



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

RENATA PEREIRA DA SILVA

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DA ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA DE $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ E SUA APLICAÇÃO EM BIOSSENSORES E MEIO AMBIENTE

RECIFE, 2018

RENATA PEREIRA DA SILVA

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DA ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA DE
[Cu₃(BTC)₂·(H₂O)₃]_n E SUA APLICAÇÃO EM BIOCENSORES E MEIO
AMBIENTE**

Monografia apresentada à coordenação do Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito necessário à obtenção de Título de licenciada em Química, pelo curso de Licenciatura Plena em Química da UFRPE.

Orientadora: Prof^a Dr^a Katia Cristina da Silva Freitas

RECIFE, 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

- S586s Silva, Renata Pereira da.
Síntese eletroquímica da estrutura metal-orgânica de $[Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_3]_n$ e sua aplicação em biossensores e meio ambiente / Renata Pereira da Silva. – Recife, 2018.
50 f.
- Orientador(a): Katia Cristina da Silva Freitas.
Trabalho de conclusão de curso (Monografia) Licenciatura Plena em Química – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife, 2018.
Inclui referências.
1. Adsorção 2. Biotecnologia 3. Corantes 4. Físico-química I.
Freitas, Katia Cristina da Silva, orient. II. Título

CDD 540

RENATA PEREIRA DA SILVA

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DA ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA DE
[Cu₃(BTC)₂ · (H₂O)₃]_n E SUAS APLICAÇÃO EM BIOSSENSORES E MEIO
AMBIENTE**

Recife, 27 de agosto de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Katia Cristina Silva de Freitas

(UFRPE)

Prof^a Dr^a Sandra Rodrigues de Souza

(UFRPE)

Prof^a Dr^a Suzana Pereira Vila Nova

(UFRPE)

“Anunciarei o amor de DEUS, o SENHOR, e darei graças por tudo o que Ele tem feito; pois o SENHOR nos abençoou ricamente, Ele mostrou grande bondade para com o seu povo por causa da sua compaixão e do seu grande amor”.

Isaías 63. 7

AGRADECIMENTOS

Diante dos anos vividos nessa universidade linda e acolhedora, venho agradecer à todos que contribuíram de maneira direta ou indireta, para que esse sonho fosse realizado.

Quero agradecer primeiramente a DEUS, meu amor maior, meu tudo, por todos os benefícios e cuidados, e principalmente por guiar meus passos na escolha desse curso e por ter me sustentado e ajudado a concluí-lo. Obrigada DEUS! Não merecia nada disso, obrigada por tua misericórdia e teu amor.

Aos meus Pais, Rejane e Josemar, e meu irmão Jonatas, por compreenderem muitas vezes a minha ausência e falta de atenção.

Aos amigos e amigas que fiz ao longo do curso, pelas conversas e ajuda nas atividades, sempre um por todos, e todos por um. Obrigada a todos e todas, se fosse citar nomes esqueceria alguém. Mas gostaria de especificar a turma maravilhosa de Monografia 2018.1, nela está inserida grande parte desses amigos.

À todos os professores e técnicos do DQ, em especial as professoras maravilhosas que tive o prazer de conviver durante os últimos anos. A Prof.^a Katia Cristina que ainda no primeiro período tornou-se minha orientadora, pessoa admirável e um exemplo pra mim, à Professora Claudia Cardoso pelo tempo no PIBIC e PIBIT, e as Professoras Sandra Souza e Suzana Vila Nova, vocês formam a melhor equipe de orientação. Bem como também a Professora Luana Cassandra Breitenbach Barroso Coelho do departamento de Bioquímica da UFPE, que muito nos auxiliou na doação de materiais.

Ao meu amigo José Ailton, mestrando da UFRPE que sempre prontamente nos auxiliou nas Voltametrias, no Laboratório LAQIS.

Às minhas queridas companheiras do Grupo de pesquisa e do Laboratório de eletroquímica, em especial Eloisa Neves pelas conversas, brincadeiras e ajuda nos trabalhos de pesquisa, bem como também ao seu namorado Eliseu que me ajudou na formatação.

RESUMO

As MOFs (Metal-Organic Frameworks) são uma nova classe de materiais porosos conhecidos como redes de coordenação, formam uma extensa classe de materiais cristalinos, apresentando um átomo central (íon metálico) ou aglomerado (cluster metálico) coordenados a moléculas orgânicas (ligantes), em que essa unidade metal-ligante se repete formando uma rede polimérica de complexos metálicos em uma, duas ou três dimensões. Uma das mais importantes propriedades dessa estrutura metal-orgânica é a alta porosidade e grande área superficial, propriedades que serão exploradas para o desenvolvimento de um material adsorvente de corante têxtil em efluente e como imobilizante para a Lectina de *Cratylia Mollis*, uma enzima específica para glicose. A MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ foi obtida por síntese eletroquímica e por via amperométrica utilizando-se uma solução de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, nitrato de sódio e dimetilformamida em água Milli-pore numa razão de 1:1. O precipitado foi filtrado, lavado e seco em uma estufa a 120°C, e em seguida foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR) e por voltametria cíclica. Após a mistura dessa MOF com uma solução que simulou um efluente de indústria têxtil, verificou-se que ela pode ser utilizada em seu tratamento pois foi obtido um efluente sem coloração e houve a estabilização do corante em sua estrutura. Os biossensores desenvolvidos foram elaborados com a fixação da MOF com a lectina, e a pasta de grafite nos eletrodos de platina e ouro. Realizou-se a voltametria cíclica desses sistemas em solução de glicose e frutose. Indicando que a lectina interage com soluções de baixa concentração de glicose com o disco de ouro (5, 10 e 15 mM devido ao aumento dos picos catódicos e anódicos), enquanto que com a placa de platina ela interage com altas concentrações de glicose (20, 40 e 60 mM devido ao aumento dos picos catódicos e anódicos). Não se observou a interação da lectina com a frutose, como já era esperado. Esse sistema pode ser utilizado para a identificação de glicanos em efluentes, e identificação de glicose em amostras reais, não sendo necessária uma grande quantidade de amostra para a identificação, tornando o método eficiente e de baixo custo.

ABSTRACT

The MOFs (Metal-Organic Frameworks) are a new class of materials known as porous coordination networks, form an extensive class of crystalline materials, featuring a central atom (metal ion) or sintered (metallic cluster) coordinated the organic molecules (ligands), in which this unit metal-ligand repeats itself forming a polymer metal complex network in one, two or three dimensions. One of the most important properties of this metal-organic framework is the high porosity and large surface area, properties that are exploited for the development of a textile dye adsorbent material in effluent and as crippling to the Lectin of *Cratylia Mollis*, a specific enzyme for glucose. The MOF $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ was obtained by electrochemical synthesis and by current limiter using an acid solution 1, 3, 5-benzenetricarboxilico, sodium nitrate and dimethylformamide in water Millipore a ratio of 1:1. The precipitate was filtered, washed and dried in an oven at 120° C, and then was characterized by absorption spectroscopy in the infrared region using a Fourier transform with spectrophotometer (FTIR) and by cyclic voltammetry. After this MOF mix with a solution that simulated a textile effluent, it was found that it can be used in your treatment as it was retrieved from a colorless effluent and the stabilization of the dye in your structure. The developed biosensors have been drawn up with the MOF with the lectin, and graphite paste in Platinum and gold electrodes. The cyclic voltammetry of these systems in solution of glucose and fructose. Indicating that the lectin interacts with low-concentration glucose solutions with the gold record (10:15, 5 mM due to the increase of the cathode and Anodic peaks), while that with the Platinum card she interacts with high concentrations of glucose (20, 40 and 60 mM due to the increase of cathode and Anodic peaks). Interaction not observed of the lectin with fructose, as expected. This system can be used for the identification of glucans in effluents, and identification of glucose in real samples, not requiring a large amount of sample for identification, making the low-cost and efficient method.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
1.1 OBJETIVOS.....	10
1.1.1. OBJETIVO GERAL	10
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1. Estruturas metal orgânicas.....	11
2.2. Corantes têxteis.....	18
2.3. Biossensores.....	20
2. METODOLOGIA	22
3.1- Síntese eletroquímica.....	22
3.1.1. Reagentes.....	22
3.1.2. Eletrodos.....	22
3.1.3- Célula eletroquímica.....	22
3.1.4- Rota eletroquímica amperométrica.....	23
3.1.5- Caracterizações.....	24
3.2 Biossensor.....	25
3.2.1- Reagentes.....	25
3.2.2- Eletrodos.....	25
3.2.3. Procedimento.....	25
3.3. Adsorvente de corantes têxteis.....	27
3.3.1- Reagentes.....	27
3.3.2- Procedimento.....	27
3. RESULTADOS E DISCURSSÃO	27
4.1. Síntese e caracterizações.....	27
4.2 Biossensor.....	37
4.3. Adsorção de corantes têxteis.....	41
4. CONCLUSÕES	45
5. REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

A partir de 1990, após uma tentativa de sintetizar materiais semelhante às zeólitas, que possuíssem redes 3D, foi descrita e obtida por Hoskins e Robinson um composto semelhante a um diamante envolvendo o metal cobre e a molécula orgânica tetracianotetrafenilmetano. Daí deu-se início a uma série de trabalhos envolvendo esses materiais que até então não possuíam nomenclatura definida pela IUPAC.

Posteriormente a IUPAC definiu as MOFs, ou Estruturas Metal-orgânicas, como sendo: uma rede de coordenação contendo espaços vazios, os poros, com grande potencial para diversas aplicações. Essas MOFs são constituídas de um centro metálico, mono ou dinucleares, formado geralmente por íons de transição do bloco d ou f, e por ligantes orgânicos polifuncionais (Ly^-), de ácidos carboxílicos e/ou compostos nitrogenados, de alguns ligantes mais usuais: ácido orto-ftálico, ácido Isoftálico, ácido teraftálico, ácido trimésico, ácido hemimélico, ácido trimelítico, 1,2,3-triazol, pirrodiazol. (STUART R. *et. al. Apud* SILVA, 2015).

Os métodos de sínteses das MOF's são divididos em convencionais e não convencionais. Até agora os métodos mais conhecidos e utilizados na síntese das MOFs são: síntese por difusão lenta, síntese hidro (solvo) termal, ionotermal, livre de solvente (mecanoquímica), síntese à temperatura ambiente, sono química (ultra-som), síntese assistida por micro-ondas, síntese por refluxo sobre pressão ambiente, síntese eletroquímica e por ablação a laser.

O presente trabalho refere-se à síntese eletroquímica da MOF de $[Cu_3(BTC)_2H_2O)_2]_n$ e duas de suas aplicações. Esta possui forma geométrica octaédrica, tendo como centros metálicos os dímeros de Cobre, e a unidade de roda de pás formadas por quatro grupos de ponte de carboxilato dos ligantes BTC^- interligado a uma rede tridimensional porosa com três tipos de poros diferentes. Este método de síntese surgiu pela necessidade de criar um ambiente físico-químico favorável à coordenação do ligante com um centro metálico produzido pela dissolução do ânodo (eletrodo de sacrifício), numa célula eletroquímica de um compartimento, com dois eletrodos (trabalho, e auxiliar), ou três eletrodos (trabalho, auxiliar, e de referência) sendo o eletrodo de trabalho de sacrifício (consumido pela

oxidação) em solução aquosa, quando aplicado um potencial ou corrente constante através de um instrumento potenciostato/ galvanostato (H. Dathe, *et. al apud* SILVA, 2015). A solução aquosa é previamente preparada com o ligante orgânico o desprotonante, que é geralmente uma base de Lewis, um eletrólito condutor, evitando o consumo do ligante e como consequência não afetando o rendimento da reação na síntese da MOF's. Todos esses reagentes são necessários para atingir as condições necessárias para a formação das MOF's. Dependendo desse ambiente físico-químico, a reação pode levar de 7 minutos a 150 minutos, com um bom rendimento. Este método tem como vantagem ser rápido, fácil e eficiente.

As MOF's costumam ser aplicados em: estocagem de gás, separação de gás, catálise heterogênea e na preparação de sensores ópticos luminescentes, sendo também capaz de incorporar impurezas de natureza orgânica ou inorgânica. Por ser um material poroso, pode ser usado como material adsorvente para a remoção de corantes de tecidos em água, bem como na preparação de sensores ou biossensores eletroquímicos, em catálise heterogênea e estocagem de gás.

Tendo em vista essas aplicações e propriedades, o presente trabalho trás duas aplicações da MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{H}_2\text{O}]_n$, a adsorção de corantes têxteis e como suporte de proteínas para a montagem de biossensores eletroquímicos.

Na economia brasileira existe uma participação forte da indústria têxtil, e isso é claramente verificado, pois o Brasil é o 5º no ranking de produção mundial desses insumos, conforme os dados da ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção). O agreste de Pernambuco é considerado o segundo em produção têxtil, só perdendo para São Paulo. Neste setor destacam-se as cidades de Toritama, Santa Cruz do Capibaribe e Caruaru. Apesar de ser uma prática já antiga no nosso país, afinal já é utilizada há 200 anos, a indústria têxtil ainda continua sendo um dos principais problemas de poluição dos recursos hídricos. Além de necessitar de uma quantidade considerável de água na produção das peças, ainda tem os efluentes que são muitas vezes despejados nos rios sem o devido tratamento. A maior demanda encontra-se na produção e confecção do jeans que é uma peça que ganhou popularidade ao longo de vários anos.

Atualmente se tem uma preocupação maior com a preservação dos recursos naturais por estarem sendo muito afetados com o crescimento populacional e o desenvolvimento tecnológico. Isso incentivou o desenvolvimento de tecnologias que permitam a remoção completa das substâncias contaminantes dos efluentes e tem

sido objeto de estudo e pesquisa de várias áreas do conhecimento como a química, a biologia, as ciências ambientais e agrícolas.

Como os corantes são resistentes a muitos agentes oxidantes, torna-se complicado realizar seu tratamento por processos tradicionais, por isso a adsorção é uma opção com altas taxas de remoção, conseguindo a recuperação do próprio corante e a reutilização do adsorvente. Para isso tem-se utilizado carvão ativado de coco, bambu, casca de eucalipto ou quitosana. Devido a sua estrutura porosa, as redes metal-orgânicas (MOFs) também podem ser utilizadas na adsorção desses poluentes em água.

Em relação aos biossensores, são dispositivos que utilizam um material biológico (tecidos, microrganismos, enzimas, organelas e outras) conectado ao transdutor (eletrodo), que converte o sinal biológico em sinal elétrico discreto ou contínuo, sendo este específico a um analito ou grupo selecionado de analitos. O analito contido na amostra ao entrar em contato com o biorreceptor imobilizado na superfície do biossensor produz uma mudança físico-química (variação de calor, índice de refração, resistência, capacitância, etc.) que pode ser identificada por um transdutor elétrico. O sinal elétrico resultante é então adquirido e processado. O sistema de aquisição, processamento e visualização dos dados informa ao usuário se o analito foi ou não detectado e também informa a quantidade de analito na amostra. Podendo ser classificados em: enzimáticos, imunobiossensores, celulares, eletroquímicos, ópticos, acústicos, calorimétricos.

Os biossensores são dispositivos largamente utilizados na medicina para detecção e identificação de substâncias em amostras fluidas no sangue como a glicose, concentração de lactato nos músculos, como também o reconhecimento e identificação de células tumorais, identificação e tratamento de doenças além de monitoramento ambiental. Nos biossensores eletroquímicos desenvolvidos até então, foram utilizados outros materiais porosos como a Polianilina (PANI), politiofeno, polipirrol e derivados, como matriz na imobilização de proteínas na superfície do eletrodo (transdutor) (SOARES, 2011).

Atualmente vem sendo investigada a possibilidade de utilização de materiais nano particulados, como material imobilizador da fonte de reconhecimento dos biossensores, assim por conta de sua porosidade, decidiu-se aplicar a MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{H}_2\text{O}]_n$ na construção de um biossensor, utilizando uma lectina específica no reconhecimento de glicose em amostras.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVO GERAL

Realizar a síntese eletroquímica da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{H}_2\text{O}]_n$ para ser aplicada na adsorção de corantes e na construção de um biossensor eletroquímico.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar eletroquimicamente e por via amperométrica a MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{H}_2\text{O}]_n$;
- Caracterização da MOF obtida através da espectroscopia no infravermelho (IV) e por voltametria cíclica.
- Aplicação da MOF em tratamento de efluente da indústria têxtil.
- Aplicação da mesma na construção de um biossensor eletroquímico com a Lectina *Cramoll* para determinação de diferentes concentrações de glicose em tampão fosfato.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Estruturas metal orgânicas

Metal-Organic Frameworks (MOFs) também conhecidos como redes de coordenação, formam uma extensa classe de materiais cristalinos híbridos (inorgânico-orgânico), apresentando um átomo central (íon metálico) ou aglomerado (cluster metálico) coordenados a moléculas orgânicas (ligantes), em que essa unidade metal-ligante se repete formando uma rede polimérica de complexos metálicos em uma, duas ou três dimensões (DO; HOANG; KALIAGUINE, 2011 *apud* SILVA, 2015).

Os átomos centrais são formados por íons metálicos, e determinam muitas das propriedades das MOF's como fotoluminescência, catálise, magnetismo. Estes por sua vez, geralmente são formados pelos íons dos metais de transição e pelos lantanídeos, que podem assumir números de coordenação diferentes, no caso os lantanídeos até 12 átomos, enquanto os metais de transição assumem coordenação de 2 a 6. A geometria dos metais de transição é mais rígida limitando assim a variação dos comprimentos e ângulos de ligação, enquanto que o dos lantanídeos é mais flexível (PAZ & ROCHA, 2014).

As condições reacionais para sintetizar uma MOF devem ser levadas em consideração de acordo com a finalidade da mesma. Na literatura são essas condições que definem a pureza e a estrutura da MOF. Conforme o levantamento realizado por PAZ & ROCHA, os critérios são:

- i) *Fonte do metal*: os centros metálicos podem ser advindos de sais (nitratos, acetatos, cloretos e etc.), compostos inorgânicos (óxidos), e essa seleção da fonte ainda deve está relacionada à solubilidade no solvente que será utilizado na reação;
- ii) *Solvente*: geralmente os mais utilizados são a água e a dimetilformamida. Mas também são utilizados o metanol, o etanol ou sulfóxido de dimetilo;
- iii) *pH*: geralmente realizado por adição de ácidos e bases, para controlar a desprotonação das espécies orgânicas;

- iv) *Composição da mistura*: as razões molares utilizados na reação, envolvendo os centros metálicos, os ligantes (rodas de pás ou pontes) e o solvente desempenhando um papel fundamental na estrutura obtida nas sínteses;
- v) *Fatores relacionados ao método*: temperatura, pressão e o tempo reacional, também interferem na formação de cristais na MOF, além da sua pureza;

Os métodos de síntese são divididos em convencionais e não convencionais todos desenvolvidos para proporcionar um ambiente físico-químico favorável à coordenação dos ligantes ao centro metálico para a formação da MOF. Dentre os métodos de síntese conhecidos destacam-se: síntese por difusão lenta, síntese hidro (solvo) termal, ionotermal, livre de solvente (mecanoquímica), síntese à temperatura ambiente, sonoquímica (ultra-som), síntese assistida por micro-ondas, síntese por refluxo sobre pressão ambiente, síntese eletroquímica e por ablação a Laser (SILVA, 2015).

- i) *Síntese por difusão lenta (DL)*: é fundamentada na dissolução dos reagentes de partida, como um sal do metal e o ligante orgânico, num solvente criando um ambiente físico-químico favorável, com a evaporação do solvente, para coordenação do ligante, com o centro metálico. A mistura é mantida num sistema aberto, ou parcialmente aberto, à temperatura ambiente ou, por vezes, a temperaturas próximas de 0 °C. A evaporação lenta do solvente promove o crescimento da nova estrutura cristalina. Método bastante lento podendo levar de algumas semanas a vários meses. Mas este método tem dado provas de ser bastante eficiente para a obtenção de mono-cristais de dimensão adequada para análise por difração de raios-X de mono-cristal. (SILVA,2015)
- ii) *Síntese hidrosolvotermal*: O termo “hidrotérmico” significa que a reação é efetuada utilizando como solvente água, enquanto que a síntese “solvotérmica” é realizada num outro tipo qualquer de solvente. Esse processo baseia-se na preparação de uma mistura que é transferida para um reator de *teflon*® que será posto dentro de um recipiente em

aço, conhecido também como autoclave, sendo, colocada numa estufa, em uma temperatura que varia entre os 100 °C e 250 °C, com a pressão interna autogerada entre 10 a 100 atm (SILVA, 2015);

- iii) *Síntese ionotérmica*: fundamentada na utilização de líquidos iônicos ou uma mistura eutética, que servem como solvente de reação e agente estruturante (SDA) durante o processo de síntese. Este método permite a obtenção de novos materiais cristalinos porosos (SILVA, 2015);
- iv) *Síntese livre de solvente (mecanoquímica) (MQ)*: neste sistema são utilizados reagentes sólidos. Os ligantes orgânicos extensos, com solubilidade baixa, podem ser usados. O princípio básico desta técnica é a moagem dos reagentes (mecanoquímica) criando um ambiente físico-químico favorável à formação do polímero de coordenação. O tempo de moagem é fundamental na formação do material cristalino. Este método tem a vantagem de ser rápido fácil e menos danoso ao ambiente (SILVA, 2015);
- v) *Síntese à temperatura ambiente com agitação (TA)*: Neste método observa-se a dissolução do ligante numa solução aquosa “A” com agentes solubilizantes e desprotonantes, numa proporção de (1:1:1). Outra solução aquosa “B” é preparada com a mesma mistura da solução A, com determinada quantidade do sal inorgânico contendo o íon metálico. A formação dos sistemas é realizada com a mistura das duas soluções e a adição de agente desprotonante, como a trietilamina, em constante agitação durante 24 h. O material obtido deve ser lavado com a mesma solução, secado a 60 °C durante 5 h. Essa técnica tem um bom rendimento, cerca de 70% (SILVA, 2015);
- vi) *Sono química (ultrassom) (SQ)*: Para este método de síntese podem ser usadas misturas de soluções estáveis como a utilizada no método de síntese à temperatura ambiente, com um diferencial no processo de agitação da sistematização, trocando a agitação convencional por um forno micro-ondas. A mistura de síntese deverá ser colocada sob a irradiação de ultrassons durante 20 min com uma frequência de 750 kHz (40% de potência, Vibra~cel 750, de Sonics Inc.). Após este tempo, o produto sintetizado deverá ser filtrado, lavado e secado (SILVA, 2015);

- vii) *Síntese assistida por micro-ondas (MO)*: Este método de síntese é aplicado em várias áreas do conhecimento científico porque permite um processo de síntese em pouco tempo. Como também, as vantagens de: fácil controle de morfologia, seletividade de fase, avaliação eficiente dos parâmetros de síntese e processo de aquecimento simples em termos energéticos (SILVA, 2015);
- viii) *Síntese sob pressão ambiente em refluxo (PAR)*: Esse método de síntese tem como fundamento o aquecimento de uma mistura de duas soluções em refluxo sob pressão ambiente, adquirindo-se um ambiente físico-químico favorável à conexão das unidades primárias de construção da MOF. A mistura mãe é constituída por uma solução “A” (O ligante com solvente atípico, em geral álcool), e uma solução “B” (o sal inorgânico e água deionizada). A mistura de síntese deverá ser aquecida em refluxo sobre pressão ambiente durante 6 h. Após purificação e ativação da MOF, seu rendimento chega cerca de 90%;
- ix) *Síntese eletroquímica (EQ)*: Baseia-se na transferência de elétrons entre um eletrodo e o eletrólito ou espécies em solução. Não sendo um método muito usado na síntese de MOFs foi desenvolvida para a síntese em grande escala da MOF HKUST-1, uma rede 3D formada por íons Cu^{2+} e por ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico. Sua metodologia consiste na dissolução de um eletrodo (ânodo) que será o centro metálico em uma célula de um compartimento, com dois (trabalho e auxiliar) ou três eletrodos (trabalho, auxiliar e eletrodo de referência), contendo as solução aquosa com os ligantes e os solvente desprotonante e um eletrólito. Aplica-se um potencial através de um instrumento (potenciostato/galvanostato) (SILVA, 2015 e PAZ & ROCHA);
- x) *Síntese por ablação a laser em líquido (LAL)*: se fundamenta na aplicação de um m laser sobre um pó disperso metálico numa solução, havendo ejeção de uma pluma de plasma. A luz do laser produz radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) que vão oxidar as espécies produzindo íons que reagem com o ligante produzindo o composto de coordenação. Sua aplicação teve início em 2015 na Tese de SILVA, 2015.

As estruturas metalo-orgânicas têm uma vasta utilização e aplicação, em processos de armazenamento de gás, catálise, carregadores de fármacos, materiais luminescentes e no meio ambiente (SILVA, 2015). Pesquisadores descobriram que a Mg-MOF-74, pode ser um filtro de CO₂ bastante eficiente. Eles usaram como teste uma mistura de 20 por cento de CO₂ incorporado no gás metano. A MOF repleta de poros como se fossem “cavernas” de Mg, separou o CO₂ do metano na quantidade duas vezes maior que qualquer outra MOF, e uma porcentagem maior que as zeólitas outro material já utilizado para separar CO₂ (BRITT et al).

Na área de catálise, são encontrados MOFs de Alumínio, que abrem caminho e novas possibilidades no refino de petróleo e em processos industriais. Segundo o site INPRA Latina, a catálise realizada pelas zeólitas perdem a eficiência após 1 hora de utilização e tornam-se inúteis após 5 horas, enquanto que a MOF de alumínio trabalha 6 horas e atinge um rendimento de 99% após 2 horas de utilização (INPRA Latina, Abril de 2015).

Há também aplicação de MOF como adsorventes na determinação de pesticidas em alimentos, aplicada na fase estacionária em extração de poluentes. Nesse caso, a MOF de [(Nd_{1-x} Eu_x)₂(DPA)₃(H₂O)₃].H₂O sintetizada pelo método hidrotermal, foi utilizada como adsorvente de pesticidas encontrados em ovos de galinha e em graviola. E em seguida houve a recuperação desses pesticidas adsorvidos por porcentagens diferentes da MOF. No caso do Florisil®, a recuperação dele nas amostras de graviola foram de 79-110%, 78-88%, 56-93% e 28-67% para respectivamente MOF 10%, MOF 50% e MOF 90%. Nos ovos de galinha os valores foram de 85-101%, 77-90%, 49-115%, e 63-113% em MOF 10%, MOF 50% e MOF 90%, respectivamente (JESUS, 2015).

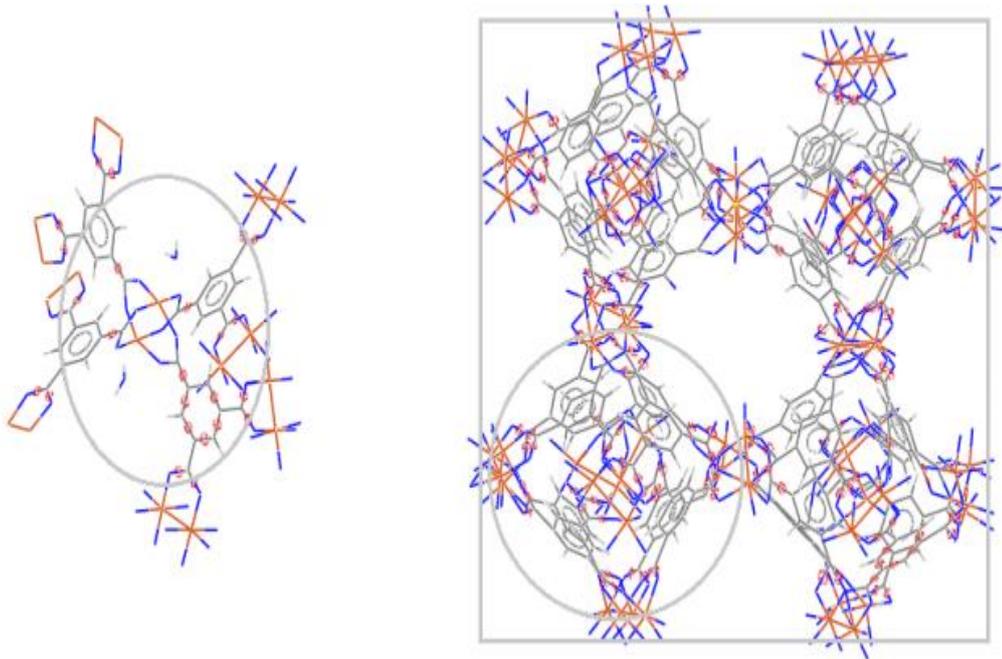
Estudos também apontam a utilização de MOF's como marcadores luminescentes em resíduos de disparos de armas de fogo. A estrutura tridimensional gerada foi com a coordenação do európio com o ácido piridina-2,6—dicarboxílico (DPA), formando a MOF de Eu(DPA)(HDP), que apresentou alta luminescência e uma boa estabilidade térmica após o disparo de arma de fogo, auxiliando na investigação criminal. Também foi proposta a sua utilização como marcadores por gerarem menos toxicidade àqueles que possuem contatos diários como os policiais e etc (TALHARI, 2017).

A estrutura metal-orgânica [Cu₃(BTC)₂·(H₂O)₃]_n também chamada de HKUST-1, onde o BTC é o 1,3,5-benzenotricarboxilato, derivado do ácido 1,3,5-benzeno

tricarboxílico que é usualmente conhecido como ácido trimésico, é um dos primeiros polímeros de coordenação e tem sido intensamente estudados devido às suas propriedades de especificidade magnética, catálise e adsorção (SILVA, 2015).

A MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ é constituída por um centro metálico e um ligante, produzindo uma unidade primária de construção (UPC), conhecida como roda de pás, apresentando um dímero (dois íons cobre (II)) e quatro moléculas do ácido trimésico (TMA). Este dímero unido as UPC pelos seus vértices, por sua vez produzem uma unidade secundária de construção (USC), constituindo uma rede em 3D, cristalina, octaédrica. Na UPC, o dímero de cobre é coordenado por quatro ânions carboxilatos do BTC^{3-} formando as rodas de pás, como pode ser observado na Figura 1 (SILVA, 2015).

Figura 1. Representação esquemática da roda de pás

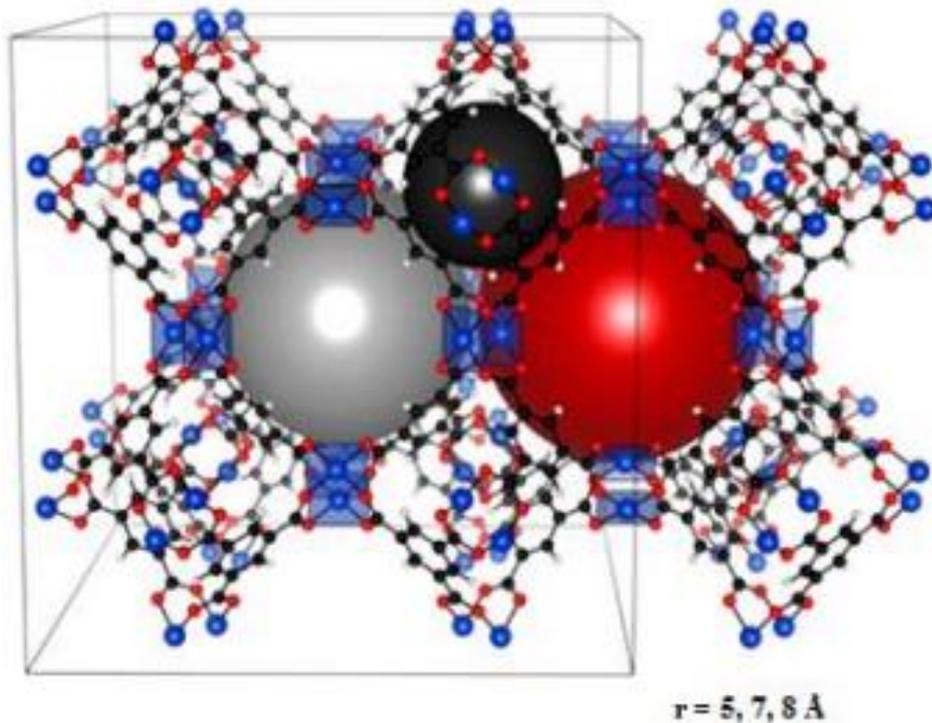


Fonte: SILVA, 2015.

Uma das mais importantes propriedades dessa estrutura metal-orgânica trata-se de sua alta porosidade, que variam de 2 a 50 Å em raio, e sua área superficial. Esta rede de coordenação apresenta três diferentes topologias de poros que variam seus raios de 5 a 8 Å, e sua alta área superficial é constituída de propriedades magnéticas, devido aos dímeros de cobre (II), que estão coordenados aos ligantes BTC^{3-} . Na Figura 2 observa-se a estrutura porosa do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Ela possui

três tamanhos de poros diferentes, enfatizado por esferas preta, cinza e vermelha, com seus respectivos raios (SILVA, 2015).

Figura 2. Estrutura porosa do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$.



Fonte: SILVA, 2015.

O tamanho e a forma dos poros são justificados pelo ligante que é utilizado no momento da síntese, alterando-se esses ligantes orgânicos pode-se ajustar o tamanho dos poros (NASCIMENTO, 2014). Por conta disso, percebe-se a diversidade desses materiais e a razão de sua diversa utilidade. A alta porosidade e a área superficial têm atraído grandes e intensas pesquisas para aplicações das MOF's. Dentre as aplicações já citadas, atualmente pesquisadas temos o armazenamento de gases leves (H_2 , CH_4), armazenamento e separação de CO_2 , adsorção de N_2 . (NASCIMENTO, 2014). Na tabela 1, consta um levantamento na literatura da capacidade de adsorção das MOF's.

Tabela 1. Dados da literatura de algumas MOF's aplicados na adsorção de CO₂

MOF's	Temperatura (K)	Capacidade de adsorção em mmol g ⁻¹ a 10 – 40 kPa	Referências
MOF-508	323	0,1 – 0,7	(Bastin <i>et al.</i> , 2008)
Cu-BTC	298	0,5 – 2	(Yang <i>et al.</i> , 2007)
MIL-53	303	0,5 – 1,15	(Finsy <i>et al.</i> , 2009)
Ni/DOBDC	296	2,7 – 4,01	(Caskey <i>et al.</i> , 2008; Yazaydin <i>et al.</i> , 2009)
CO/BOBDC	296	2,8 – 5,36	(Caskey <i>et al.</i> 2008; Yazaydin <i>et al.</i> , 2009)
Mg/DOBDC (Mg-MOF-74)	296	5,36 – 6,8	(Britt <i>et al.</i> , 2009; Caskey <i>et al.</i> , 2008)
ZIF-78	298	0,77 – 1,36	(Banerjee <i>et al.</i> , 2009; Phan <i>et al.</i> , 2010)

Fonte: Nascimento, 2014

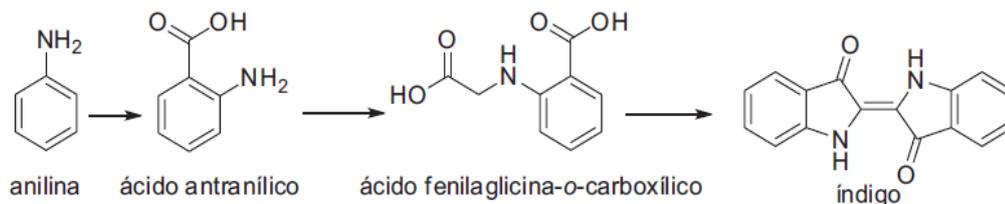
2.2. Corantes têxteis

Segundo Gois *et al.* (2016), a principal fonte dos efluentes gerados da indústria têxtil resulta dos processos de lavagem, acabamento e tingimento. A coloração forte é uma característica desses efluentes que são ricos em corantes de origens e naturezas diferenciadas. Suas presenças causam dificuldades na penetração dos raios solares nos córregos, lagoas e rios, impedindo assim a fotossíntese de algumas espécies, causando a eutrofização dos mesmos. De acordo com Oliveira (2007), este caso foi percebido em um trecho do Rio Capibaribe/PE, na cidade de Toritama. A coloração do Rio tornou-se rosa por consequência do lançamento dos rejeitos da indústria do Jeans. Logo após denúncias, a água recebeu o devido tratamento e toda a comunidade industrial recebeu orientações e normas do CPRH (Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco) e do

Ministério Público de Pernambuco para evitar que ocorresse novamente esse desastre ecológico.

Segundo dados apresentados pela ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção), o Brasil é referência na produção do Jeans e movimenta cerca de R\$ 8 bilhões por ano, sendo o quinto maior produtor e consumidor de tecido de algodão tingido pelo corante índigo (anil). Este corante é o mais utilizado na fabricação do jeans desde 2.000 a.C. e era retirado inicialmente de plantas. Atualmente o índigo é sintetizado a partir da oxidação da anilina, como mostra a Figura 3 (MÜNCHEN et. al., 2015).

Figura 3. Reação de obtenção do índigo sintético a partir da anilina.



Fonte: MÜNCHEN et. al., 2015

Segundo Gil e Hernández (2015), os efluentes que a maior parte das indústrias lança em corpos d'água possuem uma carga poluidora muito elevada contendo uma grande diversidade de substâncias orgânicas e inorgânicas. No Brasil o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) define os padrões de lançamento de efluentes em corpos de água pela resolução nº 430 de 2011. Segundo esta resolução os efluentes não podem apresentar efeito tóxico a organismos aquáticos e nem conferir toxicidade ao receptor devido a presença de substâncias tóxicas nos efluentes. Entretanto, a retirada da coloração dos efluentes têxteis é uma das dificuldades que as indústrias enfrentam. De acordo com München *et. al.* (2015), existem algumas alternativas para esses tratamentos como a utilização de reações diretas ou indiretas por métodos eletroquímicos, o uso de materiais adsorventes (coco e bambu), membranas de nanofiltração e o uso de fungos ou bactérias. Mas a escolha do método para a retirada do corante precisa ser bem criteriosa, pois no

caso de via eletroquímica ou por adsorção pode ser gerado um lodo ou resíduo sólido contaminante.

O tratamento eletroquímico é uma alternativa de elevada eficácia para a retirada do corante, realizando a oxidação de algumas espécies utilizando métodos diretos e indiretos. Isso se deve ao fato de que a maioria das substâncias estarem sujeitas a reações de oxidação e redução, quando submetidos à corrente elétrica. A eletroquímica é a área da química que estuda essas reações de transferência de elétrons. O processo da eletrofloculação é um dos processos de tratamento eletroquímico de efluentes. Ele consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos (cátodo e ânodo) que podem ser de ferro ou de alumínio, dispostos paralelamente e mergulhados no efluente. No ânodo são gerados os íons de ferro ou de alumínio e no cátodo ocorre a redução da água com a formação de hidroxilas (OH^-) e gás hidrogênio. Sendo assim, no efluente formarão hidróxidos insolúveis de alumínio – $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Esses hidróxidos adsorvem os poluentes produzindo flocos que decantam deixando o efluente mais claro. Um lodo residual é formado após a decantação. Esse lodo é um resíduo sólido que também deverá ser tratado, e dependendo da sua composição pode ser tóxico e nocivo. Algumas tecnologias estão sendo desenvolvidas para realizar uma biodegradação desses resíduos, mas o ideal seria que eles não precisassem de tratamento antes de ser descartados. (IBANEZ, 2002; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; SILVA *et. al.*, 2016).

Por ser um material poroso, a MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ pode ser usada como material adsorvente para a remoção de corantes de tecidos em água. Uma vez que a MOF é um material inerte e mantém o corante preso em sua estrutura, o resíduo sólido gerado nesse tratamento não contamina o meio ambiente (RODRIGUES *et. al.*, 2012; AQUINO *et. al.*, 2012).

2.3. Sensores e Biossensores

Atualmente com o desenvolvimento da tecnologia e o aumento do interesse por instrumentos eficazes e de baixo custo, os sensores surgiram como um instrumento procurado por várias áreas do conhecimento para diversas funções, devido a sua precisão nos resultados de análises em tempo real. Há muitos anos, os sensores são utilizados em detecção de gases, tais como o oxigênio, dióxido de carbono, óxido nitroso e alguns íons, tais como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , I^- , F^- e Cl^- , e aplicados

nas áreas de saúde, veterinária, agricultura, no setor industrial e em controle de poluentes (SOARES, 2011).

Para detectar compostos orgânicos como a glicose, lactato e etanol, por exemplo, são utilizados os biossensores. Um biossensor é um tipo de sensor que consiste em um dispositivo analítico que contém um componente biológico que garante a especificidade e produz uma resposta que é traduzida pelo componente físico em um sinal óptico ou elétrico. Podem ser citados como componentes biológicos: antígenos, anticorpos, ácidos nucleicos, enzimas, receptores, células e suas organelas. Esses materiais biológicos são capazes de produzir respostas específicas a vários analitos (OLIVEIRA *et al*, 2015).

Assim, diversos biossensores estão sendo utilizados em análises para detectar compostos em amostras clínicas (sangue, urina), alimentos e ambientais (SOARES, 2011). Além de já existirem estudos para detecção de carcinomas mamário e prostático, através da interação proteína-carboidrato da Lectina *Cramoll*, por exemplo. Esse tipo de interação é valioso, pois reconhece modificações de carboidratos associadas às doenças como o câncer (SILVA, 2004).

Os biossensores também são capazes de detectar e quantificar interações de maneira prática, rápida, sensível e barata. Possui como característica a capacidade de converter o sinal da interação biológica em um sinal elétrico proporcional à concentração do analito e se baseiam no preparo de eletrodos que contenham o material biológico imobilizado. Esses eletrodos podem ser modificados com diversos materiais, só que dependendo do material pode ocorrer uma limitação na quantidade de moléculas imobilizadas, dificultando a sensibilidade do sistema, como no caso do emprego dos polímeros. Por conta disso, existem pesquisas desenvolvendo biossensores com os nanomateriais que aumentam a área de imobilização, a sensibilidade e a condutividade (SOARES, 2011).

Um biossensor tem a capacidade de combinar a atividade seletiva de elemento biológico, sensível à um analito e um transdutor que converte o sinal biológico em elétrico. Assim, podem-se verificar concentrações diferentes do analito. O funcionamento envolve reações enzimáticas em um substrato, que podem ser monitoradas por meio de um transdutor durante a quantificação dos produtos finais

formados. O transdutor responde à medida que o sinal é eletricamente amplificado, armazenado e exibido. Os métodos de transdução mais conhecidos são: eletroquímicos (amperométrico, potenciométrico, condutométrico), óptico, acústico e termométrico. Os eletroquímicos são os mais usados em análises clínicas, baseando-se no preparo de eletrodos modificados com materiais biológicos (SILVA, 2004).

2. METODOLOGIA

3.1- Síntese eletroquímica

3.1.1. Reagentes

Todos os reagentes químicos foram usados como recebido do fabricante: ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico com pureza de 95,0%; dimetilformamida (DMF) 99,8%; nitrato de sódio (NaNO_3) 99,0%; placa de cobre de alta pureza, e a água (H_2O) com alta pureza (MILLIPORE).

3.1.2. Eletrodos

O eletrodo de trabalho (ânodo de sacrifício) e o contraeletrodo (cátodo) serão de placas de cobre de alta pureza área com $4,8 \text{ cm}^2$ e espessura de $1,33 \pm 0,90 \text{ mm}$. Os eletrodos sofreram um pré-tratamento em duas etapas, uma mecânica (polimento com lixa d'água carboreto de silício T402-1200), (figura 4) e química (com imersão numa solução de ácido nítrico a 20%, em volume, durante 2 min.) e desengraxada com detergente neutro.

3.1.3- Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada para este trabalho foi de vidro *pirex* com um compartimento.

Figura 4. Eletrodos de cobre após o pré-tratamento físico



Fonte: elaborado pelos autores

3.1.4- Rota eletroquímica amperométrica

Na rota eletroquímica para a síntese da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ utilizou-se a amperometria, mantendo-se o potencial constante em 12V utilizando-se a fonte DC POWER SUPPLY modelo PS-1502 DD.

No sistema eletroquímico foi utilizada uma solução de 0,24 mol/L de NaNO_3 e 0,048 mol/L de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC). O solvente foi o dimetilformamida (DMF) diluído em água numa razão de 1:1. Para preparar a solução dissolveu-se 0,506 g de BTC em 50 mL de DMF/ H_2O (1/1) e 50 mL de NaNO_3 0,24 mol/L. A síntese durou cerca de 17 min. No final da síntese a solução apresentou uma temperatura de 45 °C (figura 5).

O produto da síntese foi filtrado, lavado com o solvente DMF/ H_2O (1/1) e levado à secagem em uma estufa a uma temperatura de 120°C. Após a total secagem, o sólido foi retirado do papel de filtro e colocado em um recipiente vedado e deixado no dessecador para posterior análise no Infra – Vermelho e Voltametria Cíclica. Essa síntese seguiu as orientações dos trabalhos de Silva (2015).

Figura 5. Sistema preparado para a síntese eletroquímica da MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$



Fonte: elaborado pelos autores

3.1.5- Caracterizações.

- Transformada de Fourier –Infravermelho (FTIR)

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando o espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR) marca VARIAN, modelo 640 IR, localizado no CENAPESQ (Centro de Apoio à pesquisa) da UFRPE.

- Voltametria Cíclica

Foram produzidos no laboratório eletrodos de referência para serem utilizados na voltametria cíclica. Inicialmente, a Voltametria cíclica foi realizada somente com os eletrodos, para a obtenção do voltamograma da platina e do ouro. Para a junção da MOF ao eletrodo, testou-se o gel de àgar/ àgar e também a pasta de carbono. O gel de àgar/ àgar foi preparado em duas concentrações, uma de 10% e outra de 30%.

Assim, preparou-se uma mistura de àgar com a MOF que foi depositada nos eletrodos de platina. Fez-se uma mistura da MOF macerada em duas gotas do gel de àgar/àgar de forma que o gel ficasse bastante concentrado com a MOF. O gel formado por todo esse conjunto foi posto no eletrodo de platina composto por uma placa. Em seguida, para a verificação da eficiência do sistema realizou-se uma voltametria cíclica em 0,1 M tampão fosfato (pH=7,0), com a taxa de varredura de 50 $\text{mV}^{\text{s}^{-1}}$.

O eletrodo de trabalho consistiu em uma placa de platina com área de 0,5 cm^2 recoberta com gel de agarose que foi utilizado para fixar a MOF. O contra-eletrodo foi um fio de platina e o de referência foi o de Ag/AgCl (KCl_{sat.}). A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica no potenciostato da Metrohm, modelo PGSTAT 302 N e o software GPES 4.9, localizado no laboratório LAQIS (Laboratório de Análises Químicas e Sensores) do Departamento de Química da UFRPE.

3.2 Biossensor

3.2.1- Reagentes

A lectina (*Cratylia Mollis*) purificada foi doada pelo grupo de pesquisa de Bioquímica de Proteínas da UFPE coordenado pela professora Luana Cassandra Breitenbach Barroso Coelho (*Cramoll* à 1 mg/ml). Utilizou-se uma pasta de carbono para fixar a MOF na superfície do eletrodo, tampão fosfato em pH 7,0 e nas concentrações de 50 mM, 100mM, 150mM e 200 mM. Utilizou-se também soluções de glicose e sacarose nas concentrações de 5mM, 10mM, 15mM, 20mM, 30mM, 40mM, 60mM, 80mM, 100mM.

3.2.2- Eletrodos

Foram utilizados como eletrodos uma placa de platina e um disco de ouro.

3.2.3. Procedimento

Inicialmente o sistema foi caracterizado por voltametrias cíclicas com o eletrodo de trabalho de fio de platina e comparados com o eletrodo de placa de platina nas

soluções tampões de fosfato. As voltametrias cíclicas foram realizadas no potenciostato do laboratório LAQIS localizado no DQ/UFRPE. Foi utilizado o eletrodo de referência de Ag/AgCl e um fio de platina como contra-eletrodo. Para as medidas potenciométricas utilizou-se um sistema contendo um suporte para o eletrodo modificado, um béquer contendo uma solução tampão fosfato 150 mM pH= 7, um multímetro, e um eletrodo de referência Ag/AgCl foi montado para medir o potencial gerado.

A pasta de carbono foi utilizada para fixar a MOF na superfície do eletrodo. Após a correta fixação da MOF, investigou-se a interação da Lectina com a MOF por imersão na solução de Lectina antes de sua fixação no eletrodo. Essa interação foi caracterizada por voltametria cíclica e por medidas de potencial em soluções de glicose e frutose. Para a preparação do eletrodo modificado com pasta de carbono, utilizou-se 0,2 g de carbono em pó misturados a 60 μ L de óleo mineral. Essa pasta foi adicionada a placa de platina e ao disco de ouro (figura 6), em seguida realizou-se as medidas potenciométricas e as voltametrias em soluções de tampão fosfato e nas soluções de glicose e frutose.

Figura 6. Eletrodo modificado pasta de carbono e MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ Platina



Fonte: Elaborado pelos autores

Após esses testes, foi adicionada aos eletrodos uma mistura de 0,018 g de MOF e 60 μ L de lectina *Cramoll*, em seguida realizou-se as medidas potenciométricas e as voltametrias em soluções de glicose e frutose em diferentes concentrações (20 ml, 40 ml, 60 ml, 80 ml e 100 ml) diluídas em tampão fosfato (pH= 7).

3.3. Adsorvente de corantes têxteis

3.3.1- Reagentes

A massa usada foi de 0,018g da MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ sintetizada eletroquimicamente. Os reagentes foram utilizados conforme recebido do fabricante: corante para tecido com fixador na cor azul jeans contendo em sua composição sulfato de sódio (Na_2SO_4).

3.3.2- Procedimento

Misturou-se 0,023 g da MOF em 10 mL de uma solução de 0,004 g/mL do corante em água destilada. Após a decantação do material adsorvente (MOF), a solução foi analisada no espectrofotômetro UV/visível da BEL-Photonics modelo UV-M51 localizado no Laboratório de Físico-Química do Departamento de Química da UFRPE. O sólido de MOF/corante decantado foi analisado por FTIR, e seu espectro foi comparado ao do corante e da MOF.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

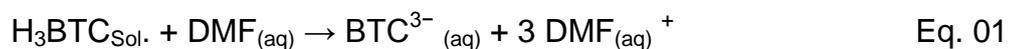
4.1. Síntese e caracterizações

Todo o processo eletroquímico utilizado para a síntese da MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$, teve como resultado um sólido azul, conforme a figura 7. Com rendimento de 73% para a razão 1:1 de DMF/ H_2O , com a condutividade de 4,67 e pH de 6,87.

Figura 7. MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ 

Fonte: Elaborada pelos autores

A amostra apresentada na Figura 7 segundo a literatura (Silva, 2015) se encontra na forma $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$, cuja remoção de uma molécula de água, foi realizada com otimização de temperatura de 120 °C na estufa. Toda síntese eletroquímica ocorreu com solubilização e desprotonação do ácido trimésico (H_3TMA) por parte do N,N-Dimetilformamida (DMF), conforme equação 01 abaixo.



Para cada sistema numa razão de DMF/ H_2O de (1:9; 2:8; 3:7; 4:6 e 5:5), obtemos uma condutividade elétrica respectivamente, conforme a Tabela 2.

A Tabela 2 evidencia a influência do DMF na condutividade elétrica da solução. Aumentando a quantidade de DMF diminui a passagem da corrente elétrica, devido à queda ôhmica produzida pela mesma. Mas, esta resistência está relacionada ao transporte da espécie eletroativa, por esse motivo a solução 5/5 ou 1:1 é a escolhida conforme a literatura consultada (Silva, 2015).

Neste trabalho o autor justifica essa escolha através de modelos matemáticos, onde se obteve para cada razão de DMF/H₂O (1:9; 2:8; 3:7; 4:6 e 5:5), um cronoamperometria cujo valor de R que mais se aproximava de 1 é a de 5:5 conforme tabela 3.

Tabela 2. Condutividade por Concentração

Condutividade (mS)	Concentração (mol/L)	Temperatura (°C)	pH
8,5mS	1/9	28°C	6,87
8,36	2/8	28°C	6,87
7,32	3/7	28°C	6,87
6,02	4/6	28°C	6,87
4,67	5/5	25°C	6,87

Fonte: Elaborada pelos autores

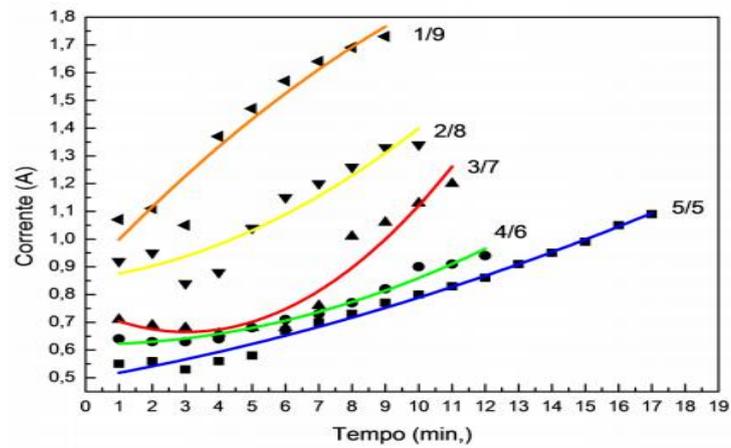
Tabela 3. Modelos matemáticos associado a cada sistema na elaboração de síntese de CuBTC-MOE, onde $y/10^3$

Sistemas	1024	2024	3024	4024	5024
Modelo	$I = -8,5x^2 + 178t + 869,8$	$I = 3,9x^2 + 15,7t + 855,7$	$I = 9,4x^2 - 56,9t + 751,4$	$I = 2,4x^2 - 0,2t + 620,9$	$I = 0,8x^2 + 021t + 496$
R ²	R ² = 0,9499	R ² = 0,9499	R ² = 0,9354	R ² = 0,9789	R ² = 0,9872

Fonte: Silva, 2015

Durante a síntese eletroquímica da MOF de $[Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3 \cdot xH_2O]_n$ foi obtido uma corrente com o tempo, cronoamperometria conforme a tabela 4 e o Gráfico na figura 9.

Figura 8. Cronoamperometria, mostram curvas de um modelo matemático polinomial para cada sistema eletroquímico na síntese da Cu(BTC)-MOE



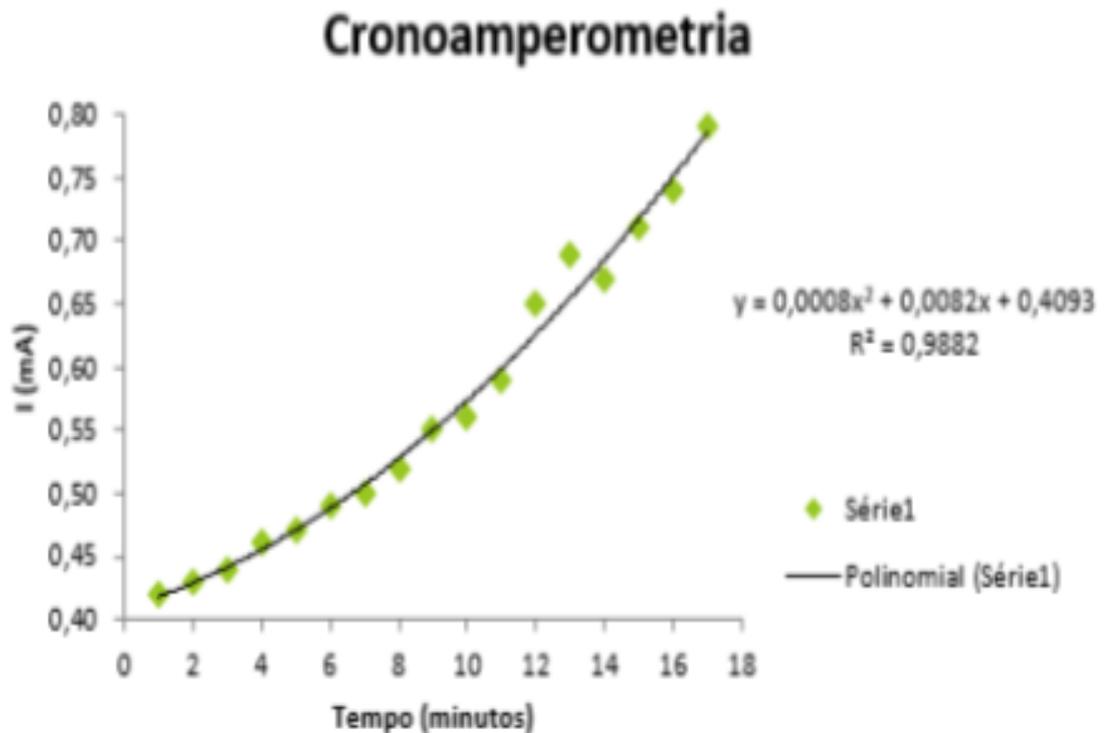
Fonte: Silva, 2015

Tabela 4. Dados obtidos durante a síntese t(min)/C(mA)

Tempo (min)	Corrente (mA)
1	0,42
2	0,46
3	0,48
4	0,5
5	0,52
6	0,55
7	0,58
8	0,63
9	0,67
10	0,75
11	0,8
12	1,03
13	1,06
14	1,18
15	1,22
16	1,28
17	1,3

Fonte: elaborada pelos autores

Figura 9 – Gráfico da corrente em função do tempo de síntese

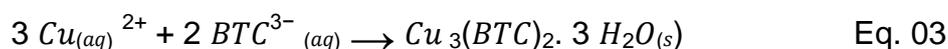


Fonte: elaborada pelos autores

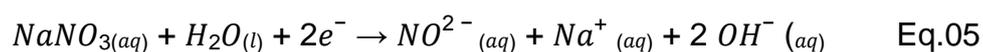
Inicialmente ocorre uma dissolução anódica do eletrodo de cobre, como sacrifício, passando o cátion Cu (II) para a solução de acordo com a equação 02, juntamente com a adsorção do BTC^{3-} na superfície do anodo.

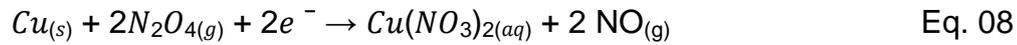
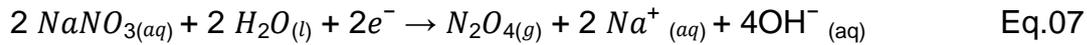
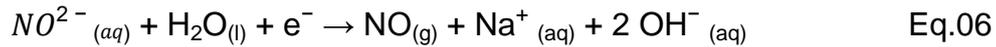


Estes cátions, que serão o centro metálico de coordenação para a formação das rodas de pás, se coordenam aos dois oxigênios do ligante o íon carboxilato (BTC^{3-}) do ácido trimésico (H_3BTC), ver equação 03, adsorvidos na superfície do eletrodo de cobre, dando início a nucleação, com formação de um rendimento de 73%.



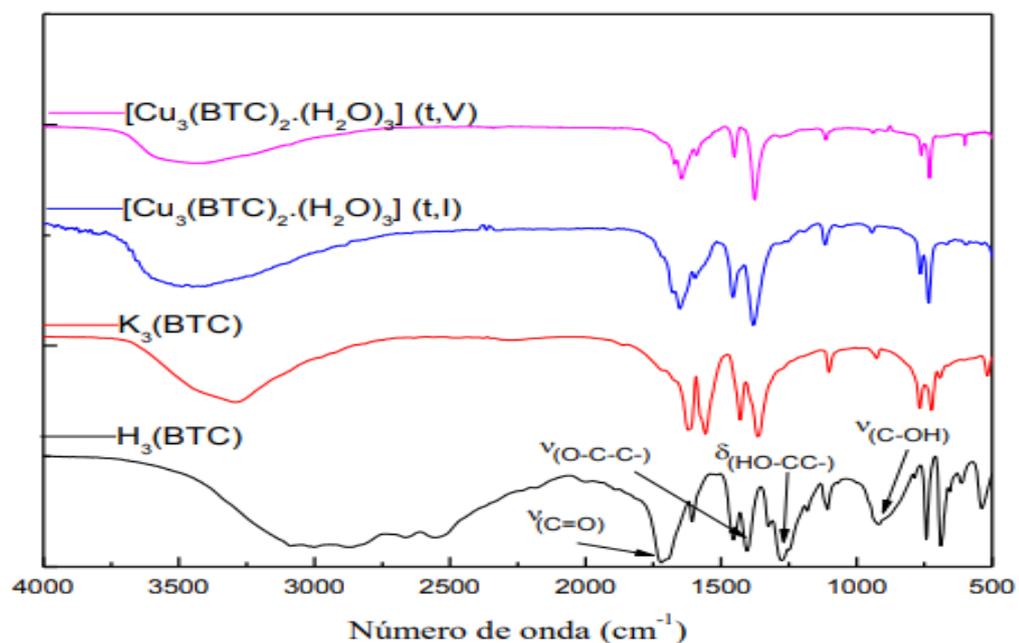
No contraeletrodo (catodo), são produzidas as possíveis reações de reduções,





Nas semirreações de redução do nitrato possui vantagens e desvantagens ao mesmo tempo. A vantagem é que aumenta pH devido a formação de hidroxilas, tornando o ambiente favorável à formação da MOF. A desvantagem é formação de óxido de cobre (II), que acaba se infiltrando nos poros da MOF, porém pesquisas apontam que é possível que CuO favoreça a condução elétrica nas MOF- CuBTC (SILVA, 2015). Na literatura consultada (SILVA, 2015), foram realizadas as espectroscopias dos seguintes componentes: O ácido trimésico (H₃TMA), o sal K₃BTC, e o material obtido eletroquimicamente no modo amperométrico, (t, I), e o potenciométrico, (t, V), o [Cu₃(BTC)₂.(H₂O)₃], com o intuito de comparar e verificar as mudanças dos grupos funcionais e das bandas vibracionais do grupos funcionais, conforme figura 10.

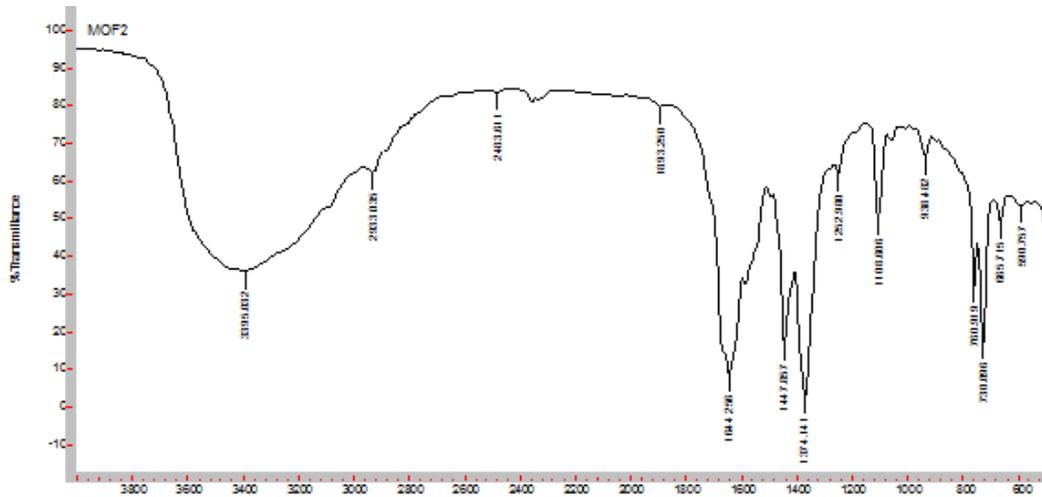
Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante H₃BTC, do seu composto iônico K₃BTC e de seus polímeros de coordenação o Cu₃(BTC)₂.(H₂O)₃ [t,I(A)], e o Cu₃(BTC)₂(H₂O)₂ (V,t), obtidos em pastilhas de KBr e temperatura ambiente. Obtido na literatura consultada.



O espectro de TF-IV do ácido (H_3TMA), mostrado na Figura 10, conforme a literatura (SILVA, 2015), indicam as principais bandas de estiramento (ν), significantes relativas aos grupos funcionais das ligações C-OH (1.276 a 1.292 cm^{-1}) e C = O (1.695 a 1.720 cm^{-1}) que desaparecem, deslocam-se, ou minimizam-se nos espectros compostos do K_3BTC e no $[Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_3]$, sintetizado tanto pelo modo amperométrico como potenciométrico. Nestes compostos as bandas de estiramento do grupo carboxilato (COO^-) passam a apresentar valores de 1.363 a 1.417 cm^{-1} de 1.491 a 1.652 cm^{-1} , respectivamente. As bandas de 2.663 e 2.557 cm^{-1} , do ácido trimésico, são atribuídas aos estiramentos simétricos (sin) do dímero do ácido formado, enquanto os estiramentos assimétricos (ass) são os de 2.675 a 2.535 cm^{-1} . Entre 1.412 a 1.404 cm^{-1} , a banda foi atribuída ao estiramento do grupo (-O-C-C-), em 1.276 cm^{-1} esta banda é atribuída a deformação do grupo (-C-C-O-H) fora do plano do dímero do ácido e entre 917 a 904 cm^{-1} , banda atribuída ao grupo (C-O-H) no plano do dímero ácido. Os últimos conjuntos de bandas não aparecem nos espectros dos compostos de K_3BTC e nos $Cu_3(BTC)_2 \cdot Lx$, evidenciando a complexação do ligante BTC^{3-} via o grupo carboxilato (COO^-) com o íon de cobre II. A banda de 2.867 cm^{-1} registrada para o dímero ácido é atribuída ao estiramento da ligação (O-H) na carboxila e não é observada nos respectivos complexos de cobre. Nos espectros das MOFs sintetizadas, é observada uma banda larga no complexo de 3.497 cm^{-1} , atribuída ao estiramento (O-H) da água de Hidratação e coordenação, indicando que a molécula apresenta moléculas de água na sua estrutura (SILVA, 2015).

Na nossa caracterização por espectroscopia no Infravermelho da MOF verificou-se a obtenção do mesmo espectro encontrado por Silva, Givaldo G. (2015), indicando que o produto da síntese é a MOF de $Cu_3(BTC)_2 \cdot 3H_2O$. Na figura 11 segue o espectro obtido por FTIR.

Figura 11. Espectro obtido por FTIR MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$



Fonte: elaborada pelos autores

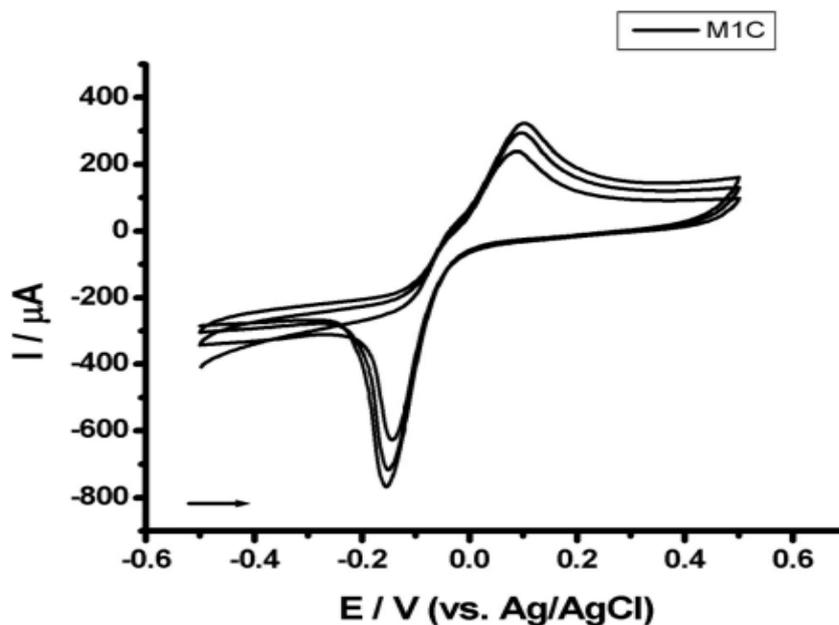
Antes da MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ sintetizada por via eletroquímica, ser utilizada em biossensores foi necessário verificar suas propriedades eletroquímicas. Desta forma, foi confeccionado no laboratório um eletrodo de referência para a realização das voltametrias cíclicas, com uma ponteira plástica onde seu orifício menor fora coberto por uma membrana de chumbo, e dentro da ponteira foi colocado um fio de Ag/AgCl, submersa em uma solução de KCl saturada. De início as voltametrias foram realizadas somente com os eletrodos, para a obtenção da voltametria da platina, e do disco de ouro sem a presença da MOF. Para realizar a caracterização da MOF foram testadas concentrações do gel de agarose (ágar) para a modificação do eletrodo com a MOF, uma de 10% e outra 30%. Concluiu-se que o gel com concentração de 30% foi o mais eficiente por que aderiu melhor a MOF na superfície do eletrodo permitindo.

Para a modificação do eletrodo, preparou-se uma mistura de Agar com a MOF que foi depositada no eletrodo de platina. A massa da MOF não pode ser medida pelo fato da balança analítica dispor apenas de quatro casas decimais. Então, fez-se uma mistura da MOF macerada em duas gotas do gel de Ágar/Ágar de forma que o gel ficasse bastante concentrado com a MOF. O gel formado por todo esse conjunto foi aderido na superfície do eletrodo de platina composto por uma placa. Após a secagem do gel, realizou-se a voltametria cíclica em 0,1 M tampão fosfato (ph = 7,0), com a taxa de varredura de 50 mVs^{-1} . Nessa caracterização foi

obtido o voltamograma proposto pela literatura consultada (Silva, 2015). O voltamograma (Figura 12) apresenta o par redox do cobre próximo a -0,1 V e 0,1 V.

Após a caracterização, foi observado que o gel de àgar/àgar e MOF não estava mais aderido a placa de platina como no início, sendo assim foi necessário a busca de um novo material que aderisse a MOF ao eletrodo para assim desenvolvermos um biossensor eficiente. Sendo assim, a opção carbono e óleo mineral foram testados, e após a verificação de sua eficiência, foi utilizada na confecção do biossensor.

Figura 12- Voltamograma cíclico da MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ platina/gel de àgar



Fonte: Elaborado pelos autores

Para a pasta foram utilizados 0,2g de carbono em pó e 60µl de óleo mineral. Os eletrodos com a pasta permaneceram em um dessecador para secagem durante 3h. Essa mistura foi utilizada nos dois eletrodos, tanto o de platina como o de ouro. No eletrodo de ouro, as voltametrias além de serem realizadas em tampão fosfato, também foram feitas em soluções de glicose em baixas concentrações 5mM, 10mM, 15 mM e 20mM, objetivando mostrar que não há interação do eletrodo modificado com a pasta de carbono, com as soluções que seriam analisadas posteriormente no biossensor. Após a secagem da pasta de carbono no eletrodo, pesou-se 0,018g de MOF. Essa massa foi adicionada aos eletrodos, para assim

realizarmos a caracterização através de Voltametria cíclica (figura 13). Os resultados obtidos das voltametrias encontram-se nas figuras 12 e 15.

Figura 13. Eletrodo modificado pasta de carbono e MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ Platina, após a voltametria, verifica-se a descoloração da MOF



Fonte: Elaborado pelos autores

Figura 14. Sistema montado para o Voltamograma cíclico, eletrodo modificado e MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$, eletrodo de referência e contra eletrodo.



Fonte: Elaborado pelos autores

4.2 Biossensor

Logo após a confecção do eletrodo modificado com a pasta de carbono, foram realizadas voltametrias cíclicas na seguinte sequência:

- -Voltametria cíclica pasta de carbono em tampão fosfato;
- - voltametria cíclica pasta de carbono e soluções de frutose
- - voltametria cíclica pasta de carbono e soluções glicose
- - voltametria cíclica pasta de carbono/ MOF e tampão fosfato
- - voltametria cíclica pasta de carbono/ MOF e soluções de frutose
- - voltametria cíclica pasta de carbono/ MOF e soluções de glicose
- - voltametria cíclica pasta de carbono/ MOF/ Lectina e solução tampão fosfato
- - voltametria cíclica pasta de carbono/ MOF/ Lectina e soluções de frutose
- - voltametria cíclica pasta de carbono/ MOF/ Lectina e soluções de glicose

Os voltamogramas no sistema Platina/carbono/MOF/Lectina seguem nas figuras 15 e 16. Como a lectina responde a índices de concentração de glicose, a caracterização indicou que a lectina encontra-se adsorvida na MOF.

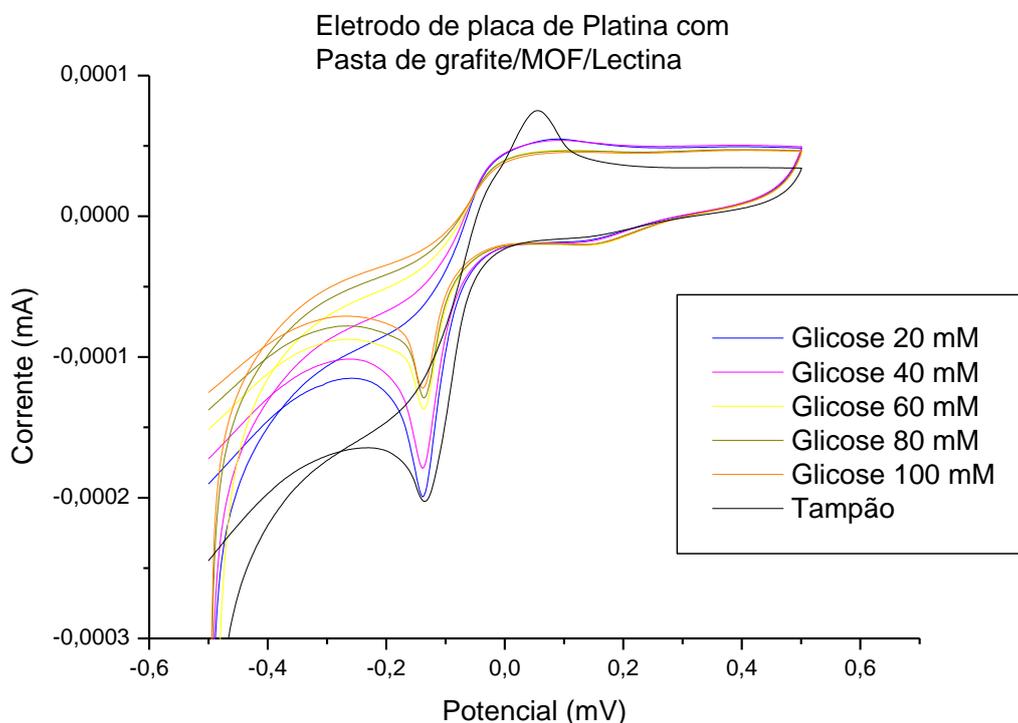


Figura 15. Voltamogramas de glicose nas concentrações 20mM, 40mM, 60mM, 80mM, 100mM

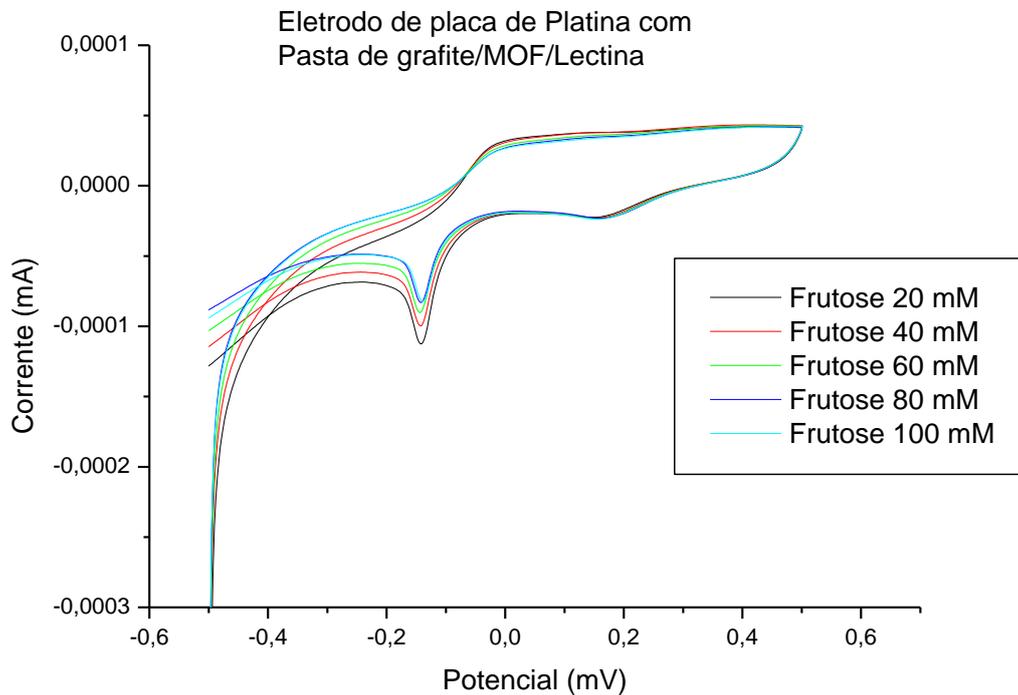


Figura 16. Voltamogramas de frutose nas concentrações 20mM, 40mM, 60mM, 80mM, 100mM

Comparando-se os voltamogramas do sistema MOF/Lectina em soluções de frutose em relação as soluções de glicose, verificou-se que houve uma interação desse sistema com as soluções de glicose em 20, 40 e 60 mM devido ao aumento dos picos catódicos e anódicos. Em concentrações acima de 60 mM ocorreu a saturação dos sítios de ligações da lectina com a glicose, que pode ser observado pela pequena diferença nos picos catódicos e anódicos. Enquanto que na solução de frutose não observa-se essa interação pois houve baixa geração de corrente nesses picos.

Diante desse resultado, as voltametrias com várias concentrações de glicose foram repetidas com o eletrodo de disco de ouro em concentrações abaixo de 20mM. As concentrações foram: 5mM, 10mM, 15mM e 20mM, preparadas em tampão fosfato de pH 7.

Inicialmente o voltamograma foi obtido com o disco de ouro contendo apenas a pasta de carbono, para verificar a interação com as soluções, e obtivemos o voltamograma da figura 17. Logo em seguida adicionou-se a MOF nessa pasta. O voltamograma obtido segue na figura 18.

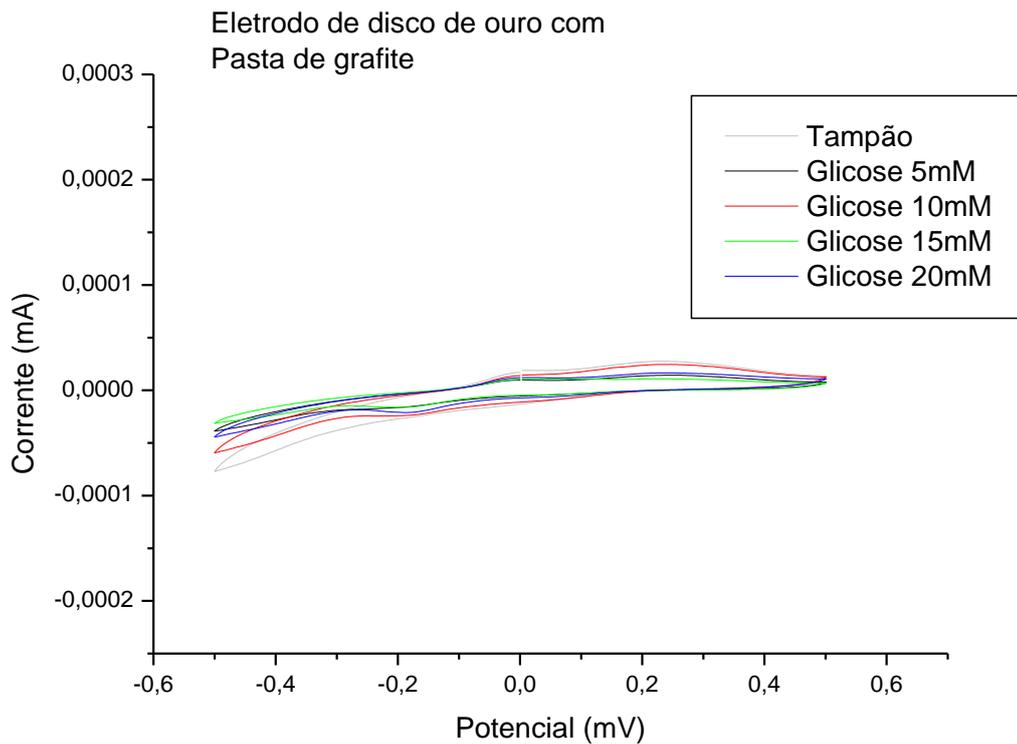


Figura 17. Voltamogramas de eletrodo de ouro, com a pasta de carbono em concentrações de 5mM, 10mM, 15mM e 20mM de glicose e Tampão.

Após a adição da MOF nessa pasta o voltamograma obtido segue na figura 18. A queda dos picos anódicos e catódicos que ocorreu na solução de glicose de 20 mM indicou que ocorreu uma adsorção de glicose na MOF que dificultou a formação do par redox de Cu/Cu^{2+} característicos desses picos. Nas demais soluções esses picos não se alteraram.

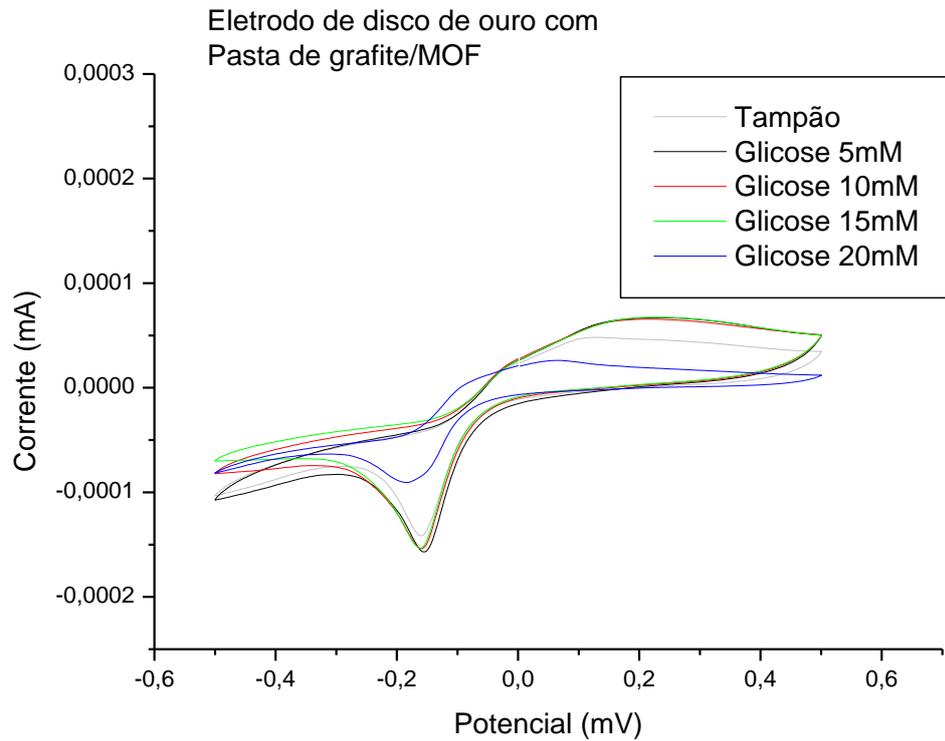


Figura 18. Voltamogramas de eletrodo de ouro, com a pasta de carbono e MOF em concentrações de 5mM, 10mM, 15 mM e 20mM de glicose e Tampão.

Em seguida adicionou a MOF com Lectina no eletrodo de disco de ouro e obteve-se o voltamograma da figura 19. Nele observou-se que houve uma interação desse sistema com as soluções de glicose em 5, 10 e 15 mM devido ao aumento dos picos catódicos e anódicos. Na concentração de glicose 20 mM ocorreu a saturação dos sítios de ligações da lectina com a glicose, que pode ser observado pela pequena diferença nos picos catódicos e anódicos.

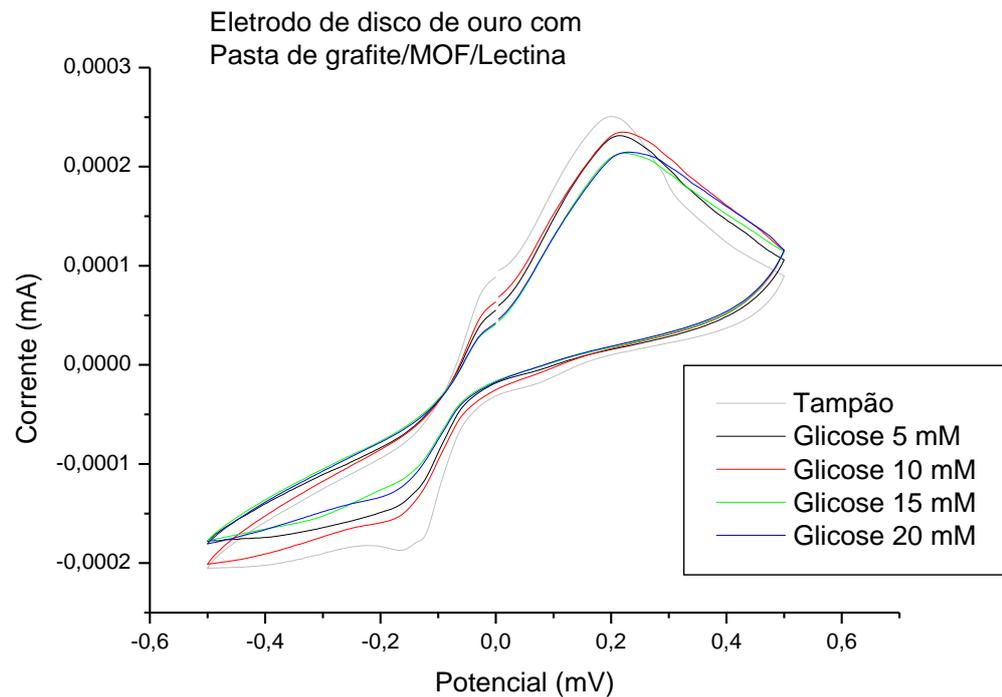


Figura 19. Voltamogramas de eletrodo de ouro, com a pasta de carbono/ MOF/ lectina em concentrações de 5mM, 10mM, 15mM e 20mM de glicose e Tampão.

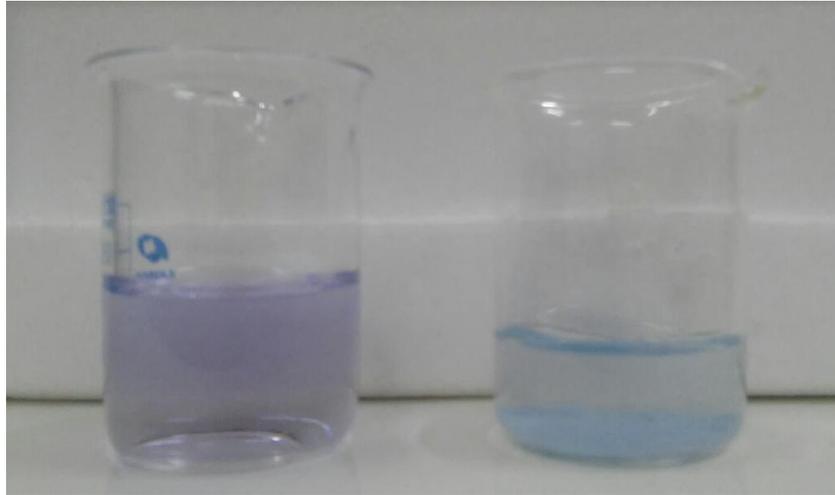
Comparando-se os resultados obtidos com os eletrodos de placa de platina em relação ao de disco de ouro, concluímos que a lectina interage com soluções de baixa concentração de glicose com o disco de ouro enquanto que com a placa de platina ela interage com altas concentrações de glicose. Obtivemos dessa forma dois sistemas eletroquímicos com aplicações em diferentes intervalos de concentrações.

4.3. Adsorção de corantes têxteis

A MOF também foi utilizada na remoção de corantes para tecido de uma solução que simulou um efluente. Misturou-se 0,023g da MOF em 10mL de uma solução de 0,004g/mL do corante em água destilada. Ao entrar em contato com o corante, a MOF liberou pequenas bolhas de ar que pode ter sido evidência de uma reação ou apenas a saída do ar e entrada da solução no interior da MOF. Após a

homogeneização, foi observado em menos de um minuto que o sobrenadante não apresentava mais a coloração inicial (Figura 20).

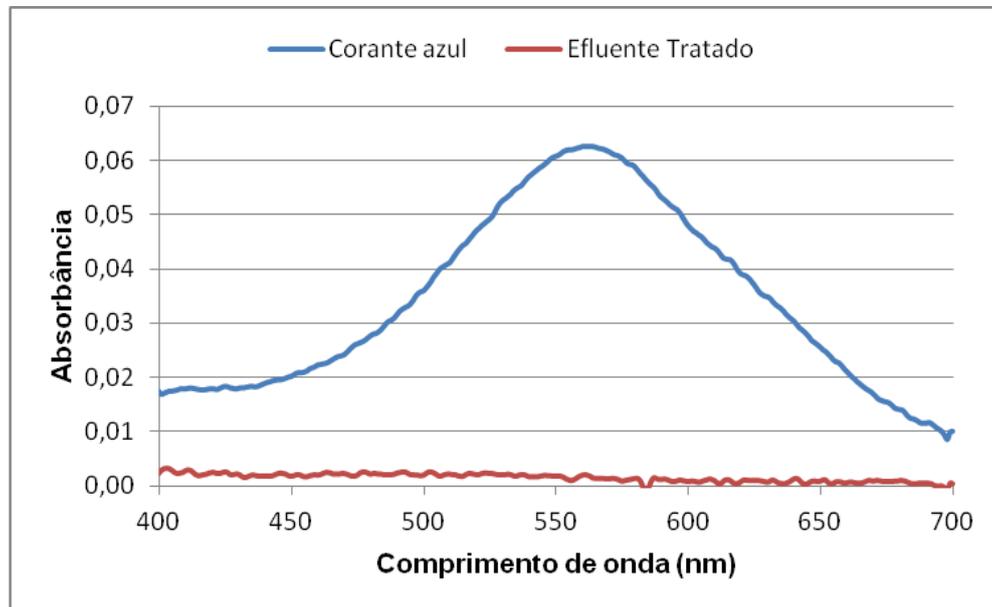
Figura 20. Imagens da solução do corante antes e depois de misturado com a MOF.



Fonte: elaborado pelos autores

Após a decantação da MOF foi obtido o espectro do sobrenadante na região do visível que pode ser observado na Figura 21, este foi denominado de efluente tratado. Nesse espectro observa-se uma banda em 560nm obtida com a solução do corante, banda responsável pela coloração azul. Esta banda não é mais observada no espectro do efluente tratado, confirmando assim que o corante foi adsorvido pela MOF. O sólido de MOF/corante decantado, foi analisado por FTIR e seu espectro foi comparado ao do corante e ao da MOF (Figura 22). Em relação ao espectro da MOF, o espectro do sólido MOF/corante apresenta dois novos estiramentos em 1.507 cm^{-1} e 1.481 cm^{-1} , assim como um deslocamento da banda em 1.590 cm^{-1} para 1.580 cm^{-1} , atribuídos a ligação C=C dos anéis benzeno do BTC. De acordo com Azhar, *et al.* (2017) o deslocamento dessa banda é atribuído às interações π - π dos anéis benzeno presentes na MOF e no corante (Da Silva *et.al* 2018). Apenas o estiramento em 1.481 cm^{-1} também aparece no espectro do corante e isto sugere a presença do corante na MOF. Barros *et al.* (2016), usando a MOF de Fe(BTC) para adsorção do corante índigo carmim, também observou um pico do corante na estrutura do MOF. Entretanto, este pico não apareceu nessa mesma região do espectro, por se tratar de outro corante.

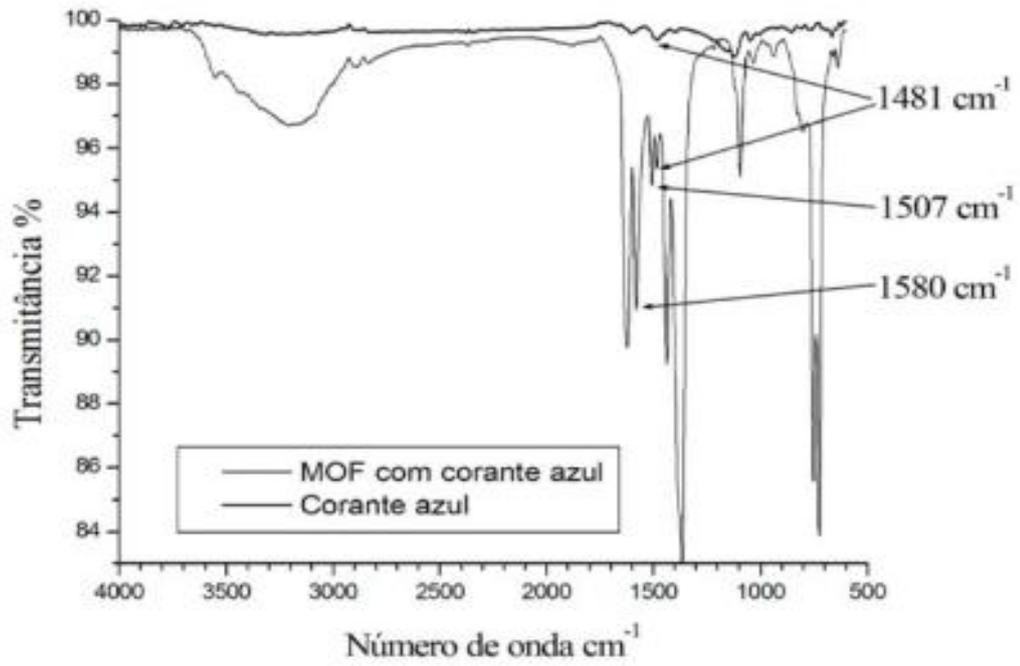
Figura 21. Espectro de absorção da região do visível obtido com a solução do corante para tecidos e com o efluente tratado.



Fonte: elaborado pelos autores

Uma vez que a espectroscopia na região do visível mostrou que a MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ adsorveu o corante, esses resultados na região do infravermelho também sugerem a presença do corante na estrutura da MOF. O resíduo sólido de MOF/corante gerado nesse tratamento apresentou-se ambientalmente vantajoso porque foi facilmente separado do efluente tratado e não foi descartado no meio ambiente por ser regenerável e reutilizável. Diferenciando dos métodos de tratamentos tradicionais de coagulação/floculação que geram lodo, podendo ser danoso ao meio ambiente.

Figura 22. Espectro de absorção da região do infravermelho obtido do corante e da MOF após a mistura com o corante



Fonte: elaborado pelos autores

4. CONCLUSÕES

A MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ foi obtida por síntese eletroquímica e por via amperométrica em apenas 17 min de acordo com a literatura consultada. Essa síntese foi considerada rápida em relação aos métodos convencionais, como o solvotermal e o de refluxo sob pressão ambiente.

As caracterizações por FTIR e voltametria cíclica indicaram o sucesso dessa síntese, uma vez que foram semelhantes aos apresentados na literatura.

Os resultados e respostas satisfatórias dos biossensores trazem uma proposta de aplicação da MOF, promissora por se tratar de um material de fácil obtenção e desenvolvimento, cujo resultado é prático e rápido, além de gerar custos pequenos de materiais. Possuindo uma vasta aplicação tanto na área de medicina na identificação de glicose no sangue, como em amostras de alimentos.

Os resultados das análises espectroscópicas nas regiões do visível e do infravermelho indicaram que essa MOF pode ser utilizada no tratamento de efluentes com a presença de corantes, pois se obteve um efluente sem coloração e um resíduo sólido de MOF contendo o corante adsorvido em sua estrutura. Esse resíduo sólido apresentou-se ambientalmente vantajoso porque foi facilmente separado do efluente tratado e não foi descartado no meio ambiente por ser regenerável e reutilizável diferenciando-o do lodo gerado nos processos de coagulação/floculação tradicionais, que pode ser danoso ao meio ambiente.

Como perspectiva futura, pretende-se aplicar os biossensores elaborados em amostras reais na detecção de glicose, bem como a MOF a amostras reais de corantes. E em seguida realizar caracterizações no MEV (microscopia eletrônica por varredura), tanto do composto sintetizado, como após o uso aplicado ao corante e a lectina *Cramoll*. E após a obtenção dos resultados, divulga-los através de publicações de artigos e eventos científicos.

5. REFERÊNCIAS

ABIT- Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. Perfil do setor, 2017. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor> Acesso em: 28 de Ago. 2018.

AQUINO, A.; FERREIRA, J. A.; NAVICKIENE, S.; WANDERLEY, K. A.; de SÁ, G. F.; JÚNIOR, S. A. Investigating the Potential of Metal-Organic Framework Material as an Adsorbent for Matrix Solid-Phase Dispersion Extraction of Pesticides During Analysis of Dehydrated Hyptis pectinata Medicinal Plant by GC/MS. **Journal of AOAC International**, v. 95, p. 1338-1342, 2012.

BRITT, D; FURUKAWA H.;WANG B.;GLOVER G.T.; YAGHI O.M.; **proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 49, 20637-20640, December 2009. <https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=material-super-poroso-capturar-co2-atmosfera&id=010125100105>

DA SILVA, Renata Pereira et al. Adsorção de corantes têxteis utilizando a estrutura metal-orgânica [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃]_n obtida por síntese eletroquímica. **Acta Brasiliensis**, [S.l.], v. 2, n. 1, p. 11-14, jan. 2018. ISSN 2526-4338. Disponível em: <<http://revistas.ufcg.edu.br/ActaBra/index.php/actabra/article/view/65>>. Acesso em: 28 Ago. 2018. doi: <https://doi.org/10.22571/2526-433865>.

DO, X. -D.; HOANG, V. -T.; KALIAGUINE. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 141, p. 135-139, 2011.

GIL, F.; HERNÁNDEZ, A. F. Toxicological importance of human biomonitoring of metallic and metalloid elements in different biological samples. **Food and Chemical Toxicology**, v.80, p. 287-297, 2015.

GOIS, F. A.; SOUZA, G. A.; OLIVEIRA, M. J.; LIMA, R. S.; KOSLOWSKI, L. A. D. Análise da qualidade da água quanto ao despejo industrial têxtil no Rio dos Índios. Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade, v.9, n.5, p.15-27, 2016. Disponível em: <https://www.uninter.com/cadernosuninter/index.php/meioAmbiente/article/view/354> Acesso em : 28 de ago 2018.

Hoskins, B. F.; Robson, R. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 1546-1554.

IBANEZ, J. G. Saneamento ambiental por métodos eletroquímicos. **Química Nova na Escola**, n.15, p. 45-48, maio 2002.

INPRA Latina- Todo en pinturas y recubrimientos, Abril de 2015. Disponível em: <http://pt.inpralatina.com/201504275727/noticias/tecnologia/estructuras-metal-organicas-proporcionan-nuevo-material-catalizador.html> Acesso em : 28 de ago 2018.

JESUS, Roberta Anjos de. **Síntese e Caracterização de materiais metal-orgânicos: uma alternativa como sorventes na determinação de pesticidas em alimentos.** 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

MÜNCHEN, S.; ADAIME, M. B.; PERAZOLLI, L. A.; AMANTÉA, B. E.; ZAGHETE, M. A.. Jeans: a relação entre aspectos científicos, tecnológicos e sociais para o ensino de química. **Química Nova na Escola**, v.37, n.3, p.172–179, 2015.

NASCIMENTO, Alexsandra Rodrigues do. **Síntese e Caracterizações de materiais mesoporos para captura de CO₂: influencia do óxido de níquel.** 2014. 131 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

OLIVEIRA, D.P.C. de.; RIBEIRO, F. W. P.; BECKER H.; LIMA-NETO P.; CORREIA, A.N.; Biossensor Eletroquímico baseado na enzima tirosinase para a determinação de fenol em efluentes. **Química nova**, v. 38, n.7, p.924-931, 2015.

OLIVEIRA, Francicleide. **Percepção Ambiental e Gestão do Meio Ambiente de Toritama (PE): estudo da percepção de diferentes atores sociais sobre o rio Capibaribe.** 2007. 140 f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Políticas Ambientais) - Departamento de Geografia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

PAZ, F. A. Almeida & ROCHA, J.; Metal Organic Frameworks: o que são e para que servem? **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química-SPQ**, n.134, p.11-21, Julho-Setembro 2014. Disponível em: <<http://www.spq.pt/magazines/BSPQuimica/666/pdf>>

PIMENTEL, Jadilma Cosme. Avaliação eletroquímica das lectinas de sementes de *Cratylia Mollis* e de folhas de *Bauhinia Monandra* na presença de ligantes específicos, 2003. Monografia (bacharel em ciências biológicas)- Faculdade Frassinetti do Recife, Recife.

ROCHA, Júlio César; ROSA, André Henrique.; CARDOSO, Arnaldo Alves. **Introdução à Química Ambiental.** 2ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2009.

RODRIGUES, M. O.; *et.al* Metal Organic Frameworks for Drug Delivery and Environmental Remediation: A Molecular Docking Approach. **International Journal of Quantum Chemistry**, p. 1-10, 2012.

SILVA, Gilvaldo Gentil da. **Métodos de síntese de estruturas metal-orgânicos, Derivados de [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃]_n e derivados e aplicações para sensores**

eletroquímicos. 2015. 185 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SILVA, Sheila Alves Bezerra Da. **Avaliação eletroquímica da polianilina como proposta para a confecção de biossensores contendo lectina de sementes de *Cratylia Mollis* e de *Bauhinia Monandra***. 2004. Monografia (graduação em licenciatura plena em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife.

SOARES, Juliana Croatini. **Biossensores eletroquímicos fabricados a partir da imobilização da urease em filmes de polipirrol**. 2011. 127 f. Tese (Doutorado em ciencia e engenharia dos materiais) – Escola de Engenharia de São Paulo, São Carlos.

SOUZA, S. Rodrigues. **Avaliação eletroquímica das lectinas de sementes de *Cratylia Mollis* M art. (feijão camaratu) e de *Bauhinia Monandra* Kurz , (pata-de-vaca)**. 2002. Tese (Doutorado em ciências biológicas) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

TALHARI, A. L. RUIZ. **Estudo da toxicidade de marcadores luminescentes para resíduos de tiro: avaliação da estabilidade, da toxicidade aguda por inalação e oral da MOF ∞ [Eu(DPA)(HDPa)]**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química (IQ), Universidade de Brasília, Distrito federal.