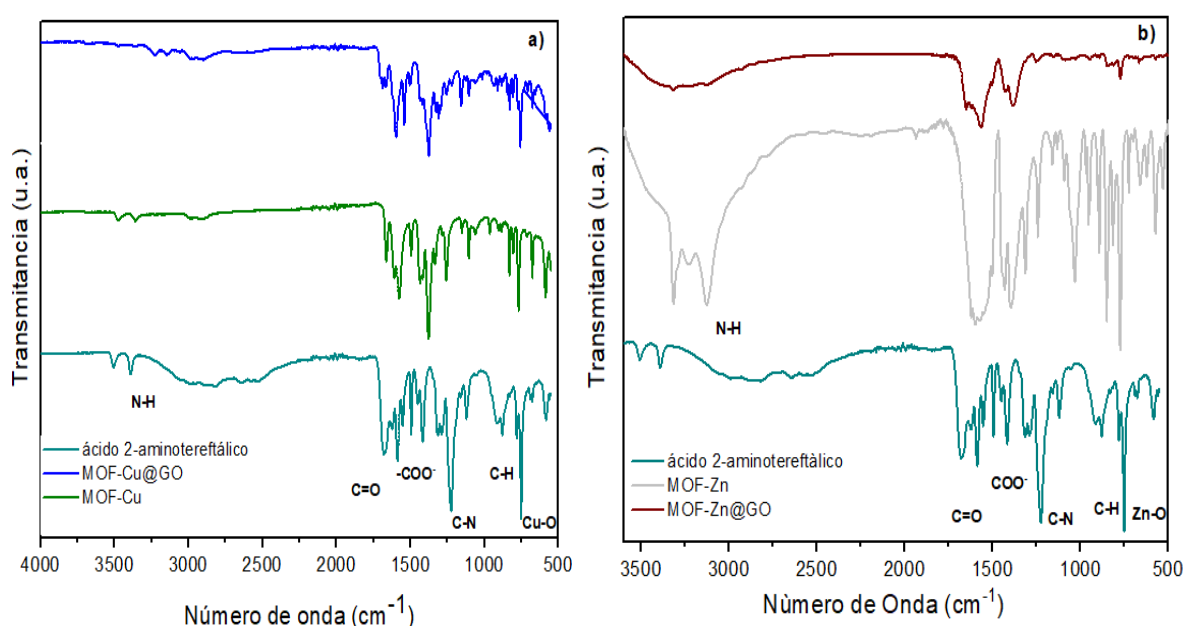
Os padrões de difração experimentais para o MOF-Zn@GO e MOF-Zn (Figura 9b) exibem boas correspondências com os padrões calculados e entre si, indicando que são

isoestruturais, um pico correspondente ao GO foi detectado em $2\theta = 11^\circ$ no MOF-Zn@GO indicando que a funcionalização com GO não afetou a cristalização ou a estrutura da célula unitária do MOF-Zn (Hassan et al., 2020).

5.1.2 Espectroscopia FTIR

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a verificação dos modos normais de vibração relacionados com a coordenação do ligante aos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} e os modos normais de vibração dos grupos O-H, C=O e COO^- . Essa verificação é feita através da comparação entre os espectros de FTIR do ligante e dos MOFs obtidos, os quais estão apresentados na Figura 10.

Figura 10. FTIR de a) MOF-Cu@GO e b) MOF-Zn@GO



No espectro FTIR do composto MOF-Cu@GO (Figura 10a), bandas duplas observadas em 3476 e 3364 cm^{-1} correspondente a vibração de estiramento $-\text{NH}_2$. Uma banda aguda em 1665 cm^{-1} é atribuída ao C=O do solvente, uma banda em 1613 cm^{-1} que corresponde à vibração de flexão N-H. Uma banda em 1584 cm^{-1} é atribuída à ligação C=O nos carboxilatos enquanto aquelas observadas em 1337 e 1259 cm^{-1} correspondem ao alongamento C-N das aminas aromáticas. A variação das bandas na região de 2500–3800 cm^{-1} indicam o efeito da funcionalização com o GO (Zhang et al., 2018, Mehl et al., 2014).

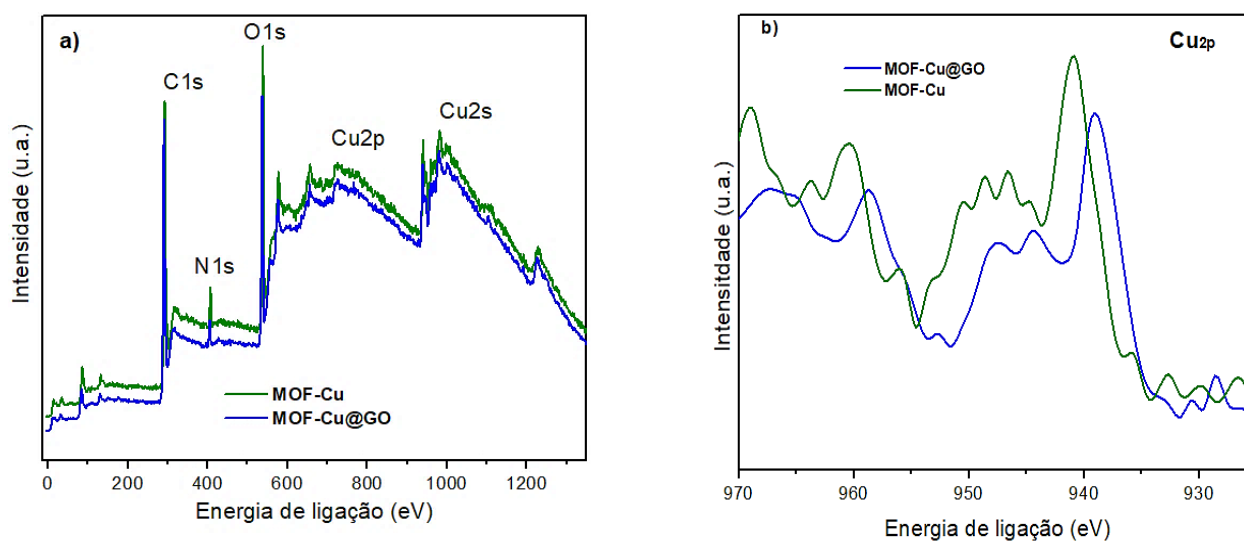
O espectro IR do MOF-Zn@GO (Figura 10b), mostra bandas de baixa intensidade, em 3453 e 3340 cm^{-1} devido à existência do grupo amino do ligante. Uma banda de absorção é obtida na faixa de 1713–1590 cm^{-1} devido à presença do grupo C=O no ácido 2-aminotereftálico, uma banda entre 1586 e 1538 cm^{-1} , correspondente a coordenação do grupo C=O do ligante com o sal metálico. De acordo com a estrutura do MOF, os oxigênios estão complexados ao zinco, isso deve dar possivelmente uma interferência no sinal do estiramento

da carbonila. Os alongados C=N e C=C foram observado na faixa de 1311 a 1221 e 1520 a 1412 cm^{-1} . Na funcionalização com o GO, as bandas próximas a 3430 cm^{-1} se tornaram mais finas o que indica uma mudança na ligação OH, mostrando que ele está desprotonado e que possivelmente o oxigênio está coordenado com o Zn^{2+} . (Gupta et al, 2021).

5.1.3 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

A química da superfície do MOF-Cu@GO é observada na Figura 11a. Os picos característicos de O 1s, C 1s e N 1s e Cu 2p no espectro evidenciam a presença de GO no MOF-Cu@GO. Os espectros XPS O 1s têm dois picos em 536,6 e 539,6 eV, correspondendo as ligações C–O e Cu–O/C=O, respectivamente. O espectro de MOF-Cu@GO mostra uma diminuição na quantidade de átomos de oxigênio na superfície como resultado da funcionalização do material. Os picos do carbono C1s em 292,6 e 289,6 eV correspondem aos sinais carboxila e fenila. Um único pico em 405,6 e 406,6 eV do espectro N 1s evidencia um valor característico de N–C que corresponde à coordenação do solvente dimetilformamida (DMF) em MOF-Cu e MOF-Cu@GO. No pico Cu 2p_{3/2}, foi observada uma mudança de energia de ligação para o Cu 2p isso indica que a funcionalização ocorre pela interação entre os ligantes na superfície do MOF-Cu e do GO (Xu et al., 2022) (Figura 11b).

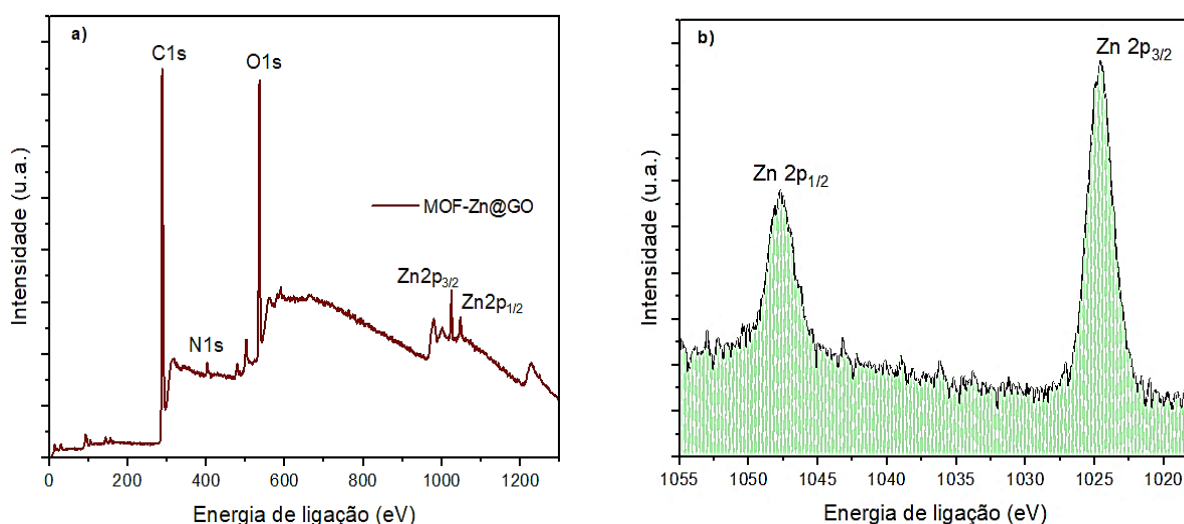
Figura 11. (a) XPS of MOF-Cu@GO e (b) espectro do Cu



O espectro XPS do MOF-Zn@GO é observado na Figura 12a e apresenta a existência dos elementos C, N, O e Zn. As energias de ligação do O 1s em 530,7 eV podem ser atribuídas ao oxigênio quimicamente absorvido causado pelos grupos hidroxila superficiais do óxido de grafeno. Os picos do carbono C 1s em 291,6 eV correspondem aos sinais carboxila e fenila. Um pico de 405,8 eV do espectro N1s evidencia um valor característico de N–C que corresponde à coordenação do solvente no MOF-Zn@GO. Dois diferentes estados de oxidação do zinco estão presentes no espectro XPS de alta resolução do Zn 2p mostrado na Fig. 12b e fornecem informações sobre o ambiente de coordenação e a ligação do zinco

dentro da estrutura MOF. O nível 2p é dividido em dois picos 1047,8 eV e 1024,6 eV: $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$. O $2p_{1/2}$ corresponde ao componente de energia mais baixa do nível 2p dividido. O $2p_{3/2}$ corresponde ao componente de energia mais alta do nível 2p dividido. A diferença de energia entre esses dois picos é de 23,2 eV, demonstrando que a espécie de zinco está no estado de valência convencional do Zn^{2+} (Wei et al. 2020).

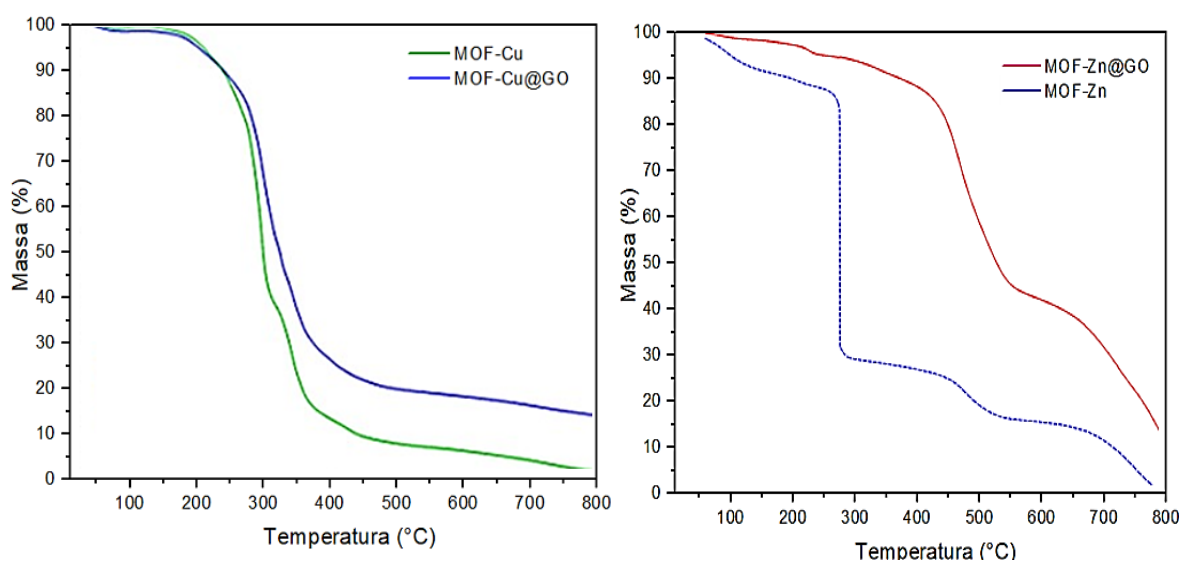
Figura 12. (a) XPS of MOF-Zn@GO e (b) espectro do Zn



5.1.4 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos compostos MOF-Cu@GO e MOF-Zn@GO em atmosfera inerte (N_2), foram investigadas por análise termogravimétrica (TGA). Figura 13 apresenta as curvas de TGA para as redes de coordenação.

Figura 13. TGA (a) MOF-Cu@GO e (b) MOF-Zn@GO



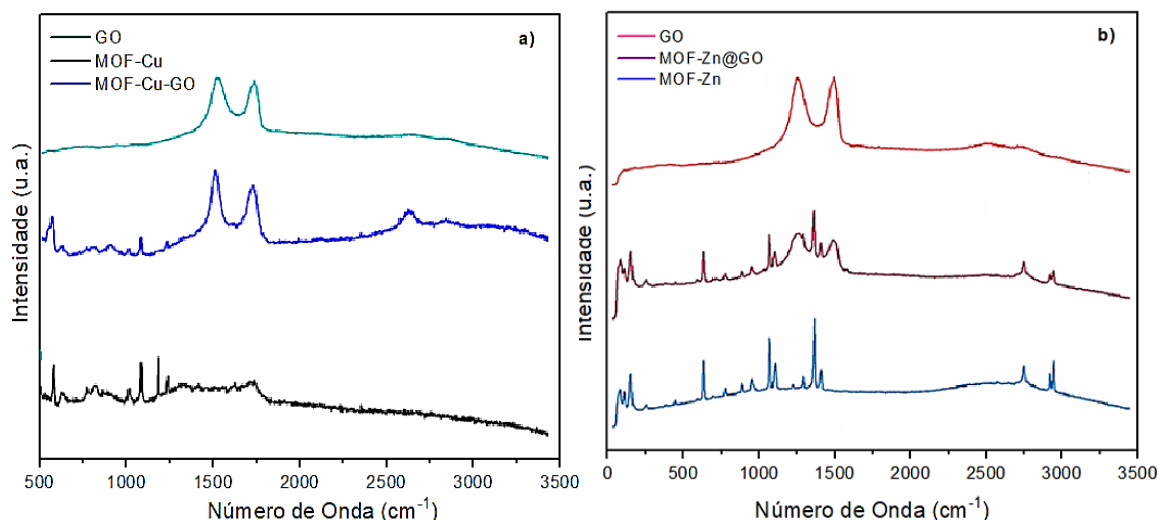
A análise termogravimétrica (TGA) dos MOFs foi realizada em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ C$) até $800^\circ C$ utilizando duas taxas de varredura de $10^\circ C$ e $5^\circ C \cdot min^{-1}$. Os resultados

mostram valores de massa residual para cada material. Observa-se que os perfis das curvas termogravimétricas mostraram uma estabilidade térmica semelhante para as MOFs puros e funcionalizados. O material MOF-Cu@GO apresenta um padrão muito semelhante ao material puro, além de uma estabilidade térmica relativamente maior. As MOF-Cu e MOF-Cu@GO (Figura 13b), apresentam o mesmo perfil de decomposição, a primeira perda de peso foi inferior a 5% ocorrendo entre 30-120°C devido à evaporação da água de solvatação. A segunda perda de peso (120-280°C) de 10-20% foi atribuída à liberação de água de cristalização nos locais metálicos e nas moléculas do solvente. No estágio III (280-390°C) uma perda de 50-60% foi devido ao colapso da coordenação das ligações entre aglomerados de íons Cu (II) e ácido 2-aminotereftálico. A cerca de 410°C, a MOF foi totalmente decomposta no óxido metálico. Os resultados mostram que o material híbrido apresentou um padrão muito semelhante ao material original, além de uma estabilidade térmica relativamente maior, provavelmente devido a ligação química entre MOF-Cu e GO (Zhang et al. 2024). Os materiais MOF-Zn e MOF-Zn@GO (Figura 13a) exibiram uma perda de massa de 15% abaixo de 100°C devido à evaporação da água dos poros da estrutura metálica e grupos aromáticos e moléculas que não reagiram. Este comportamento indica que, após a saída de moléculas de água do sistema, sua estrutura se mantém termicamente estável nesse intervalo de temperatura. Uma segunda perda de massa mais proeminente de 27% é observada em temperaturas acima de 400°C que correspondem à decomposição da parte orgânica, resultando, possivelmente, na formação de materiais carbonáceos e nitrogenados (More et al., 2023)

5.1.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que fornece informações sobre propriedades estruturais, número de defeitos, além de ser uma técnica muito importante para caracterizar materiais de carbono. Os espectros Raman do Óxido de Grafeno e das MOFs são mostrados na Figura 14.

Figura 14. Espectro Ramam a) MOF-Cu@GO e b) MOF-Zn@GO



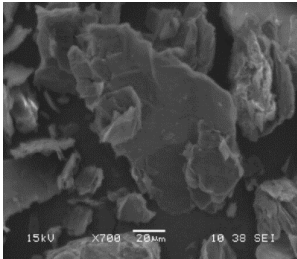
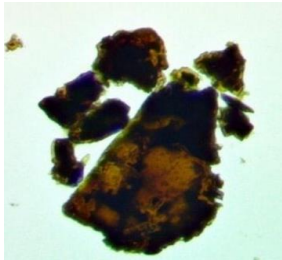
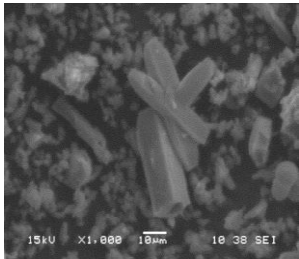
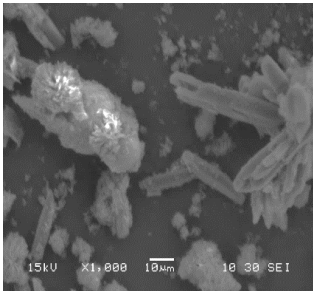
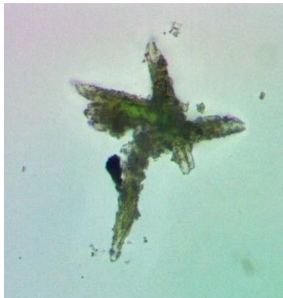
O espectro do GO (Figura 14a) apresenta dois picos proeminentes, citados como banda D e banda G. A banda D que é atribuída aos defeitos e a desordem da superfície de camadas de grafite, está localizada a 1330 cm^{-1} e a banda G, que representa a simetria e cristalização de materiais de carbono está em 1592 cm^{-1} (Wei et al, 2016).

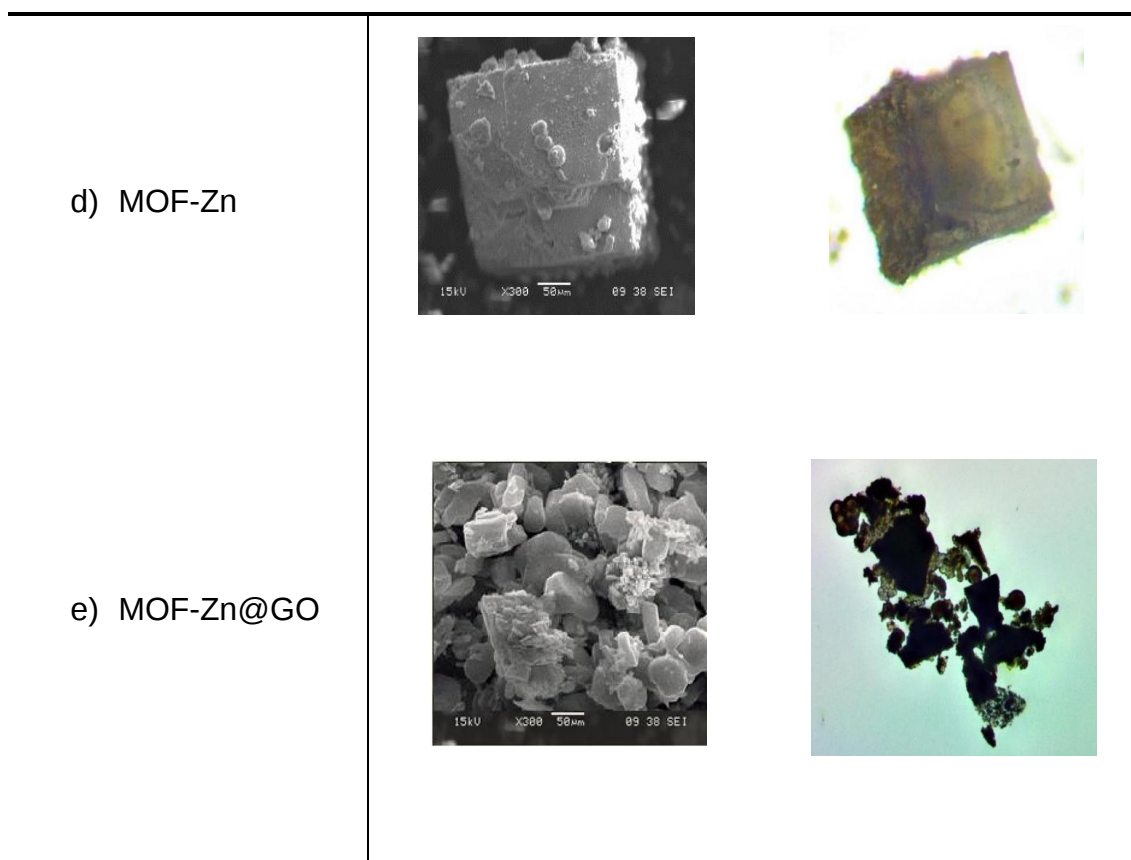
Para MOF-Cu@GO Figura 14a, um pico em 1690 cm^{-1} foi atribuído ao alongamento C=O do grupo carboxilato, enquanto os picos em 1430 e 1264 cm^{-1} foram devidos as vibrações no anel de benzeno do GO. Além disso, as bandas D e G do GO foram observadas em torno de 1300 e 1680 cm^{-1} , respectivamente, e outro pico em 890 cm^{-1} atribuído aos modos de deformação fora do plano da ligação C—H. Bandas Raman em 178 e 275 cm^{-1} apontam ao dímero Cu-Cu, os picos em 565 e 725 cm^{-1} que correspondem à flexão de Cu—O, uma vibração de alongamento do MOF-Cu; o pico em 254 cm^{-1} pode ser atribuído a O—H. Os principais picos atribuídos ao MOF-Cu permaneceram em na estrutura do MOF-Cu@GO, bem como as bandas adicionais características do GO. Logo, em relação ao MOF-Zn@GO (Figura 12b) apresentou as bandas D e G de óxido de grafeno em 1348 cm^{-1} bem diminutas isto devido a diminuição de carbonos sp^2 , característico do óxido de grafeno, indicando funcionalização com o MOF-Zn (Shah et al., 2021).

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma das técnicas mais versáteis disponíveis que fornece informações sobre a morfologia das amostras de óxido de Grafeno, MOF-Cu, MOF-Cu, MOF-Zn e MOF-Zn@GO. No Quadro 2 são apresentadas as imagens obtidas pelo MEV para os MOFs antes e após a funcionalização com o óxido de grafeno.

Quadro 2. Análise de MEV de a) óxido de grafeno, b) MOF-Cu c) MOF-Cu@GO, d) MOF-Zn e e) MOF-Zn@GO

MOFs	MEV	Imagem no microscópio
a) Óxido de grafeno		
b) MOF-Cu		
c) MOF-Cu@GO		



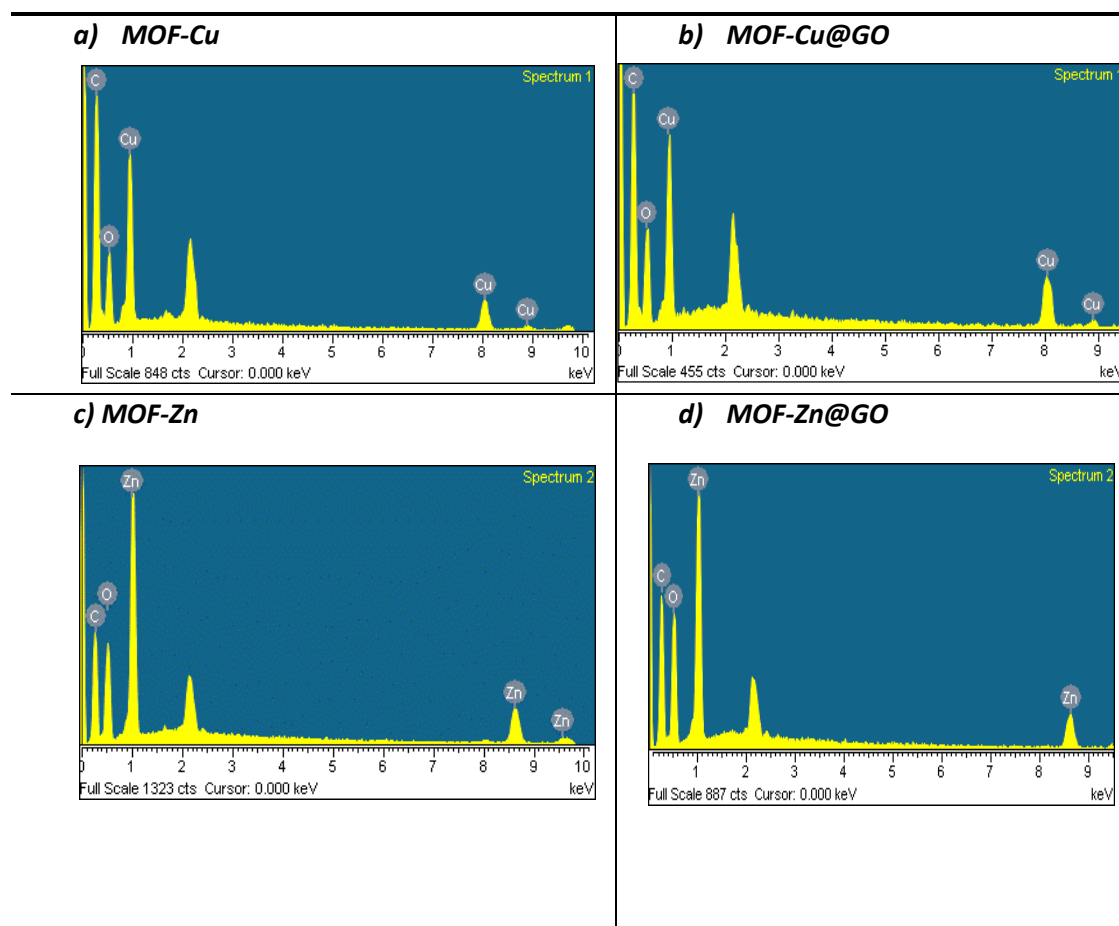
A folha GO (5a), exibe uma morfologia típica, ligeiramente enrugada, com vários dobramentos onde é possível observar algumas camadas as quais estão distantes pelo grau de oxidação do material (Guliyeva et al., 2023). Os cristais de MOF-Cu (b) sintetizados pelo método solvotermal apresentam morfologia cristalina retangular com uma morfologia regular e um tamanho médio de partícula de $\sim 3 \mu\text{m}$. Para o MOF-Cu@GO (c) observa-se, as pequenas partículas retangulares heterogeneamente dispersas e incorporadas nas camadas GO com um tamanho de partícula menor que o composto puro. Esta diferença ocorre devido às restrições nos graus de liberdade para o crescimento dos cristais, ou seja, durante a síntese o GO pode exercer força de distorção nos cristais, resultando na diminuição de seu tamanho (Zhang et al., 2020).

Os cristais monodispersos do MOF-Zn (d), têm morfologia cúbica bem formada com a superfície lisa e tamanho de partícula na faixa de 50 a 100 nm. O composto MOF-Zn@GO (e), tem uma estrutura tetragonal irregular e pode-se observar que o material cresce sobre as camadas do GO, tornando uma estrutura com maior rigidez e uma espessura de cerca de 4 nm indicando que o material híbrido foi sintetizado com sucesso (Chen et al., 2022; Capsoni et al., 2021).

5.1.7 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A análise elementar e qualitativa promovida pela espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura permitiu apresentar os elementos que compõem as amostras. Os espectros dos MOFs puros e funcionalizados estão representados na Figura 15.

Figura 15. Análise EDS de a) MOF-Cu, b) MOF-Cu@GO, c) MOF-Zn d) MOF-Zn@GO



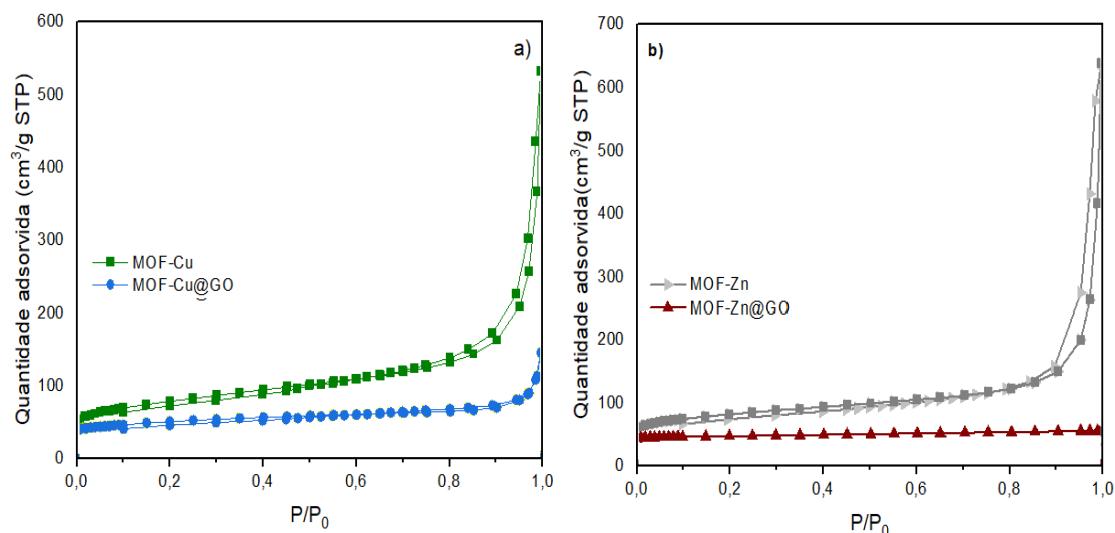
Fonte: A autora (2022)

Os espectros dos compostos MOF-Cu e MOF-Cu@GO confirmaram a presença de cobre, oxigênio e carbono e para o MOF-Zn e MOF-Zn@GO a presença de picos do zinco, oxigênio e carbono o que confirma que a síntese dos materiais puros e os funcionalizados com GO foi bem-sucedida sem quaisquer impurezas. Além disso, a funcionalização do material com o GO leva a porcentagens elevadas de carbono e oxigênio o que confirma a incorporação de GO na estrutura MOF (Ebrahimi et al., 2023; Pishbin et al. 2023).

5.1.8 Isotermas de adsorção

A área de superfície para os MOF-Cu, MOF-Cu@GO, MOF-Zn e MOF-Zn@GO são apresentados na figura 16.

Figura 16. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a) MOF-Cu@GO e b) MOF-Zn@GO

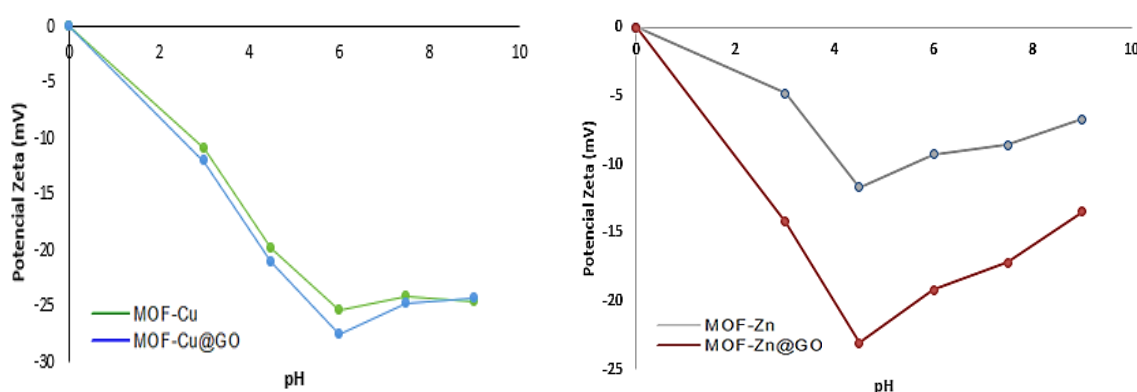


As áreas superficiais específicas de MOF-Cu@GO e MOF-Zn@GO foram calculadas usando o método BET. Os materiais apresentaram isoterma Tipo IV com loops de histerese H3 de acordo com a classificação IUPAC. A área superficial do MOF-Cu@GO é de $363,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poro de $0,78 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, demonstrando menor área superficial e volume de poro que o MOF-Cu $540,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ $0,92 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente. A diminuição na área superficial pode ser atribuída à funcionalização do MOF-Cu com óxido de grafeno. Este efeito de bloqueio dificulta a difusão das moléculas de nitrogênio através dos micros e mesoporos do material, reduzindo consequentemente a área superficial total disponível para adsorção ou outros processos dependentes da superfície. A área de superfície para MOF-Zn@GO é igual a $329,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poro $0,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ que é menor que a do MOF-Zn não funcionalizado ($1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $1,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) devido à ocupação dos poros da estrutura por grupos amino e o GO. Portanto, embora a funcionalização do MOF pelo GO possa melhorar a adsorção dos PE por mecanismos como a formação de ligação de hidrogênio, ela pode simultaneamente diminuir a capacidade de adsorção devido à ocupação dos poros (Zhao et al, 2022).

5.1.9 Potencial Zeta

O potencial Zeta é uma propriedade física que confirma a estabilidade das nanopartículas. Os valores do potencial Zeta podem ser positivos ou negativos e definem a qualidade e estabilidade das nanopartículas. O potencial Zeta depende fortemente do pH da solução. Emulsões com alto potencial Zeta, tanto negativo quanto positivo, são eletricamente estabilizadas. Já as emulsões com baixo potencial Zeta tendem a coagular ou flocular, o que pode levar a uma baixa estabilidade física. Em geral, quando o potencial Zeta de uma emulsão é alto, as forças repulsivas superam as forças atrativas, resultando em um sistema relativamente estável. As redes metalorgânicas apresentam vazios interconectados em nanoescala, e possuem um potencial favorável para prender, armazenar e catalisar íons e moléculas (Shaker et al., 2024). O potencial da superfície das MOFs sintetizadas puras e funcionalizadas com GO são apresentados na Figura 17.

Figura 17. Potencial Zeta de a) MOF-Cu - MOF-Cu@GO, b) MOF-Zn - MOF-Zn@GO

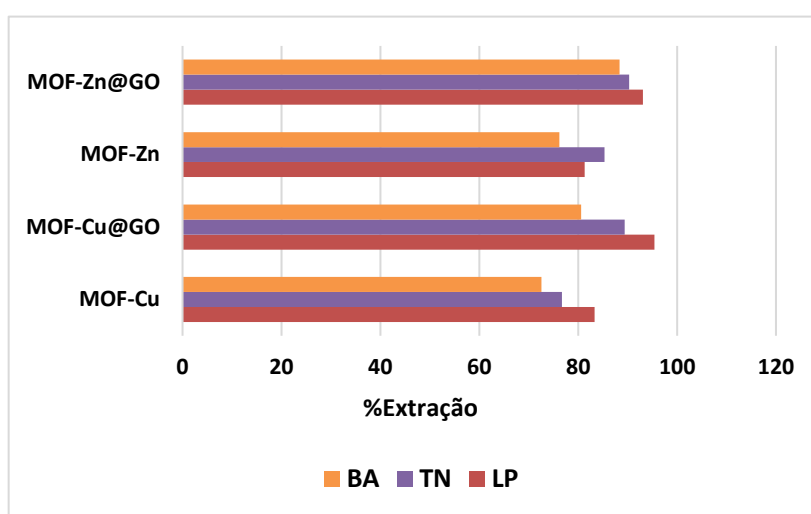


A carga de superfície dos materiais determinada em pH 6, para o MOF-Cu foi de -21,8 mV, o que significa que o material sintetizado é estável, após funcionalização com o óxido de grafeno a carga da superfície aumentou devido aos grupos funcionais presentes na superfície da camada do GO sendo de -26,1 mV. Para o composto MOF-Zn a carga da superfície determinada foi de -11,8 mV e o material híbrido de -23,1 mV, devido à ligação entre os grupos carbonilas, epóxi e hidroxilas presentes na estrutura do óxido de grafeno (Ploychompoo et al., 2021).

5.2 Microextração em fase sólida dispersiva (D μ SPE)

Estudos preliminares foram realizados nas condições reportadas na literatura (Han et al., 2021; Pena-Pereira et al., 2021) com o objetivo de avaliar a influência da natureza da rede metalorgânica pura e funcionalizada na extração dos PE. Os resultados obtidos da extração de bisfenol A (BA), triclosan (TN) e losartana poassica (LP) para cada tipo de MOF, podem ser observados na Figura 18. Os ensaios foram realizados em triplicata usando água ultrapura como branco para garantir a ausência de interferências.

Figura 18. Estudos de adsorção dos PE para os diferentes MOFs estudados (MOF-Cu, MOF-Cu@GO, MOF-Zn e MOF-Zn@GO).



Fonte: A autora (2024)

Os resultados apresentados na Figura 18, mostram que as MOFs funcionalizados apresentam maiores porcentagens de extração. A MOF-Cu@GO extraiu $95,4\% \pm 0,2$ de LP, já o MOF-Zn@GO tem porcentagens de extração de $90,3\% \pm 0,6$ e $88,4\% \pm 0,32$ para o TN e o BA, respectivamente, o que representa uma alta afinidade do material pelos analitos estudados, devido aos efeitos sinérgicos dos materiais de origem (Eskandari et al., 2023). A funcionalização ajuda na formação das MOFs pela supressão da agregação, aumentando as forças dispersivas, morfologia e tamanho, gerando novos pequenos poros na interface, o que é favorável para a retenção de moléculas hospedeiras. Uma porcentagem alta de extração indica que o MOF funcionalizado deve ser capaz de extrair eficientemente o analito da água e que o solvente empregado na eluição é capaz de eluir os analitos da MOF. Portanto, as interações entre o MOF e o contaminante deriva dos sítios ativos, a porosidade do material e a afinidade do solvente com o PE. O solvente deve agir sobre o soluto, solvatando-o e vencendo as forças intermoleculares que o mantém unido a MOF sem causar reação química (Amini et al., 2021; Kumari et al., 2022).

Dependendo da natureza do analito e do solvente, as forças de solvatação entre os dois podem ser de diferentes tipos: ligações de hidrogênio, interações polares e forças de London. Em um solvente polar, a dimerização é fraca e ocorre através de interações do tipo π . As MOFs com tamanho de poros suficiente para acomodar um dímero e com sítios metálicos insaturados são capazes de hospedar os poluentes e terão um melhor desempenho. Além disso, características dos compostos como a hidrofobicidade tem um papel muito importante devido às interações que envolvem os grupos hidroxila e interações aromáticas π - π (Bazargan et al., 2021; Qin et al., 2023).

Com base nos experimentos anteriores foi escolhida a MOF-Cu@GO para estudar a μ DSPE do LP e a MOF-Zn@GO para estudar a D μ SPE do TN e o BA.

5.3 Estudo cinético e de equilíbrio de adsorção dos PE

Os dados cinéticos fornecem informações adequadas sobre o mecanismo de adsorção o qual é importante para a eficiência do processo. Um modelo cinético é uma representação matemática da taxa na qual o processo físico ou químico ocorre (Ahsan et al., 2019). Três diferentes modelos cinéticos, a saber, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, foram estudados para avaliar a capacidade de adsorção em relação ao tempo de contato entre o LP e o MOF-Cu@GO. A Tabela 3 mostra de forma comparativa os coeficientes de determinação (R^2) e os valores dos parâmetros avaliados para o processo de adsorção.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos de adsorção para losartana potássica no MOF-Cu@GO

LP	Pseudo–primeira ordem		
	k_1 (min ⁻¹)	R ²	
	0,033	0,986	
	Pseudo–segunda ordem		
	k_2 (mg·g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	
	1,33x10 ⁻⁴	0,996	
	Elovich		
	k_E (mg·g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R ²
	3,676	0,816	0,991

O mecanismo das interações entre MOF-Cu@GO e LP seguiu um modelo de pseudo-segunda ordem nas concentrações de 50 a 250 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ LP, com correlação linear (R^2) de 0,996, isso implica que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à diferença entre a capacidade de adsorção de equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvido em toda a faixa de tempo de contato. De acordo com a literatura, os processos de adsorção baseados em compostos híbridos apresentam melhores resultados que o MOF puro, estes compostos podem criar mais sítios ativos que podem interagir com o adsorvato aumentando a capacidade de sorção e tornando o processo mais rápido (Dapaah et al., 2021).

Os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich também foram avaliados e os parâmetros são apresentados na Tabela 4. O modelo isotérmico de Freundlich se ajustou melhor ao experimento por apresentar maiores valores de coeficiente de determinação ($R^2 = 0,993$). Portanto, a adsorção de LP poderia ser baseada na adsorção multicamadas do analito na superfície heterogênea do MOF-Cu@GO, com capacidade máxima de adsorção, Q_{max} de 415 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. A alta capacidade de sorção do MOF-Cu@GO permite a extração de LP em pequenos volumes de amostra, minimizando a quantidade de amostra necessária para análise. Esta vantagem é muito importante em aplicações onde o volume da amostra é limitado.

Tabela 4. Parâmetros de Freundlich e Langmuir para a adsorção LP em MOF-Cu@GO

Freundlich				
	$1/n_F$	$k_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$Q_{\text{max}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
LP	0,23	0,33	0,99	415

Langmuir			
	$q_{\text{max}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L}\cdot\text{mg})^{-1}$	R^2
LP	-17,637	-2,8x10 ⁻⁶	0,98

As variações na energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) foram calculadas para estudar a termodinâmica em diferentes temperaturas e os valores são apresentados na Tabela 5. Os valores de energia livre de Gibbs indicam que o processo é espontâneo em todas as temperaturas estudadas. Um ΔG negativo sugere que o processo é energeticamente favorável, enquanto os valores positivos de entalpia e entropia indicam que o processo é endotérmico e leva a alta aleatoriedade devido ao aumento do número de graus de liberdade na interface sólido-líquido quando o LP é adsorvido no MOF-Cu@GO (Wang et al., 2023).

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do LP no MOF-Cu@GO

Temperatura (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-15,10	46,05	159,32
308	-18,72		
318	-26,31		

Adicionalmente, foram realizados estudos para determinar os modelos cinéticos, termodinâmicos e as isotermas do processo de adsorção dos PE no MOF-Zn@GO (Tabela 6). Os coeficientes de determinação de regressão lineal calculados (0,991 a 0,999), juntamente com o bom ajuste do q calculado aos dados experimentais, indicam que o processo de adsorção é explicado pelo mecanismo de pseudo-segunda ordem baseado na cinética de quimissorção (Ho, 2006).

Quando o MOF entra em contato com a solução do PE pode ocorrer uma interação química inicial devido à formação de ligações químicas entre o adsorvato e o MOF. Após a adsorção inicial, as moléculas de adsorvato podem começar a se organizar em várias camadas sobre o MOF. Esse processo pode ser descrito como uma adsorção física, onde forças como van der Waals, interações eletrostáticas ou forças de polarização são predominantes. À medida que mais moléculas se adsorvem, multicamadas são formadas sobre a superfície do MOF (Gao et al., 2024)

Tabela 6. Parâmetros cinéticos de adsorção para TN e BA no MOF-Zn@GO

Pseudo–primeira ordem			
	k_1 (min ⁻¹)	R^2	
TN	0,037	0,888	
BA	0,012	0,831	
Pseudo–segunda ordem			
	k_2 (mg·g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	
TN	3,22 x10 ⁻⁴	0,995	
BA	1,42 x10 ⁻⁴	0,991	
Elovich			
	k_E (mg·g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R^2
TN	3,273	0,801	0,916
BA	2,636	0,603	0,901

A capacidade de adsorção de LP, BA e TN em MOF-Zn@GO foi estudada usando os modelos das isoterma de Langmuir e Freundlich e os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros de Freundlich e Langmuir para a adsorção TN e BA em MOF-Zn@GO

Freundlich				
	$1/n_F$	$k_F/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$Q_{\max}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
TN	0,58	0,16	0,997	300,3
BA	0,40	0,11	0,993	275,6

Langmuir			
	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L} \cdot \text{mg})^{-1}$	R^2
TN	-7,368	$-1,4 \times 10^{-6}$	0,973
BA	-3,986	$-6,3 \times 10^{-6}$	0,948

O modelo de Freundlich indicou, através do parâmetro $1/n_F$, uma boa afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente, com altos coeficientes de determinação de regressão lineal ($R^2 = 0,993\text{--}0,999$). O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (Luo et al., 2024). A capacidade de adsorção do MOF-Zn@GO, conforme determinado, é de $300 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $275 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para, TN e BA. As mudanças na energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) foram calculadas para estudar a termodinâmica em diferentes temperaturas (298 K, 308 K e 318 K). Os valores de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos PE no MOF-Zn@GO

PE	Temperatura (K)	$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
TN	298	-21,35	64,54	103,43
	308	-21,78		
	318	-22,21		
BA	298	-20,32	63,87	118,37
	308	-20,56		
	318	-21,13		

O valor positivo ΔH° indica que o processo de adsorção dos PE no MOF-Zn@GO é endotérmico e crescente devido a ativação dos locais de adsorção. A contribuição da entalpia relaciona-se com as interações (físicas e químicas) do sistema, sejam elas as atrações eletrostáticas, interações de natureza π , água de coordenação, pontes de hidrogênio e reações de troca iônica entre as moléculas do PE e a estrutura do MOF. A entropia de

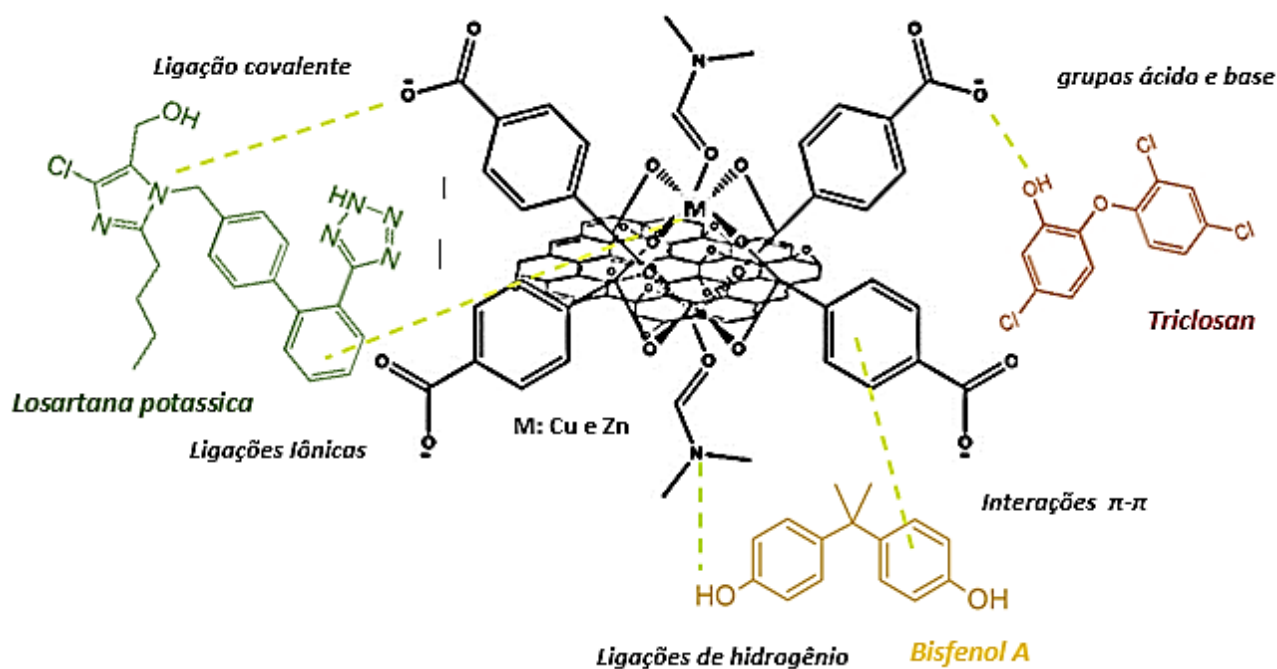
adsorção evidencia as mudanças na organização estrutural e energética do sistema. O aumento no valor deste parâmetro geralmente é atribuído ao fato das moléculas do solvente, as quais envolviam sítios ativos e adsorvato, ficarem mais livres no meio e o valor negativo de ΔG° indica que o processo é espontâneo e favorável nas temperaturas estudadas (Elsherbiny et al., 2023).

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (Domingues, 2005). O possível mecanismo de interações entre os MOFs funcionalizados de Zn e Cu e os PE durante o processo de adsorção inclui interação eletrostática, ligações de hidrogênio, sítios insaturados do ligante, interação ácido-base e interações π - π , como mostrado na Figura 19. Resultados do potencial Zeta dos materiais funcionalizados apresentam carga negativa o que lhe-permite atrair eletrostaticamente poluentes com cargas opostas, além disso, grupos polares dos PE também poderiam gerar esse tipo de interação. A forte eletronegatividade dos átomos de N e O presentes nos grupos carboxila, hidroxila e amina na superfície dos MOFs funcionalizados e nos PE resulta na formação de ligações de hidrogênio. A presença de sítios insaturados e a natureza do metal podem aumentar a estrutura dos poros e sítios de adsorção do MOF-M@GO, facilitando as interações com a estrutura dos PE. Além disso, tais locais podem promover a formação de defeitos ou lacunas na estrutura, levando a um aumento na porosidade global do material. Interações π - π são interações não covalentes que ocorrem entre anéis aromáticos ou outros sistemas π de MOF-M@GO e o analito; essas interações são impulsionadas por forças atrativas entre nuvens de elétrons π deslocalizadas de moléculas aromáticas adjacentes (Mehdi et al., 2024).

A presença de grupos amino ($-\text{NH}_2$) e hidroxila ($-\text{OH}$) em ligantes orgânicos fornecem locais potenciais para tais interações. Esses grupos funcionais podem atuar como doadores de elétrons, oferecendo seus pares de elétrons solitários para interagir com locais vagos ou nuvens de elétrons π na superfície do material o que poderia aumentar a afinidade dos PE. O processo de funcionalização é muito importante na formação dos MOFs, mitigando a agregação, aumentando as forças dispersivas e influenciando a morfologia e o tamanho do material. Este processo resulta em menos locais vazios dentro da estrutura e gera pequenos novos poros na interface MOF-M@GO, o que aumenta a retenção de moléculas hóspedes. A incorporação de GO no MOF pode ter efeitos significativos em várias propriedades, incluindo distribuição de carga superficial, tamanho de partícula, volume de poros e ligações químicas. Além disso, grupos orgânicos presentes podem ter cargas específicas (positivas ou negativas) ou induzir momentos dipolares, influenciando assim a distribuição geral de carga

do material (Quintero-Álvarez et al., 2023; El-Desouky et al., 2024). Esta estrutura de poros melhorada proporciona uma superfície mais acessível para adsorção e pode melhorar a eficiência da técnica D μ SPE influenciando a afinidade dos PE e do MOF-M@GO.

Figura 19. Esquema de adsorção dos PE nos MOF-M@GO



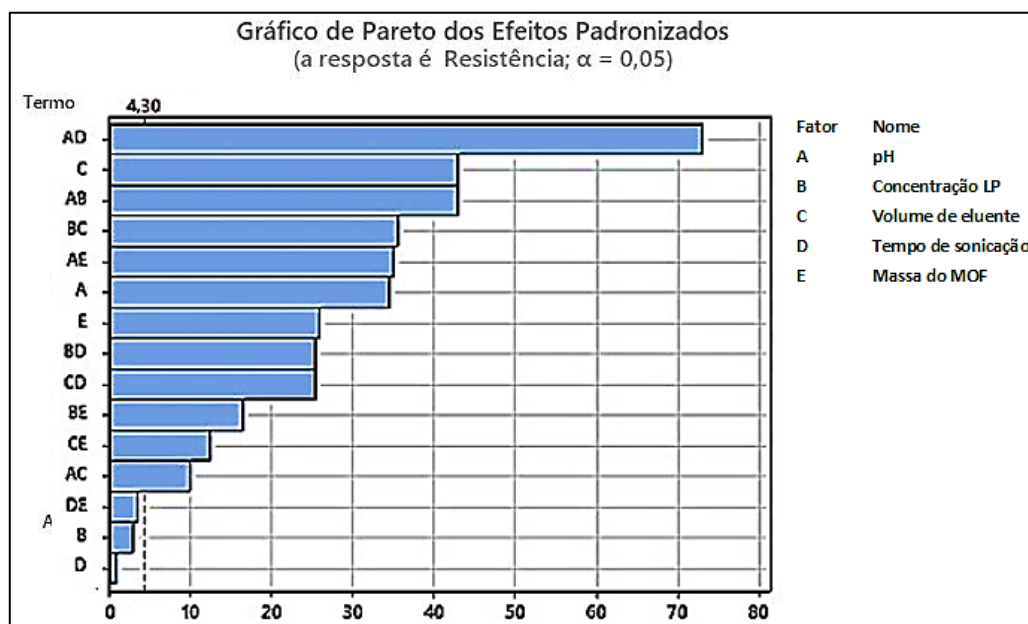
Fonte: A autora (2024)

5.4 Estudo da D μ SPE de LP usando MOF-Cu@GO

Para estabelecer as condições ótimas para a extração de LP utilizando MOF-Cu@GO, uma série de 19 experimentos foram desenhados e realizados com base no planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} utilizado para a construção do modelo inicial, contendo apenas os termos que se deseja estimar.

O gráfico de Pareto (Figura 20) foi utilizado para avaliar as variáveis independentes que afetam a extração de LP no MOF-Cu@GO. Os parâmetros foram: pH (A), concentração de poluente emergente (B), volume de eluente (C), tempo de sonicação (D) e massa sorvente (E).

Figura 20. Diagrama de pareto de variáveis independentes que afetam a extração de LP no MOF-Cu@GO



O volume do eluente (C) foi o fator mais influente na extração do LP. Interações entre os fatores pH (A) e tempo de sonicação (D), e pH e concentração de LP (B) também foram capazes de afetar o processo. Após alguma triagem inicial de experimentação, os fatores críticos, pH, massa do sorvente e volume do eluente foram escolhidos para serem submetidos a um estudo mais detalhado utilizando o Planejamento Composto Central (CCD). O CCD é um tipo de projeto experimental comumente utilizado na metodologia de superfície de resposta (RSM) para otimizar processos e estudar a relação entre variáveis de entrada (fatores) e uma resposta de interesse. Os CCD são particularmente úteis para ajustar modelos quadráticos e explorar efeitos lineares e não lineares de fatores na resposta (Karimi et al., 2020).

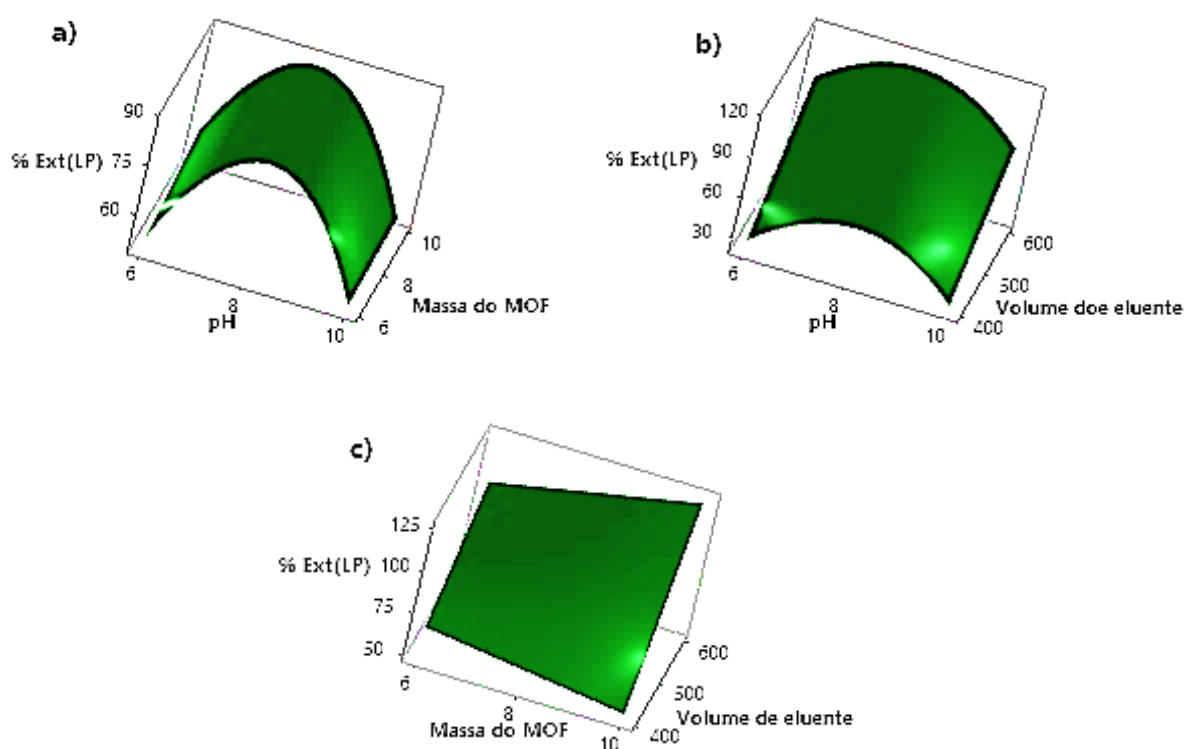
Foram realizadas 15 corridas experimentais de acordo com a matriz estabelecida. A ANOVA de regressão quadrática com intervalo de confiança de 95% e valor F de 13,71, bem como $\text{Prob} > F < 0,0001$, indicaram que os três fatores possuem efeitos significativos na extração de LP com base na Equação 4.

$$\begin{aligned} \% \text{ Ext(LP)} = & -416,6 + 133,13 (A) - 20,37 (E) - 0,0687 (C) - 8,031 (A)*(A) - 0,406 \\ & (A)*(E) - 0,00563 (A)*(C) + 0,04937 (E)*(C) \end{aligned}$$

A superfície de resposta (Figura 21) representa as funções que envolvem duas variáveis independentes (A-E, A-C e E-C). A Figura 21a mostra uma elevada capacidade de sorção do sorvente nas condições testadas quando a quantidade de material foi aumentada (10 mg) e o pH: 8. O pKa de LP é 4,9; quando o pH é inferior ao pKa, o LP existirá principalmente na sua forma catiônica. Dessa forma, possui carga positiva devido à presença de prótons (H^+). A um pH próximo do pKa, o LP estará presente como uma mistura de formas

catiônicas e neutras. Isso ocorre porque no pKa, aproximadamente metade das moléculas de LP terá perdido um próton (tornando-se carregada negativamente) e a outra metade seria protonada. Quando o pH for superior ao pKa, o LP existirá principalmente na sua forma aniônica devido aos íons hidróxido (OH^-) presentes em sua estrutura (Binaeian et al., 2021)

Figura 21. Efeitos de (a) pH e massa sorvente, (b) pH e volume de eluente e (c) volume de eluente e massa sorvente na porcentagem de extração de LP em MOF-Cu@GO



Em um ambiente com pH 8, superior ao pKa, o composto existiria predominantemente em sua forma aniônica, o que sugere interações com sítios insaturados do metal ou formação de ligações de hidrogênio entre o material absorvente e as moléculas de LP. A Figura 21b mostra que o aumento na extração de LP foi maior com o aumento do pH e com o uso de 600 μL do eluente. A utilização de um volume maior de solvente de dessorção (600 μL de ACN) pode causar maior diluição do LP que foi adsorvido na superfície do MOF-Cu@GO superando as forças intermoleculares que mantêm o LP unido ao MOF-Cu@GO. Este aumento na diluição contribui para melhorar a eficiência da extração. A Figura 21c mostra o aumento na extração de LP quando o volume do eluente é 600 μL e a quantidade de material é de 10 mg. Aumentar a quantidade de sorvente (10 mg) acrescenta o número de sítios ativos disponíveis para interação com as moléculas de LP (Yohannes et al., 2020).

MOF-Cu@GO exibiu a melhor extração de LP de solução aquosa seguindo os parâmetros: pH 8, 10 mg de sorvente, 4 min de sonicação e volume de 600 μL de ACN (três vezes com 200 μL). Nessa condição a %Ext da LP no MOF-Cu@GO foi de $99,78\% \pm 2,62$.

5.4.1 Parâmetros Analíticos

As análises em amostras de água foram conduzidas com o principal objetivo de avaliar os resultados obtidos no método de extração com aplicação dos parâmetros estabelecidos anteriormente. A linearidade foi obtida para a faixa de concentração de 0,1 a 50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ LP, com coeficiente de correlação de 0,998 e seguindo a equação de regressão $y = 14,324x - 0,428$, onde y é o sinal e x é a concentração do LP. O limite de detecção foi de 25 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, o limite de quantificação foi 80 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ de LP e o desvio padrão variou foi de 0,75% (1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ LP, n=5).

A Tabela 9 apresenta valores comparativos de alguns parâmetros de validação para determinação de LP em água. A linearidade deste método apresenta uma faixa de trabalho com baixas concentrações (0,1 a 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) o que é fundamental para sua utilização na determinação de poluentes emergentes. O método D μ SPE permite a determinação de poluentes emergentes em água com alto fator de pré-concentração em menor tempo e reduzindo as quantidades de sorvente, amostra e volume de solvente orgânico (Bagheri et al., 2020).

Tabela 9. Comparação de parâmetros de validação entre os métodos propostos na literatura e o proposto para determinação de LP em amostras de água

Métodos	Faixa linear ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	R ²	LD ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	%RSD	Referências
SPE –UPLC-MS ²	2,5 -500 ¹	0,997	—	2	0,66	Castro et al., (2019)
SPE – MSC ³	0,4–1,8	0,996	0,090	0,30	0,30	Obando et al., (2008)
RP-HPLC ⁴	5-100	0,998	0,024	0,07	0,77	Ahmed et al., (2019)
D μ SPE-HPLC-UV-VIS	0,1–10	0,998	0,025	0,08	0,75	Este trabalho

¹ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

² SPE –UPLC-MS Extração em fase sólida e Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplado à Espectrometria de Massas

³ SPE-MSC: Sistema de cromatografia multiseriada (MSC) para extração em fase sólida on-line

⁴ RP-HPLC: Método de cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa

Os MOFs exibem uma cinética rápida de adsorção e dessorção, levando a tempos de extração mais curtos em comparação com materiais de extração tradicionais. Essa cinética rápida aumenta a eficiência e o rendimento do método analítico, permitindo um alto rendimento de amostras. Neste estudo, O D- μ SPE utilizando MOF-Cu@GO como sorvente apresentou fator de pré-concentração de 684,9 para a determinação de LP e tempo empregado para a extração do analito utilizando MOF-Cu@GO como sorvente foi de 30 min. O sorvente MOF-Cu@GO possui uma grande área superficial, estrutura porosa, sítios ativos e grupos funcionais cuja estrutura favorece a formação de novas interações (π – π , ligação H, forças de London) resultando em uma alta capacidade de extração de LP.

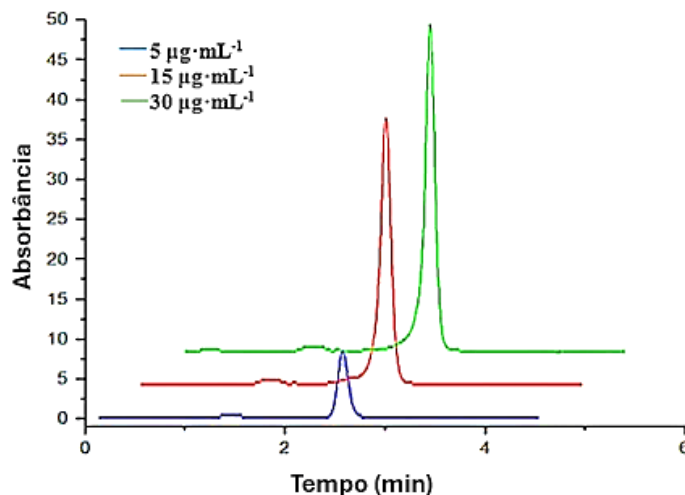
De acordo com as condições de adsorção estabelecidas utilizando MOF-Cu@GO, quantidades conhecidas de LP (5, 15, 30 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) foram adicionadas em uma amostra de água de torneira para a extração e detecção quantitativa por HPLC-UV-VIS. Os resultados estão representados na Tabela 10 e conforme mostrado, as recuperações das amostras analisadas variaram de 99,2 a 101,3%.

Tabela 10. Resultados analíticos e recuperações de determinação LP de amostras de água

Amostra	Fortificação ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Recuperação (%)	RSD (%)
1	5	100,5	1,6
2	15	99,2	1,1
3	30	101,2	0,9

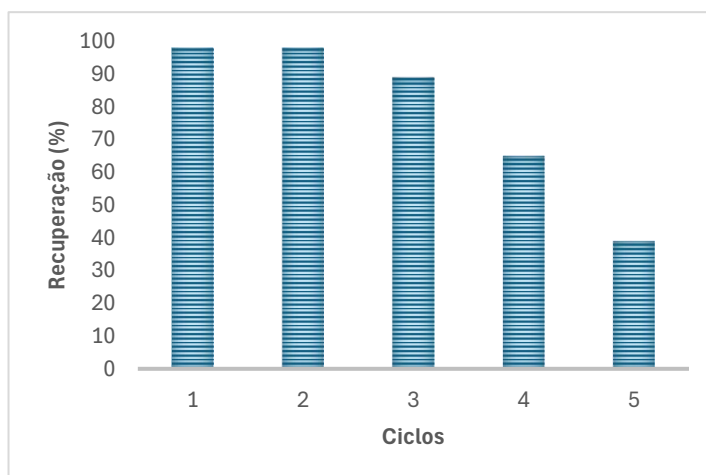
O cromatograma das amostras de água (Figura 22) mostra sinais LP das amostras fortificadas.

Figura 22. Cromatograma de LP em 5, 15 e 30 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$



Para avaliar a reutilização do MOF-Cu@GO, experimentos foram realizados e como mostrado na Figura. 23, a recuperação do sorvente MOF-Cu@GO após 3 ciclos foi >85%. A diminuição na porcentagem de extração pode estar associada a quantidade de sítios de ligação disponíveis na superfície sorvente. Quando ocorre a dessorção, as moléculas de LP adsorvidas são liberadas, causando a perda dos locais de ligação. O processo de dessorção envolve alterações no estresse físico e mecânico do material, o que gera a degradação ou saturação dos sítios de ligação (Sharma et al., 2023). De acordo com os resultados, o material obtido pode ser facilmente reaproveitado sem perda significativa de eficiência de extração, o que reduz o consumo do material sorvente, contribuindo para a sustentabilidade do processo analítico.

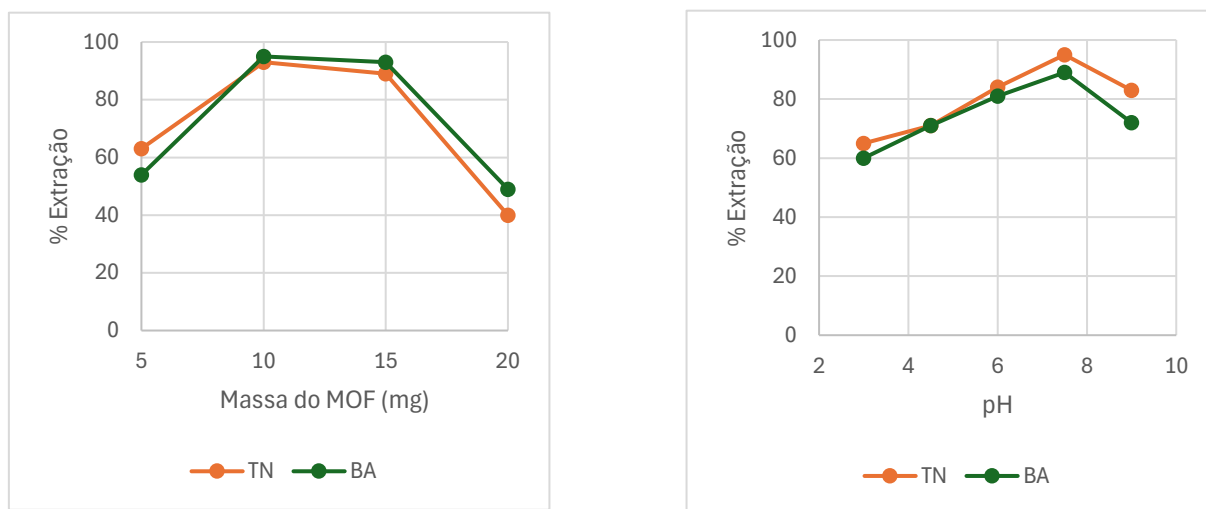
Figura 23. Reutilização do sorvente MOF-Cu@GO na D μ SPE de LP



5.5 Estudo da D μ SPE dos PE usando MOF-Zn@GO

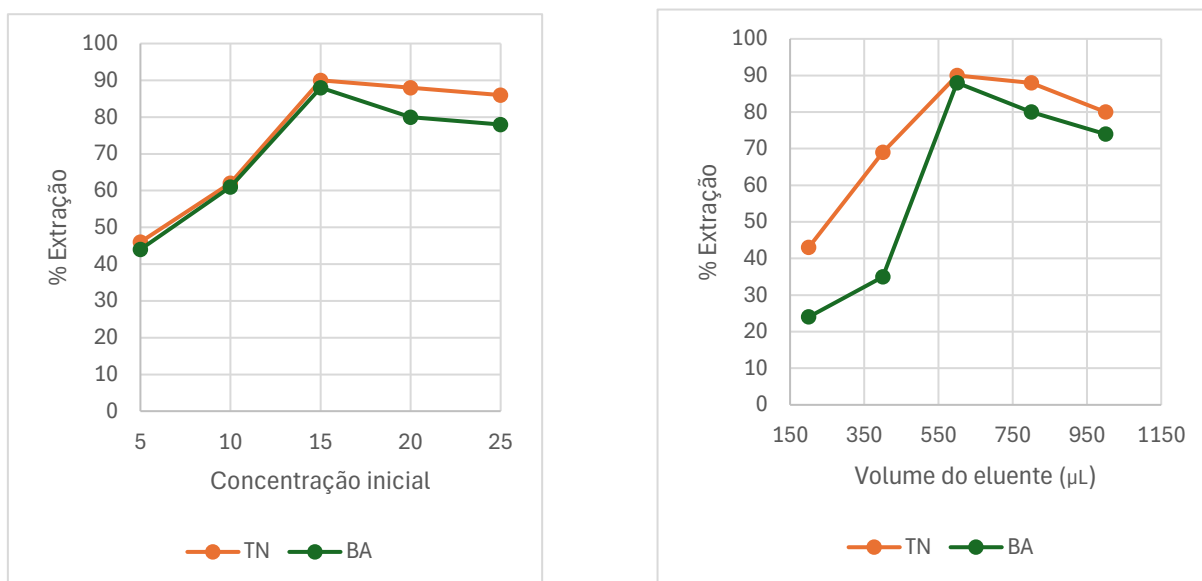
O estudo do processo D μ SPE usando estruturas metal-orgânicas (MOFs) depende dos efeitos de variáveis tais como: massa do MOF, pH, concentração inicial e volume do eluente. Para o MOF-Zn@GO os resultados indicam que a porcentagem de extração de TN e BA aumenta significativamente com o aumento na dose adsorvente, devido a uma maior área superficial disponível para a extração dos PE. Desta forma, a massa MOF-Zn@GO foi fixada em 10 mg (Figura 24a). Um aumento progressivo na massa do MOF não aumenta substancialmente a porcentagem de extração devido a potencial agregação, o que limita a acessibilidade aos sítios ativos. Os MOFs, como outros sorventes, podem exibir interações dependentes do pH e o estado de ionização dos PE o que poderia afetar sua afinidade pela superfície MOF-Zn@GO durante a extração. O pH da solução influencia na carga superficial dos MOFs e valores de pH mais altos geralmente resultam em cargas superficiais negativas devido à desprotonação de grupos funcionais. A porcentagem de extração dos PE aumenta em pH 7,5 para o TN e o BA (Figura. 24b).

Figura 24. Efeito da massa do MOF (a) e do pH (b) na extração triclosan e bisfenol A por MOF-Zn@GO



O efeito da concentração inicial na extração foi estudado em diferentes concentrações dos PE variando de 5 a 25 mg·L⁻¹, além disso volumes do eluente de 200 a 1000 μ L também foram avaliados como se observa na Figura 25.

Figura 25. Efeito da concentração inicial (a) e do volume do eluente (b) na extração de losartana, triclosan e bisfenol A por MOF-Zn@GO



Geralmente, uma concentração inicial mais alta do adsorvato na solução leva a maiores capacidades de adsorção, porém se a concentração inicial aumenta, pode ocorrer saturação dos poros do MOF, levando a uma desaceleração na taxa de adsorção tornando os locais de ligação do MOF progressivamente ocupados (Targuma et al., 2023). Com base nas porcentagens de extração, uma concentração inicial de 15 mg·L⁻¹ foi estabelecida para cada PE (Figura 25a). O volume de eluente na D μ SPE (Figura 25b) usando MOFs é um parâmetro crucial que afeta a eficiência no processo de extração. O solvente deve solvatar o soluto (PE), superando as forças intermoleculares que o ligam ao MOF sem desencadear uma reação química (Verma et al., 2024). De acordo com os resultados, um volume de eluente de 600 μL foi utilizado para o processo de dessorção dos PE.

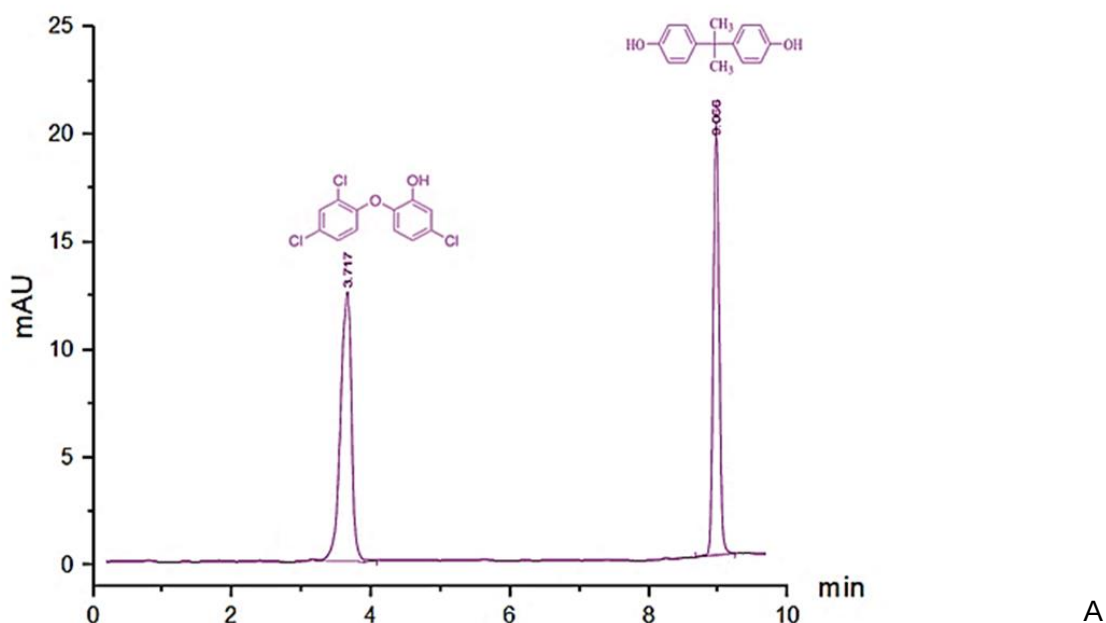
MOF-Zn@GO exibiu a melhor extração de TN e BA de solução aquosa seguindo os parâmetros: pH 7,5 para o TN e o Ba, 10 mg de sorvente, 4 min de sonicação e volume de 600 μL de ACN (três vezes com 200 μL com uma %Ext do TN de 96,7% ± 1,22 e do BA de 90,4% ± 1,36).

5.5.1 Parâmetros Analíticos

Para avaliar o desempenho do método D μ SPE, a linearidade dos testes foi realizada na faixa linear de 0,1 a 50 μg·mL⁻¹ para os PE. O valor do coeficiente de correlação foi de 0,996 para TN e 0,995 para BA o que indicou boa linearidade seguindo a equação de regressão $y = 16,192x - 7,8484$ para TN e $y = 16,152x - 6,2552$ para BA. O limite de detecção foi de 0,050 μg·mL⁻¹ para TN e BA e o limite de quantificação (LOQ) foi de 0,100 μg·mL⁻¹ para TN e BA. O %RSD (n=5) calculado foi de 1,62 para triclosan e 1,85 para bisfenol A na

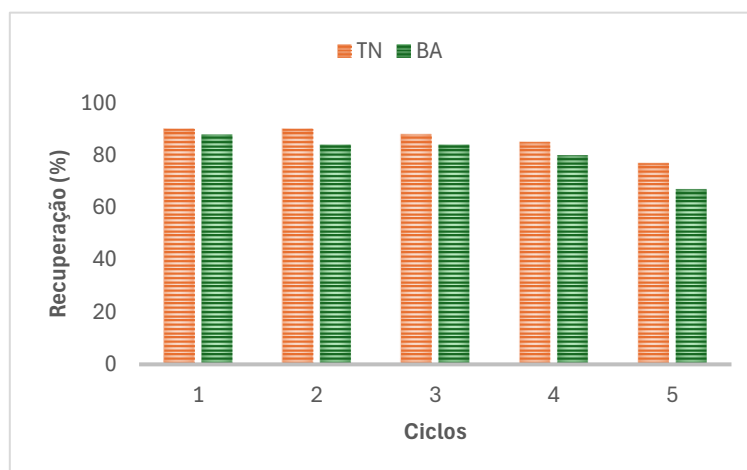
concentração de $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, indicando boa precisão e reprodutibilidade do método. A precisão do método desenvolvido foi avaliada através de ensaios de fortificação com concentração de $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de TN e BA. A recuperação variou de 89,2 a 90,2 % indicando que o método foi exato de acordo com as diretrizes da ANVISA. Guia nº 10/2017. MOF-Zn@GO como sorvente apresentou fator de pré-concentração de 494 para o TN e 471 para o BA. A Figura 26 indica os cromatogramas de uma das amostras de água apresentando os PE na concentração de $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Figura 26. Cromatograma do TN e BA na concentração de $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$



reutilização do MOF-Zn@GO foi avaliada através de cinco ciclos consecutivos de extração. Os resultados indicaram reutilização satisfatória por pelo menos quatro ciclos, com variações de aproximadamente 0,8% para TN e 1,2% para BA representadas na Figura 27, o que sugere um desempenho robusto do material para os poluentes testados.

Figura 27. Reutilização do sorvente MOF-Zn@GO na D μ SPE dos PE estudados



Os resultados descreveram o uso de MOF-M@GO (M: Cu e Zn) como um sorvente rápido e eficiente em D μ SPE de PE mesmo em baixas concentrações. A alta área superficial e grupos funcionais disponíveis no MOFs funcionalizados contribuem para maior capacidade de sorção do analito alvo, resultando em extração eficiente. A estabilidade química dos materiais obtidos foi evidenciada pela sua resistência aos efeitos da exposição a produtos químicos, por exemplo, solventes orgânicos, ácidos, bases e soluções aquosas. Esta estabilidade garante a integridade do material durante a preparação e análise da amostra, contribuindo para resultados reproduzíveis. A escalabilidade dos métodos de síntese e a robustez dos MOFs tornam o D μ SPE de diferentes contaminantes orgânicos emergentes adequado para aplicações industriais devido ao seu alinhamento com os princípios da química verde, minimizando o volume de solventes orgânicos, gerando baixos níveis de resíduos, que facilita o tratamento de efluentes. Finalmente, o uso de MOF-Zn@GO e MOF-Cu@GO como sorvente em D μ SPE oferece uma abordagem promissora para a extração sensível, rápida e eficiente de PE com aplicações potenciais em vários campos, incluindo análise farmacêutica e monitoramento ambiental

6 PERSPECTIVAS

- Facilitar a aplicação dos MOFs como sorventes extratores no desenvolvimento das técnicas de préconcentração dos poluentes emergentes.
- Avaliar a seletividade dos MOFs em amostras reais contendo poluentes emergentes de diferente natureza, tendo uma amostra com uma mistura dos compostos e estudar a adsorção
- Realizar a validação analítica dos poluentes triclosan e bisfenol A usando MOF-Cu@GO como sorvente extrator.
- Avaliar materiais de baixo custo na funcionalização dos MOFs e aplicar como sorventes extratores na D μ SPE de poluentes emergentes em amostras reais.
- Provocar reflexão sobre a aplicação de métodos de pré-concentração simples, rápidos e fáceis na determinação de poluentes emergentes na água. Principalmente métodos que possam ser desenvolvidos sem a necessidade de laboratórios sofisticados.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Estruturas metal-orgânicas à base de Cu (II) e Zn (II) funcionalizadas com óxido de grafeno (MOF-M@GO) foram sintetizadas, caracterizadas com sucesso evidenciando a cristalinidade, estabilidade térmica e áreas superficiais de 363 m²g⁻¹ para o MOF-Cu@GO e 330 m²g⁻¹ para o MOF-Zn@GO.
- O MOF funcionalizado manteve suas propriedades, como estrutura mesoporosa, sítios inorgânicos disponíveis e alta área superficial, permitindo interações químicas tipo ligações de hidrogênio e interações π - π entre moléculas de PE e o sorvente.
- O estudo de equilíbrio de adsorção revelou que a adsorção dos PE apresenta um processo espontâneo e endotérmico que segue o modelo de pseudo-segunda e o modelo de Freundlich.
- A capacidade máxima de adsorção dos sorvente foi de 415 mg·g⁻¹ de MOF-Cu@GO para o LP e 300 mg·g⁻¹ e 275 mg·g⁻¹ para MOF-Zn@GO para o TN e BA, respectivamente.
- Sob condições ideais a porcentagens de extração da LP no MOF-Cu@GO foi de 99,8% $\pm$ 2,6 e do BA e TN no MOF-Zn@GO foi de 96,7% $\pm$ 1,2 e do BA de 90,4% $\pm$ 1,4.
- O MOF-Cu@GO pode ser utilizado em até 3 ciclos de extração e o MOF-Zn@GO até 4 ciclos, com tempo determinação de 30 min.
- Os novos sorventes MOF-M@GO (M: Cu, Zn), são um material promissor para extração de PE em amostras de água com potenciais aplicações em diversos campos, incluindo análise farmacêutica e monitoramento ambiental.

REFERÊNCIAS

- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. (2017). Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Quim. Nova*, 40(9), 1094-1110
- FARTO, C. D.; ATHAYDE JÚNIOR, G. B.; SENA, R. F.; ROSENHAIM, R. (2021). Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 18(6), 1-19
- SELLAOUI L, GÓMEZ-AVILÉS A, DHAOUADI F, BEDIA J, BONILLA-PETRICIOLET A, RTIMI, S. BELVER C. (2023) Adsorption of emerging pollutants on lignin-based activated carbon: Analysis of adsorption mechanism via characterization, kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 452, Part 2, 139399
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139399>
- ROJAS, S.; ARENAS-VIVO, A.; HORCAJADA, P. (2019). Metalorganic frameworks: A novel platform for combined advanced therapies. *Coordination Chemistry Reviews*, 388, 202-226
- REGULAMENTO (UE) N.º 10/2011 DA COMISSÃO de 14 Janeiro de 2011.
[//efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://eurlex.europa.eu/legalcontent/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:02011R0010-20150226&from=DE](https://eurlex.europa.eu/legalcontent/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:02011R0010-20150226&from=DE). 2011R0010 — PT — 26.02.2015 — 005.001 — 1
- LEE, H. B.; PEART, T. E.; SVOBODA, M. L. (2015). Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A*, 1094(1-2), 122-129
- LOCATELLI, M. A. F.; SODRE, F. F.; JARDIM, W. F. (2011). Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60(3), 385-393
- MACHADO, G. C. (2015). Contaminantes químicos emergentes em águas naturais e de abastecimento público: desenvolvimento analítico e estudo de caso envolvendo capitais estaduais do Brasil [Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná]. Repositório UFPR: acervodigital.ufpr.br
- DU Y, XU X, LIU, Q, BAI L, HANG K, WANG D, (2022) Identification of organic pollutants with potential ecological and health risks in aquatic environments: Progress and challenges. *Sci Total Environ*. 806, 150691
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150691>
- GHORBANI MAHDI, AGHAMOHAMMADHASSAN M, GHORBANI H, ALI ZABIHI A. (2020). Trends in sorbent development for dispersive micro-solid phase extraction. *Microchemical Journal*. 158, 105250, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105250>
- DUGHERI S, MARRUBINI G, MUCCI N, CAPPELLI G, BONARI A, POMPILIO I, TREVISANI L, ARCANGELI G, GIULIO. (2020) A review of micro-solid-phase extraction techniques and devices applied in sample pretreatment coupled with chromatographic analysis. *Acta Chromatogr*. 33, <https://doi.org/10.1556/1326.2020.00790>

ROCÍO-BAUTISTA, P.; TERMOPOLI, V. (2019). Metal–Organic Frameworks in Solid-Phase Extraction Procedures for Environmental and Food Analyses. *Chromatographia*, Vol. 82, 1191-1205

ROCÍO-BAUTISTA, P; PINO, V; PASÁN, J; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, I; AYALA, JH; RUIZ-PÉREZ, C; AFONSO, AM (2018). Insights in the analytical performance of neat metal-organic frameworks in the determination of pollutants of different nature from waters using dispersive miniaturized solid-phase extraction and liquid chromatography. *Talanta*. 179, 775-783. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.12.012>

GORDI Z, GHORBANI M, AHMADIAN KHAKHIYANI M.(2020) Adsorptive removal of enrofloxacin with magnetic functionalized graphene oxide@ Metal-organic frameworks employing D-optimal mixture design. *Water Environ Res*. 92, 11, 1935-1947 <https://doi.org/10.1002/wer.1346>

MOHARRAMNEJAD M, ALI EHSANI, MEHRNAZ SHAHI, SAJJAD GHARANLI, HOSSEIN SAREMI, RAHIME ESHAGHI MALEKSHAH, ZAHRA SALMANIVAND BASMENJ, SABA SALMANI, MOHAMMAD MOHAMMADI,(2023) MOF as nanoscale drug delivery devices: Synthesis and recent progress in biomedical applications, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 81,104285, <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104285>

SINGH P, RANJAN N (2024),Ecological impact of pharmaceutical pollutants and options of river health improvements - A risk analysis-based approach, *Science of The Total Environment*, 928, 172358, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172358>

QUEIROZ, F. B.; BRANDT, E. M. F.; AQUINI, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; AFONSO, R. J. C. F. (2012). Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptores in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. *Water Science and Technology*, 66(12), 2562-2569

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. (2014). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas, and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72, 3-27

ALVES, T. C.; GIRARDI, R.; PINHEIRO, A. (2017). Micropoluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 14, 1

TYAGI, I. RAMA & MUJAWAR K, DEHGHANI M, MOHAMMAD HADI. (2024). Emerging pollutants in the aqueous solution. 10.1016/B978-0-443-18618-9.00010-3

SAJID, M. (2017). Porous membrane protected micro-solid-phase extraction: a review of features, advancements, and applications. *Anal Chim Acta* 965:36–53

R.R, R., Julius, A., T.Y, S (2024). Advancements in nanocomposites for wastewater treatment addressing emerging pollutants and contaminants. *Nanotechnol. Environ. Eng.* 9, 99–110 <https://doi.org/10.1007/s41204-023-00352-7>

BONFILIO, R.; TARLEY, C.; PEREIRA, G.; SALGADO, H.; ARAÚJO, M. (2009). Multivariate optimization and validation of an analytical methodology by RP-HPLC for the determination of losartan potassium in capsules. *Talanta*. 80(1), 236-241. 10.1016/j.talanta.2009.06.060

GURUPADAYYA, B.M; TENGLI, A.; SHIVAKUMAR, G. (2015). UPLCMS Method Development and Validation of Amlodipine, Hydrochlorthiazide and Losartan in Combined Tablet Dosage Form. *American Journal of Analytical Chemistry*. 6(3), 228-238

BARROS DSL, DOS SANTOS FMC, TEIXEIRA TB.(2023). Análise das prescrições de anti-hipertensivos em unidade da atenção primária à saúde do Distrito Federal. *Rev Contexto & Saúde*, 23(47):e11962

MOAZENI, M., EBRAHIMPOUR, K., MOHAMMADI, F. ET AL (2023). Human health risk assessment of Triclosan in water: spatial analysis of a drinking water system. *Environ Monit Assess* 195, 1171. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11789-3>

STACKELBERG, P. E.; GIBBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOT, R. L. (2007). Persistence of pharmaceutical compounds and other organicwastewater contaminants in chlorinated drinking water as a function of time. *Science of the Total Environment*, Vol. 373(1), 240–249

JABŁOŃSKA-TRYPUĆ A. A review on triclosan in wastewater: Mechanism of action, resistance phenomenon, environmental risks, and sustainable removal techniques. *Water Environ Res*. 2023 Sep;95(9):e10920. doi: 10.1002/wer.10920. PMID: 37610032

VANDENBERG, L.N.; COLBORN T.; HAYES T.B.; HEINDEL J.J.; JACOBS D.R.; LEE D.H.; SHIODA T.; SOTO A.M.; VOM SAAL F.S.; WELSHONS W.V.; ZOELLER R.T.; MYERS D.R. (2012). Hormones and Endocrine-Disrupting Chemicals: Low-Dose Effects and Nonmonotonic Dose Responses. *Endocrine Reviews*.33(3), 378-455

DA SILVA, A.P., SILVA, H. DE S.R. AND ARGONDIZO, A. 2023. Tratamento de soluções aquosas contendo bisfenol A pôr eletrocoagulação: avaliação do efeito da variação de pH inicial, corrente aplicada e presença de anodo particulado. *Brazilian Journal of Development*. 9, 10 (Oct. 2023), 28712–28723. DOI:<https://doi.org/10.34117/bjdv9n10-079>

STEFANAKIS, A.; BECKER, J. (2016). A Review of Emerging Contaminants in Water: Classification, Sources, and Potential Risks. *impact of water pollution on human health and environmental sustainability*. IGI Glob. p. 26

ARMAN, N.Z.; SALMIATI, S.; ARIS, A.; SALIM, M.R.; NAZIFA, T.H.; MUHAMAD, M.S.; MARPONGAHTUN, M. (2021). A Review on Emerging Pollutants in the Water Environment: Existences, Health Effects and Treatment Processes. *Water*, 13(22), 3258

POZO, LAURA & ALARCÓN-GÓMEZ, BLANCA & RODRÍGUEZ-GÓMEZ, ROCÍO & GARCÍA-CÓRCOLES, MARÍA & CIPA, MORSINA & ZAFRA GOMEZ, A.. (2018). Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. *Talanta*. 192. 10.1016/j.talanta.2018.09.056

RICHARDSON, S. D.; KIMURA. S. Y. (2020). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem*. 92(1), 473–505

PENA-PEREIRA, F.; BENDICHO, C.; MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ, D.; MARTÍN-ESTEBAN, A.; DÍAZ ÁLVAREZ, M.; PAN, Y.; COOPER, J.; YANG, Z.; SAFARIK, I.; POSPISKOVA, K.; .SEGUNDO, M. A.; PSILLAKIS, E. (2021). Miniaturized analytical methods for determination of environmental contaminants of emerging concern. A review *Analytica Chimica Acta*, Vol. 1158, 238108

A. CHISVERT, S. CÁRDENAS, R. LUCENA,(2019) Dispersive micro-solid phase extraction. Anal Chem.112, 226-233<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.12.005>

TOKALIOĞLU, S. SHUKRIA, Y. YAKUP, P. ŞABAN,(2024) Selective and fast magnetic dispersive solid phase micro-extraction of copper and lead in water and vegetables after synthesis of magnetic mesoporous carbon. Talanta. 266,125002
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125002>

FURUKAWA, H.; CORDOVA, K. E.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. (2013). The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. Science 341(6149), 1230444-1230444

LI, B.; WEN, H.; CUI, Y.; ZHOU, W.; QIAN, G.; CHEN, B. (2016). Emerging Multifunctional Metal-Organic Framework Materials. Advanced Materials 28(40), 1–42

ZHANG SHU, LAN CHEN A; JIAQI WANG; GANG SONG C A.; YUE ZHANG; MUQING QIU A.; JUNZHOU MA D A.; LINTIANYANG HUANG; XIANGXUE (2021) Applications of water-stable metalorganic frameworks

BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X.-M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; PAIK SUH, M.; REEDIJK, J. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). Pure Appl. Chem. 85(8), 1715–1724

STOCK, N.; BISWAS, S. (2012). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. Chem. Rev. 112, 933–969

QU, X.-L.; YAN, B. LN(III). (2018). Functionalized Metal–Organic Frameworks Hybrid System: Luminescence Properties and Sensor for trans, trans -Muconic Acid as a Biomarker of Benzene. Inorg. Chem. 57, 7815–7824

OLAJIRE, A. A. (2018). Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO₂ capture and conversion for sustainable energy future. Renew. Sustain. Energy Rev. 92, 570–607

YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M.; KIM, J. (2013). Reticular synthesis and the design of new materials. Nature 423, 705–714

EDDAOUDI, M.; KIM, J.; ROSI, N.; VODAK, D.; WACHTER, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. (2002). Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. Science 295(5554), 469–472

TRANCHEMONTAGNE, D. J.; HUNT, J. R.; YAGHI, O. M. (2008). Room temperature synthesis of metalorganic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. Tetrahedron 64(36), 8553–8557

AN, J.; FARHA, O. K.; HUPP, J. T.; POHL, E.; YEH, J. I; ROSI, N. L. (2012). Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework. Nat. Commun. 3, 604–606

HASHEMZADEH B, ALAMGHOLILOO H, NOROOZI PESYAN N, ASGARI E, AMIR SHEIKHMOHAMMADI, JABER YEGANEH, HASSAN HASHEMZADEH, (2021).

Degradation of ciprofloxacin using hematite/MOF nanocomposite as a heterogeneous Fenton-like catalyst: A comparison of composite and core-shell structures, *Chemosphere*, 281,130970, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130970>

RANI, L., KAUSHAL, J., SRIVASTAV, A.L. ET AL. (2020) A critical review on recent developments in MOF adsorbents for the elimination of toxic heavy metals from aqueous solutions. *Environ Sci Pollut Res* 27, 44771–44796 <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10738-8>

ZHANG, F.; ZHANG, J.; ZHANG, B.; ZHENG, L.; CHENG, X.; WAN, Q.; HAN, B.; ZHANG, J. (2020). CO₂ controls the oriented growth of metalorganic framework with highly accessible active sites. *Nature Communications*, 11(1), 1431

ZHANG, Q.; CHEN, M.; ZHONG, L.; YE, Q; JIANG, S.; HUANG, Z. (2018). Highly Effective Removal of Metal Cyanide Complexes and Recovery of Palladium Using Quaternary-Ammonium-Functionalized MOFs. *Molecules*, 23(8), 2018

LEE, Y. R.; KIM, J.; AHN, W. S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J. Chem. Eng.* 30(), 1667–1680

PEARSON, G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533–3539

YAGHI, O. M.; LI, H.; EDDAOUDI, M. & O'KEEFFE, M.; LI, H. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metalorganic framework. *Nature* 402, 276–279

PANDEY, A.; DHAS, N.; PRASHANT D.; CARO C.; PATIL, P.; GARCIA-MARTIN, BHARATH PADYA, M. L.; NIKAM, A.; MEHTA, T.; MUTALIK, S. (2020). Heterogeneous surface architected metal-organic frameworks for cancer therapy, imaging, and biosensing: A state-of-the-art review. *Coordination Chemistry Reviews*, 409, 213212

ROJAS, S.; ARENAS-VIVO, A.; HORCAJADA, P. (2019). Metalorganic frameworks: A novel platform for combined advanced therapies. *Coordination Chemistry Reviews*, 388, 202-226

Y. LIANG, Q. ZHANG, S. LI, J. FEI, J. ZHOU, S. SHAN, Z. LI, H. LI, S. CHEN.(2022) Highly efficient removal of quinolones by using the easily reusable MOF derived-carbon. *J. Hazard. Mater.* 423, 127181 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127181>

ELTAWEL A, E. ABD EL-MONAEM, G. EL-SUBRUITI, B. ALI, M. ABD EL-LATIF, A. OMER. Graphene oxide incorporated cellulose acetate beads for efficient removal of methylene blue dye, isotherms, kinetic, mechanism and co-existing ions studies. *J. Porous Mater.* 30, 607–618 (2023) <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01347-6>

AMENAGHAWON, A. N., ANYALEWECHI, C. L., OSAZUWA, O. U., ELIMIAN, E. A., ESHIEMOGIE, S. O., OYEFOLU, P. K., & KUSUMA, H. S. (2023). A comprehensive review of recent advances in the synthesis and application of metal-organic frameworks (MOFs) for the adsorptive sequestration of pollutants from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 311, 123246

ANUP P., KARMAKAR A., J. L. POMBEIRO A., (2024) Aspects of Hydrothermal and Solvothermal Methods in MOF Chemistry. *Synthesis and Applications in Chemistry and Materials*. 9, 281-312. https://10.1142/9789811283208_0009

SAEED, S., BASHIR, R., REHMAN, S. U., NAZIR, M. T., ALOTHMAN, Z. A., MUTEB ALJUWAYID, A., ... & ADNAN, A. (2022). Synthesis and characterization of ZIF-67 mixed matrix nanobiocatalysis for CO₂ adsorption performance. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10, 891549

SAĞLAM, S., TÜRK, F. N., & ARSLANOĞLU, H. (2023). Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 110568

WIŚNIEWSKA, P., HAPONIUK, J., SAEB, M. R., RABIEE, N., & BENCHERIF, S. A. (2023). Mitigating metal-organic framework (MOF) toxicity for biomedical applications. *Chemical Engineering Journal*, 144400

MENG, Z., QIU, Z., SHI, Y., WANG, S., ZHANG, G., PI, Y., & PANG, H. (2023). Micro/nano metal–organic frameworks meet energy chemistry: a review of materials synthesis and applications. *eScience*, 3(2), 100092

LIN, G., ZENG, B., LI, J., WANG, Z., WANG, S., HU, T., & ZHANG, L. (2023). A systematic review of metal organic frameworks materials for heavy metal removal: Synthesis, applications, and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 460, 141710

XU, S., DONG, A., HU, Y., YANG, Z., HUANG, S., & QIAN, J. (2023). Multidimensional MOF-derived carbon nanomaterials for multifunctional applications. *Journal of Materials Chemistry A*

MOHAN, B., KUMARI, R., SINGH, G., SINGH, K., POMBEIRO, A. J., YANG, X., & REN, P. (2023). Covalent organic frameworks (COFs) and metal-organic frameworks (MOFs) as electrochemical sensors for the efficient detection of pharmaceutical residues. *Environment International*, 107928

SHAIKHUTDINOV, I. K., RYAZANOVA, T. K., LIMAREVA, L. V., & SOKOLOV, A. V. (2023). Application of metal-organic frameworks to high-performance liquid chromatography. *Journal of Analytical Chemistry*, 78(1), 1-17

LEE, G., YOO, D. K., AHMED, I., LEE, H. J., & JHUNG, S. H. (2023). Metal-organic frameworks composed of nitro groups: Preparation and applications in adsorption and catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138538

AHMED, I., MONDOL, M. M. H., JUNG, M. J., LEE, G. H., & JHUNG, S. H. (2023). MOFs with bridging or terminal hydroxo ligands: Applications in adsorption, catalysis, and functionalization. *Coordination Chemistry Reviews*, 475, 214912

YI, S., SHI, W., YANG, X., & YAO, Z. (2023). Engineering sensitive gas sensor based on MOF-derived hollow metal-oxide semiconductor heterostructures. *Talanta*, 258, 124442

ELMEHRATH, S., NGUYEN, H. L., KARAM, S. M., AMIN, A., & GREISH, Y. E. (2023). BioMOF-based anti-cancer drug delivery systems. *Nanomaterials*, 13(5), 953

ZEYNI, V., KARIMI, S., & NAMAZI, H. (2023). Surface PEGylation of ZIF-8 metal-organic framework based on magnetic hydroxyapatite as a pH/magnetic targeting responsive system for anticancer drug delivery. *Microporous and Mesoporous Materials*, 354, 112544

LIN, Z., LIAO, D., JIANG, C., NEZAMZADEH-EJHIEH, A., ZHENG, M., YUAN, H., ... & LU, C. (2023). Current status and prospects of MIL-based MOF materials for biomedicine applications. *RSC Medicinal Chemistry*, 14(10), 1914-1933

SALAHSHOORI, I., JORABCHI, M. N., GHASEMI, S., GOLRIZ, M., WOHLRAB, S., & KHONAKDAR, H. A. (2023). An in silico study of sustainable drug pollutants removal using carboxylic acid functionalized-MOF nanostructures (MIL-53 (Al)-(COOH) 2): Towards a greener future. *Desalination*, 559, 116654

M. SHEYKHAN, Z. ALADAGHLO, S. JAVANBAKHT, Z. FAKHARI, A. ZAVAREH, A. SHAABANI, (2023) Carbon nanotubes/metal-organic framework based magnetic dispersive micro-solid phase extraction for the determination of triazole fungicides in wastewater and soil samples. *Microchemi J.* 193, 109149
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109149>

F. REZAEI, M. MASROURNIA, M.PORDEL,(2023) Simultaneous determination of four aflatoxins using dispersive micro solid phase extraction with magnetic bimetallic MOFs composite as a sorbent and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Microchem J.*189,108506 <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108506>

P. ROCÍO-BAUTISTA, V. PINO, J. PASAN, I. LOPEZ, J. AYALA, C. RUIZ, A. AFONSO, Insights in the analytical performance of neat metal-organic frameworks in the determination of pollutants of different nature from waters using dispersive miniaturized solid-phase extraction and liquid chromatography. *Talanta*, 179, 775-783 (2018)
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.12.012>

F. GHAEMI, A. AMIRHASSAN. Microcrystalline cellulose/metalorganic framework hybrid as a sorbent for dispersive micro-solid phase extraction of chlorophenols in water samples. *J. Chromatogr. A.* 1626, 461386 (2020)
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461386>

HAN, L.; ZHANG, X.; LI, D.; LI, M.; QIN, P.; TIAN, S.; WANG, Y.; LU, M.; CAI, Z. (2021). Fabrication of stable multivariate metal-organic frameworks with excellent adsorption performance toward bisphenols from environmental samples. *Talanta Dec* 1(235):122818

M. ABAD, M. MASROURNIA, A. JAVID (2024). Synthesis of novel MOF-on-MOF composite as a magnetic sorbent to dispersive micro solid phase extraction of benzodiazepine drugs prior to determination with HPLC-UV. *Microchem J.*197, 109797(2024) <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109797>

K. NOURIASL, A. GHIASVAND (2023). A COPPER-BASED MOF/COF hybrid as an innovative fiber coating for SPME sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental matrices. *Talanta Open.* 8. 100262

A. DOMÁN, S. KLÉBERT, J. MADARÁSZ, G.SÁFRÁN, Y. WANG, K. LÁSZLÓ (2020) Graphene Oxide Protected CopperBenzene-1,3,5-Tricarboxylate for Clean Energy Gas Adsorption. *Nanomater.*10,1182 <https://doi.org/10.3390/nano10061182>

O. AKHAVAN, K. BIJANZADA, A. MIRSEPAHA (2014) of graphene from natural and industrial carbonaceous wastes. *RSC Adv*, 4, 20441<https://doi.org/10.1039/C4RA01550A>

FERREIRA DO NASCIMENTO R, ALVES DE LIMA A, BASTOS VIDAL C, DE QUADROS MELO D CABRAL RAULINO G. (2014). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p. : il. ; 21 cm

MORADI Z, A. DIL E., A. ASFARAM. (2019) Dispersive micro-solid phase extraction based on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Ti-MOF}$ as a magnetic nanocomposite sorbent for the trace analysis of caffeic acid in the medical extracts of plants and water samples prior to HPLC-UV analysis. *Analyst*, 144, 4351-4361 <https://doi.org/10.1039/C9AN00120D>

SINGH R, A. SHAKYA, R. NAIK, N. SHALAN (2015). Stability-Indicating HPLC Determination of Gemcitabine in Pharmaceutical Formulations. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 862592, 12 <https://doi.org/10.1155/2015/862592>

PÉREZ, A & M., M & RENTERÍA-TAPIA, VICTOR & OJEDA, M & O, C. (2019). Graphene oxide with the addition of different values of Ag nanoparticles.. *Journal of Physics: Conference Series*. 1221. 012013. 10.1088/1742-6596/1221/1/012013

YARDIMCI, B., KANMAZ, N., BUĞDAYCI, M., & DEMIRCIVI, P. (2024). Synthesis of CuBDC metal-organic framework supported zinc oxide via ball-milling technique for enhanced adsorption of Orange-II. *Surfaces and Interfaces*, 104122

HASSAN ALAMGHOLILLOO, SADEGH ROSTAMNIA, KAIQIANG ZHANG, TAE HYUNG LEE, YOON-SIK LEE, RAJENDER S. VARMA, HO WON JANG, AND MOHAMMADREZA SHOKOUHIMEHR. (2020). Boosting Aerobic Oxidation of Alcohols via Synergistic Effect between TEMPO and a Composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu-BDC}/\text{GO}$ Nanocatalyst. *ACS Omega*, 5(10), 5182-5191

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

ZHANG, Q.; CHEN, M.; ZHONG, L.; YE, Q; JIANG, S.; HUANG, Z. (2018). Highly Effective Removal of Metal Cyanide Complexes and Recovery of Palladium Using Quaternary-Ammonium-Functionalized MOFs. *Molecules*, 23(8), 2086

GUPTA, N. K., BAE, J., KIM, S., & KIM, K. S. (2021). Fabrication of Zn-MOF/ZnO nanocomposites for room temperature H_2S removal: Adsorption, regeneration, and mechanism. *Chemosphere*, 274, 129789

WEI, YP., ZHANG, YW., CHEN, JS. ET AL (2020). An electrochemiluminescence biosensor for p53 antibody based on Zn-MOF/GO nanocomposite and Ag^+ -DNA amplification. *Microchim Acta* 187, 455 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04425-1>

XU H., ZHANG D, WENG X, WANG D, D. CAI. (2022) Electrochemically reduced graphene oxide/Cu-MOF/Pt nanoparticles composites as a high-performance sensing platform for sensitive detection of tetracycline. *Mikrochim. Acta*. 189, 201 <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05304-7>

MORE, M. S., BODKHE, G. A., SINGH, F., KIM, M., & SHIRSAT, M. D. (2023). Metal-organic framework-reduced graphene oxide ($\text{Zn-BDC}@ \text{rGO}$) composite for selective discrimination among ammonia, carbon monoxide, and sulfur dioxide. *Applied Physics A*, 129(12), 828

ZHANG, G., WU, W., YAO, M., CUI, Y., JIAO, Y., QU, H., & XU, J. (2024). A graphene@Cu-MOF hybrid synthesized by mechanical ball milling method and its flame retardancy and smoke suppression effect on EP. *Chemosphere*, 346, 140521

WEI, GUIDAN & YU, JI & GU, MIN & TANG, TONG. (2016). Dielectric relaxation and hopping conduction in reduced graphite oxide. *Journal of Applied Physics*. 119. 224102. 10.1063/1.4953357

SHAH H, K. AHMAD, H. AMMARA, S. PARVEEN, M. ASHFAQ, A. RAUF, T. AZIZ (2021). Water stable graphene oxide metal-organic frameworks composite (ZIF-67@GO) for efficient removal of malachite green from water. *Food Chem Toxicol*. 154,112312 <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112312>

GULIYEVA, N. A., ABASZADE, R. G., KHANMAMMADOVA, E. A., & Azizov, E. M. (2023). Synthesis and analysis of nanostructured graphene oxide. *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 15(1), 23-30

ZHANG, F.; ZHANG, J.; ZHANG, B.; ZHENG, L.; CHENG, X.; WAN, Q.; HAN, B.; ZHANG, J. (2020). CO₂ controls the oriented growth of metalorganic framework with highly accessible active sites. *Nature Communications*, 11(1), 1431

CHEN, Z.; LI, Z.; CHEN, J.; TAN, H.; WU, J.; QIU, H. (2022). Selective Adsorption of Rare Earth Elements by Zn-BDC MOF/Graphene Oxide Nanocomposites Synthesized via In Situ Interlayer-Confined Strategy. *Ind. Eng. Chem. Res*

CAPSONI D, GUERRA G, PUSCALAU C, MARASCHI F, BRUNI G, MONTEFORTE F, PROFUMO A, STURINI M (2021) Zinc Based Metal-Organic Frameworks as Ofloxacin Adsorbents in Polluted Waters: ZIF-8 vs. Zn₃(BTC)₂. *Int. J. Environ. Res. Public Health*.18(4):1433 (2021) <https://doi.org/10.3390/ijerph18041433>

EBRAHIMI NAGHANI, M., NEGHABI, M., ZADSAR, M., & ABBASTABAR AHANGAR, H. (2023). Synthesis and characterization of linear/nonlinear optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide-based zinc oxide nanocomposite. *Scientific Reports*, 13(1), 1496

PISHBIN, R., MOHAMMADI, T., & TOFIGHY, M. A. (2023). PVDF ultrafiltration membranes containing copper oxide-charcoal based graphene oxide nanohybrids with enhanced performance and antifouling properties. *Process Safety and Environmental Protection*, 176, 180-195

ZHAO, S. FANG, Y. GAO, J. BI J. (2022) Removal of aqueous pharmaceuticals by magnetically functionalized Zr-MOFs: Adsorption Kinetics, Isotherms, and regeneration. *J. Colloid Interface Sci*. 615, 876–886 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.02.018>

SHAKER, M. A., ALSHITARI, W. H., BASHA, M. T., ALY, N. A., ASIM, M., ALBISHRI, H. M., ... & YAKOUT, A. A. (2024). Synergetic impact of copper nanoparticles and polyaniline reinforced graphene oxide nanocomposite on the sequestration of tetracycline antibiotic from milk and wastewaters samples. *Materials Today Communications*, 38, 107869

PLOYCHOMPOO, S., LIANG, Q., ZHOU, X., WEI, C., & LUO, H. (2021). Fabrication of Zn-MOF-74/polyacrylamide coated with reduced graphene oxide (Zn-MOF-74/rGO/PAM)

for As (III) removal. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 125, 114377

HAN, L.; ZHANG, X.; LI, D.; LI, M.; QIN, P.; TIAN, S.; WANG, Y.; LU, M.; CAI, Z. (2021). Fabrication of stable multivariate metal-organic frameworks with excellent adsorption performance toward bisphenols from environmental samples. *Talanta* Dec 1(235):122818

ESKANDARI, K. GHARAGOZLOU, M., & SADJADI, S. (2023) Nano-porous Cu-Co bimetallic MOF-based modified carbon paste electrode for electrochemical sensing of mesalazine. *J Mater Sci: Mater Electron* 34, 778 <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10128-z>

KUMARI, V.; SINGH, P. P.; KAUSHAL, S. (2022). Synthesis and applications of metalorganic frameworks and graphene-based composites: A review. *Polyhedron* Vol. 214, 1 March 2022, 115645

AMINI, S., EBRAHIMZADEH, H., SEIDI, S., & JALILIAN, N. (2021). Application of electrospun polyacrylonitrile/Zn-MOF-74@ GO nanocomposite as the sorbent for online micro solid-phase extraction of chlorobenzenes in water, soil, and food samples prior to liquid chromatography analysis. *Food Chemistry*, 363, 130330

BAZARGAN, M., GHAEMI, F., AMIRI, A., & MIRZAEI, M. (2021). Metal–organic framework-based sorbents in analytical sample preparation. *Coordination Chemistry Reviews*, 445, 214107

QIN, P., CHEN, D., LI, D., LI, M., MU, M., GAO, Y., ... & LU, M. (2023). Synthesis of spindle-like amino-modified Zn/Fe bimetallic metal-organic frameworks as sorbents for dispersive solid-phase extraction and preconcentration of phytohormones in vegetable samples. *Food Chemistry*, 409, 135272

AHSAN, M.A.; JABBARI, V.; ISLAM, M.T.; TURLEY, R.S.; DOMINGUEZ, N.; KIM H.; CASTRO, E.; HERNANDEZ-VIEZCAS, J.Á.; CURRY, M.L.; LOPEZ, J.; GARDEA-TORRESDEY J.L.; NOVERON J.C. (2019). Sustainable synthesis and remarkable adsorption capacity of MOF/graphene oxide and MOF/CNT based hybrid nanocomposites for the removal of Bisphenol A from water. *Sci Total Environ.* 10(673), 306-317

DAPAAH, M. F.; LIU, B.; CHENG, L. (2021). Adsorption of organic compounds from aqueous solution by pyridine-2-carboxaldehyde grafted mil-101(Cr)-NH₂ Metal-Organic frameworks. *Journal of environmental chemical engineering*, 9(4), 105275.

WANG H, WANGS ,WANG S, FU L, LIBO ZHANG, (2023)The one-step synthesis of a novel metal–organic frameworks for efficient and selective removal of Cr(VI) and Pb(II) from wastewater: Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanisms, *Journal of Colloid, and Interface Science*,640, 230-245,0021-9797. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.108>

HO YS.(2006) Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater.*136(3):681-689

LUO Q, P. LIU, L. BI, L. SHI, J. ZHOU, F. FANG, Q. LV, H. FU, X. LI, J. LI (2024) Selective and efficient removal of ciprofloxacin from water by bimetallic MOF beads:

Mechanism quantitative analysis and dynamic adsorption. *Sep Purif Technol.* 332, 125832. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125832>

ELSHERBINY, A.S., RADY, A., ABDELHAMEED, R.M. et al.(2023) Efficiency and selectivity of cost-effective Zn-MOF for dye removal, kinetic and thermodynamic approach. *Environ Sci Pollut Res* 30, 106860–106875 <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25919-4>

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. 224f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005. Disponível em:<<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 10 Mar. 2024

MEHDI S, ARAVAMUDAN K (2024), Chapter 6 - Metal organic framework adsorbents for the removal of emerging pollutants and their adsorption mechanisms. *Sustainable Remediation Technologies for Emerging Pollutants in Aqueous Environment* Elsevier, 2024,111-135,9780443186189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18618-9.00008-5>

F.G. QUINTERO-ÁLVAREZ, D.I. MENDOZA-CASTILLO, C.K. ROJAS-MAYORGA, E. GARCÍA-HERNÁNDEZ, I.A. AGUAYO-VILLARREAL, A. BONILLA-PETRICIOLET (2023). Mechanism, interfacial interactions and thermodynamics of the monolayer adsorption of trace geogenic pollutants from water using mil metal-organic frameworks: Fluorides and arsenates, *Journal of Molecular Liquids* 380, 121665,<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121665>

EL-DESOUKY M G, ABDULAZIZ A. ALAYYAFI, GAMIL A.A.M. AL-HAZMI, ASHRAF A. EL-BINDARY (2024), Effect of metal organic framework alginate aerogel composite sponge on adsorption of tartrazine from aqueous solutions: Adsorption models, thermodynamics, and optimization via Box-Behnken design, *Journal of Molecular Liquids*, 399,124392, ISSN 0167-7322, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124392>

KARIMI, M., DIAZ DE TUESTA, J. L., D. P. GONÇALVES, C. N., GOMES, H. T., RODRIGUES, A. E., & SILVA, J. A. (2020). Compost from municipal solid wastes as a source of biochar for CO₂ capture. *Chemical Engineering & Technology*, 43(7), 1336-1349

BINAEIAN, E., MOTAGHEDI, N., MALEKI, S., & ARJMANDI, M. (2021). Ibuprofen uptake through dimethyl ethylenediamine modified MOF: optimization of the adsorption process by response surface methodology technique. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(1), 1-14

YOHANNES, A., FENG, X., & YAO, S. (2020). Dispersive solid-phase extraction of racemic drugs using chiral ionic liquid-metal-organic framework composite sorbent. *Journal of Chromatography A*, 1627, 461395

BAGHERI, A. R., & Ghaedi, M. (2020). Application of Cu-based metal-organic framework (Cu-BDC) as a sorbent for dispersive solid-phase extraction of gallic acid from orange juice samples using HPLC-UV method. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(5), 5218-5228

G. CASTRO, I. RODRÍGUEZ, M. RAMIL, R. CELA (2019), Selective determination of sartan drugs in environmental water samples by mixed-mode solid-phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere*.224, 562-571 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.137>

MA. OBANDO, J. ESTELA, V. CERDÀ (2008), Multi-syringe chromatography (MSC) system for the on-line solid-phase extraction and determination of hydrochlorothiazide and losartan potassium in superficial water, groundwater, and wastewater outlet samples. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 48, 212-217 <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2008.05.016>

NR. AHMED, FK. IBRAHIM, MS. ABDULLAH (2019), HPLC method for estimation of losartan potassium in pharmaceutical formulation and environmental water samples. *J Phys Chem.*1(2), 108

SHARMA, M., SHARMA, P., JANU, V. C., & GUPTA, R. (2023). Evaluation of Adsorptive Capture and Release Efficiency of MNPs-SA@ Cu MOF Composite Beads Toward U (VI) and Th (IV) Ions from an Aqueous Media. *Langmuir*, 40(1), 541-553

TARGUMA, S. (2023). A graphene oxide/silica oxide/iron oxide nanocomposite modified with an ionic liquid for magnetic solid-phase extraction of selected pharmaceuticals, mycotoxins, and emerging mycotoxins from beer and fruit juices (Doctoral dissertation, University of Johannesburg)

VERMA, R., DHINGRA, G., & MALIK, A. K. (2023). A comprehensive review on metal organic framework based preconcentration strategies for chromatographic analysis of organic pollutants. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 53(2), 415-441

DOS SANTOS ANDREZA, Marli Nascimento, et al. Políticas públicas: o impacto da universalização do saneamento básico no brasil e sua influência na saúde da população. *CONTRIBUCIONES A LAS CIENCIAS SOCIALES*, 2024, vol. 17, no 7, p. e8578-e8578

DINIZ, Cicera Lais Ferreira, et al. Novo marco do saneamento básico: sua relação com a saúde pública e meio ambiente. *CONTRIBUCIONES A LAS CIENCIAS SOCIALES*, 2024, vol. 17, no 7, p. e8631-e8631

GAO, Y., Zheng, L., Duan, L., & Bi, J. (2024). Separable Metal–Organic Framework-Based Materials for the Adsorption of Emerging Contaminants. *Langmuir*. American Chemical Society. 0743-7463. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c01308>

ANVISA. Guia nº 10/2017 – versão 1. Guia para tratamento estatístico da validação analítica. Disponível em: <https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/%281%29Guia+10+v1+Tratamento+estatistico+validacao+analitica.pdf/85b0e965-d72f-4b7c-bd2e-17de13af1976>. Acesso em: 20 julho 2024

APÊNDICE A - REFERÊNCIA DO ARTIGO PUBLICADO

Titulo: Cu (II)-based metal-organic framework functionalized with graphene oxide as a sorbent for the dispersive micro-solid-phase extraction of losartan potassium from water

DOI: 10.1007/s10934-024-01620-w

Journal: Journal of Porous Materials