

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo de condições da síntese para a obtenção da rede
metalorgânica de Cu^{2+} contendo o ligante ácido 1,3,5-
benzenotricarboxílico**

Ivan Henrique Silva Amorim

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2017**

Ivan Henrique Silva Amorim

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra Priscilla Paiva Luz

VITÓRIA

2017

Estudo de condições da síntese para a obtenção da rede
metalorgânica de Cu^{2+} contendo o ligante ácido 1,3,5-
benzenotricarboxílico

Ivan Henrique Silva Amorim

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.

Aprovado em 11/04/2017 por:

Profa. Dra. Priscilla Paiva Luz
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof. Dr. Pedro Mitsuo Takahashi
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Alex dos Santos Borges
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Abril de 2017

Dedico este trabalho aos meus pais, Flavio e Aldinea, e ao meu irmão, Leandro, por apoio e conselhos em qualquer investida da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais e ao meu irmão pelo apoio incondicional, não importando o que eu decida fazer da vida.

Agradeço à Professora Dra. Priscilla Paiva Luz, pela oportunidade fornecida para me orientar.

Aos amigos que convivi no grupo de pesquisa LabSCAM (Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais), Dedel, Ramon, Karina, Carina, Carol, Ariel, Fernanda, Cristina, Eclair, Leonardo e Brendo.

Aos meus amigos Diego, Gustavo, Cristiano, Dedel, Leo Aguiar, Fabricio, Estener, Alex e Vinicius.

Agradeço ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) e ao Laboratório de Materiais Carbonosos e Plasma Térmico (LMC & LPT) pelas análises fornecidas para caracterização dos compostos sintetizados neste trabalho.

Agradeço à Patrícia Santos e ao Prof. Paulo Figueiras pelo auxílio com a parte estatística.

Agradeço, por fim, à CAPES pela bolsa concedida.

“No fim tudo dá certo, e se não deu certo é porque ainda não chegou ao fim.”

Fernando Sabino.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1** – Representação de uma rede metalorgânica. Em vermelho: íon metálico ou cluster metálico combinado aos ligantes. Em azul: ligação entre os metais ou clusters metálicos. Imagem adaptada de *Perry et al.*⁷.....17
- FIGURA 2** – Redes Metalorgânicas Isoreticulares baseadas no MOF-5. Parte superior: diferentes tamanhos de poros. Parte inferior: variação da funcionalidade (grupos funcionais presentes) do ligante. A esfera amarela representa o volume de poro. Imagem adaptada de *Roswell et al.*²².....18
- FIGURA 3** – Exemplos de SBUs de MOFs baseadas nos ligantes carboxilato. Esferas em vermelho: oxigênio. Esferas em verde: nitrogênio. Esferas em cinza: carbono. Poliedros em azul: cluster metálico ligado ao oxigênio. Poliedros em vermelho: átomos de carbono do ligante carboxilato. Poliedros em verde: SBU dos ligantes. Imagem adaptada de *Yaghi et al.*²⁶.....20
- FIGURA 4** – Estrutura química do BTC.....21
- FIGURA 5** – Possíveis modos de coordenação do ácido trimésico (BTC) (a) tris-monodentado; (b) tris-bidentado; (c) quelante bidentado e bis-monodentado; (d) quelante bis-bidentado e monodentado; (e) quelante tris-bidentado; (f) quelante/em ponte bidentado e monodentado.²⁸.....22
- FIGURA 6** – Estrutura cristalina do MOF-199. Esferas grandes em amarelo e em azul: cavidades (poros). Esferas em cinza: carbono. Esferas em branco: hidrogênio. Esferas em vermelho: oxigênio. Esferas em verde: cobre. Imagem adaptada de *Jamaludin et al.*³¹.....23
- FIGURA 7** – Sistema reacional em refluxo empregado nas sínteses com a temperatura no nível superior, com o balão em banho de óleo e acoplado a um condensador. Foto retirada na obtenção do composto 8 (+ + +), com o acetato como contraíon.....31

- FIGURA 8** – Andamento das sínteses do planejamento empregando o acetato como contraíon: (a) na fase inicial de adição de metal a ligante, (b) na metade do tempo de reação e (c) ao final da reação.....32
- FIGURA 9** – Andamento das sínteses do planejamento com cloreto: (a) na fase inicial de adição de metal a ligante, (b) na metade do tempo de reação e (c) ao final da reação.....35
- FIGURA 10** – Sólidos obtidos após centrifugação do produto. Foto retirada dos produtos provenientes das sínteses do planejamento fatorial, com o acetato como contraíon.....39
- FIGURA 11** – Sólidos obtidos após centrifugação do produto. Foto retirada dos produtos provenientes das sínteses do planejamento fatorial, com o cloreto como contraíon.....39
- FIGURA 12** – Estrutura do $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, célula unitária do MOF-199, (a) com água de coordenação e (b) sem água de coordenação. Cinza – cobre; azul – carbono; vermelho – oxigênio; branco – hidrogênio. Imagem adaptada de *Prestipino et al.*²⁹.....40
- FIGURA 13** – Espectros de IV do (a) Composto 0 com acetato de Cu^{2+} , (b) ligante BTC e (c) Composto 0 com cloreto de Cu^{2+}41
- FIGURA 14** – Ligante ácido trimésico desprotonado, destacando-se os seus sítios de coordenação, de acordo com os dados do IV.....43
- FIGURA 15** – Curvas de TG com DTA do (a) ligante BTC, (b) Composto 0 com acetato de Cu^{2+} e (c) Composto 0 com cloreto de Cu^{2+}44
- FIGURA 16** – Difrátogramas dos resíduos das análises de TG do (a) Composto 0 com acetato de Cu^{2+} e (b) Composto 5 com cloreto de Cu^{2+} (CuO).....47
- FIGURA 17** – Difrátogramas do (a) Composto 0 com acetato de Cu^{2+} e (b) Composto 0 com cloreto de Cu^{2+}47
- FIGURA 18** – Gráficos de Superfície para os compostos sintetizados com acetato de cobre. (a) (Concentração x Tempo x Rendimento) (b) (Concentração x Temperatura x Rendimento) (c) (Temperatura x Tempo x Rendimento).....50

FIGURA 19 – Rendimento experimental em relação ao rendimento previsto para os compostos sintetizados a partir do acetato de Cu^{2+} determinado pela Eq. 8.....	52
FIGURA 20 – Diagrama de Pareto para os compostos sintetizados com acetato de cobre.....	53
FIGURA 21 – Gráficos de Superfície para os compostos sintetizados com cloreto de cobre. (a) (Concentração x Tempo x Rendimento) (b) (Concentração x Temperatura x Rendimento) (c) (Temperatura x Tempo x Rendimento).....	54
FIGURA 22 – Rendimento experimental em relação ao rendimento previsto para os compostos sintetizados a partir do cloreto de Cu^{2+} determinado pela Eq. 9.....	56
FIGURA 23 – Diagrama de Pareto para os compostos sintetizados com cloreto de cobre.....	57
Figura 24 – Espectros de IV de todos os compostos sintetizados a partir do acetato de Cu^{2+}	64
Figura 25 – Espectros de IV de todos os compostos sintetizados a partir do cloreto de Cu^{2+}	66
Figura 26 – Curvas de TG de todos os compostos sintetizados a partir do acetato de Cu^{2+}	68
Figura 27 – Curvas de TG de todos os compostos sintetizados a partir do cloreto de Cu^{2+}	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Fatores do planejamento fatorial e seus respectivos níveis.....	28
TABELA 2 – Nome atribuído aos respectivos produtos e combinação dos níveis dos fatores, em que o nível superior é representado por (+) e o inferior, por (-) e o nível médio como (0), na ordem: concentração/tempo/temperatura.....	30
TABELA 3 – Principais bandas (em cm^{-1}) presentes nos espectros no IV do ligante e dos composto sintetizados, a partir do acetato de cobre e a partir do cloreto de cobre, juntamente com as respectivas atribuições. ^{9,30,40}	42
TABELA 4 – Porcentagem de perda de massa e de resíduo formado na termodecomposição do ligante BTC e de cada composto sintetizado, a partir do acetato de cobre e do cloreto de cobre.....	45
TABELA 5 – Rendimentos de reação para cada composto sintetizado.....	48
TABELA 6 – Tabela de Efeitos para os compostos sintetizados com acetato de cobre.....	49
TABELA 7 – Tabela ANOVA para os compostos sintetizados com acetato de cobre.....	52
TABELA 8 – Tabela de Efeitos para os compostos sintetizados com cloreto de cobre.....	53
TABELA 9 – Tabela ANOVA para os compostos sintetizados com cloreto de cobre.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTC – Ácido trimésico

DMF – Dimetilformamida

DRXP – Difração de raios X de pó

IV – Infravermelho

IRMOF – *Isorecticular metalorganic framework* (rede metalorgânica isorreticular)

MOF – *Metalorganic framework* (rede metalorgânica)

SBU – *Secondary binding unit* (unidade de construção secundária)

TGA – Análise termogravimétrica

DTA – Análise térmica diferencial

LISTA DE SÍMBOLOS

AcO^- – Acetato

Cl^- – Cloreto

R^2 – Coeficiente de correlação

F – Distribuição de Fisher

γ – Deformação angular fora do plano

δ – Deformação angular no plano

Eq – Equação

ν – Estiramento de ligação

gl – Graus de liberdade

OH^- – Hidroxila

Cu^{2+} – Íons cobre(II)

Zn^{2+} – Íons zinco(II)

MS – média quadrática do erro

M^{2+} – metal(II)

M^{3+} – metal(III)

CuO – óxido de Cu^{2+}

p – p-valor

SS – soma quadrática do erro

t – teste t

u – Unidade de massa atômica

cm^{-1} – Unidade de número de onda

RESUMO

No presente trabalho avaliou-se a influência dos contraíons de sais Cu^{2+} (acetato e cloreto) e as condições de síntese (temperatura, tempo e concentração) sobre o rendimento da reação do MOF-199, uma rede metalorgânica bem conhecida. Para tanto, foi realizado um planejamento fatorial com três parâmetros de síntese: temperatura, tempo e concentração de Cu^{2+} , variando em dois níveis (mínimo e máximo), resultando em uma análise combinatória, em que cada experimento consistiu em uma configuração diferente dos fatores em seus respectivos níveis, o que levou a uma batelada de $2^3 = 8$ experiências, para cada contraíon. Foram também realizadas sínteses com valores médios de cada parâmetro de reação, totalizando 9 sínteses para cada contraíon. O rendimento do produto da reação foi a variável resposta do planejamento fatorial. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica e difração de raios X de pó. As técnicas analíticas confirmaram a obtenção de MOF-199. A temperatura nas sínteses com cloreto de Cu^{2+} foi a única variável significativa nos rendimentos de reação. As sínteses realizadas com acetato de Cu^{2+} proporcionaram rendimentos mais elevados em comparação ao cloreto de Cu^{2+} , embora as condições de síntese não tenham sido significativas.

Palavras-chave: Contraíon. Cu^{2+} . Planejamento fatorial. Redes metalorgânicas. Síntese.

ABSTRACT

At the present work was evaluated the influence of Cu^{2+} salts counterions (acetate and chloride) and the synthesis conditions (temperature, time and concentration) on the reaction yield of MOF-199, a well-known metalorganic framework. Therefore, a factorial design was performed for this purpose in which three synthesis parameters were analyzed: temperature, time and Cu^{2+} concentration, varying in two levels (minimum and maximum), resulting in a combinatorial analysis, where each experiment consisted in a different configuration of the factors at their respective levels, which led to a batch of $2^3 = 8$ experiments, for each counterion. Syntheses with average values of each reaction parameter were also performed, totalizing 9 syntheses for each counterion. The reaction product yield was the factorial design response variable. The products were characterized by infrared vibrational absorption spectroscopy, thermogravimetric analysis and powder X-ray diffraction. Analytical techniques confirmed the production of MOF-199. The temperature for syntheses with Cu^{2+} chloride was the only significant variable on the reaction yields. The syntheses carried out with Cu^{2+} acetate provided higher yields compared to Cu^{2+} chloride, however the synthesis conditions were not significant.

Keywords: Counterion. Cu^{2+} . Factorial design. Metalorganic framework. Synthesis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Rede Metalorgânica (MOF)	16
1.2 Ligante Ácido Trimésico	21
1.3 MOF-199 (HKUST-1).....	22
1.4 Íon Cobre	24
1.5 Planejamento Fatorial	25
2. OBJETIVOS	27
2.1 Objetivo Central	27
2.2 Objetivos Específicos	27
3. METODOLOGIA.....	27
3.1 Planejamento Experimental	27
3.1.1 Tratamento estatístico.....	28
3.2 Materiais e Reagentes	29
3.3 Procedimento Experimental – execução do planejamento fatorial	30
3.4 Instrumentos de Caracterização	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Estrutura do MOF-199.....	40
4.2 Caracterização	40
4.2.1 Espectroscopia IV.....	41
4.2.2 Análise Termogravimétrica.....	43
4.2.3 Difração de Raios X.....	46
4.3 Análise da Influência do Contraíon	48
4.4 Planejamento Fatorial	48
4.4.1 Compostos Sintetizados com Acetato de Cu^{2+}	49
4.4.2 Compostos Sintetizados com Cloreto de Cu^{2+}	53
5. CONCLUSÕES	57
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
7. ANEXOS.....	63

1. INTRODUÇÃO

1.1. Rede Metalorgânica (MOF)

Muitos estudos recentes têm se focado no projeto e síntese de materiais porosos que possuam densidade muito baixa, elevada área superficial e funcionalidade específica. Entre estes materiais, surgem os MOFs, que consistem em uma classe de compostos relativamente recentes, tratando-se de estruturas cristalinas bem definidas formadas através da coordenação de ligantes orgânicos a um íon metálico ou *cluster* metálico (grupo de íons metálicos ligados entre si). Anteriormente, eram designados de Polímeros de Coordenação, porém, tal nomenclatura levava em consideração apenas a ligação de coordenação entre um íon metálico e um ligante orgânico, e não a morfologia ou estrutura final do composto, o que levou a se adotar, a partir de 1990, o termo MOF, que significa redes metalorgânicas (do inglês “*Metalorganic Framework*”), como um termo mais específico para definir materiais com características distintas, como estruturas robustas e geometricamente bem definidas, baixa densidade e funcionalização do ligante.^{1,2,3,4}

Para que um sólido cristalino seja classificado como MOF, o mesmo deve exibir os atributos inerentes a estes materiais, como: estruturas robustas devido a fortes ligações de coordenação; unidades de ligação (pontes orgânicas) que se encontrem disponíveis para modificações através da síntese orgânica; sólidos com estruturas geometricamente bem definidas, conferindo elevada cristalinidade, fundamental para o estabelecimento de uma relação propriedade-estrutura.^{3,4,5}

Os MOFs tratam-se de compostos de coordenação que se polimerizam formando pontes de metais e ligantes nas três dimensões, gerando assim redes, onde em sua extensão se formam cavidades, sendo também conhecidas como poros. Associado a isso, ocorre também união por forças não covalentes, essencialmente ligações de hidrogênio de uma molécula de ligante para outra, gerando um macro sistema supramolecular^{1,2,6} (**Figura 1**).⁷

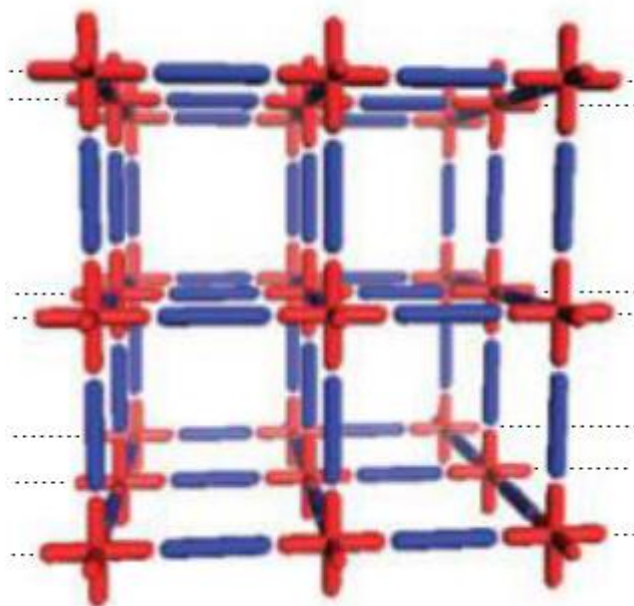


Figura 1: Representação de uma rede metalorgânica. Em vermelho: íon metálico ou cluster metálico combinado aos ligantes. Em azul: ligação entre os metais ou clusters metálicos. Imagem adaptada de *Perry et al.*⁷

Cada ligante, juntamente com o metal, é responsável por conferir propriedades específicas a cada MOF quanto à estrutura e funcionalidade.¹ Os poros que se formam na estrutura do MOF são capazes de capturar pequenas moléculas, sendo portanto úteis para catálise de reações^{8,9}, adsorção molecular¹⁰, separação e armazenamentos de gases^{11,12,13}, transporte de medicamentos¹⁴, dessulfurização de petróleo¹⁵, síntese de compostos luminescentes^{16,17}, quimiossensores¹⁸, agente antimicrobiano¹⁹, entre outras funções.^{20,21}

O tamanho dos poros e seu ambiente químico são definidos pelo comprimento e funcionalidade do ligante orgânico, a partir dos quais, pode-se controlar o tamanho dessas cavidades na estrutura. Os íons metálicos utilizados são normalmente M^{2+} ou M^{3+} . Os metais são responsáveis por definir a topologia da rede. MOFs que apresentam mesma topologia, diferindo apenas no tamanho ou na funcionalização dos ligantes são conhecidos como redes metalorgânicas isorreticulares (IRMOFs – *Isorecticular Metalorganic Frameworks*).¹

A variação no tamanho dos poros é normalmente obtida pela mudança do tamanho do ligante orgânico, enquanto a funcionalidade é obtida pela introdução de grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, aminas, amidas, ésteres, fosfonatos, sulfonatos, imidazolatos, grupos nitrilo, ou uma combinação destes aos

ligantes, o que pode também alterar significativamente as propriedades da rede metalorgânica. O efeito da mudança de ligante pode ser exemplificado através da série de MOFs isorreticulares, baseada no MOF-5 (rede composta pelo Zn^{2+} e ligante ácido trimésico)^{1,22}, que é apresentada na **Figura 2**.²²

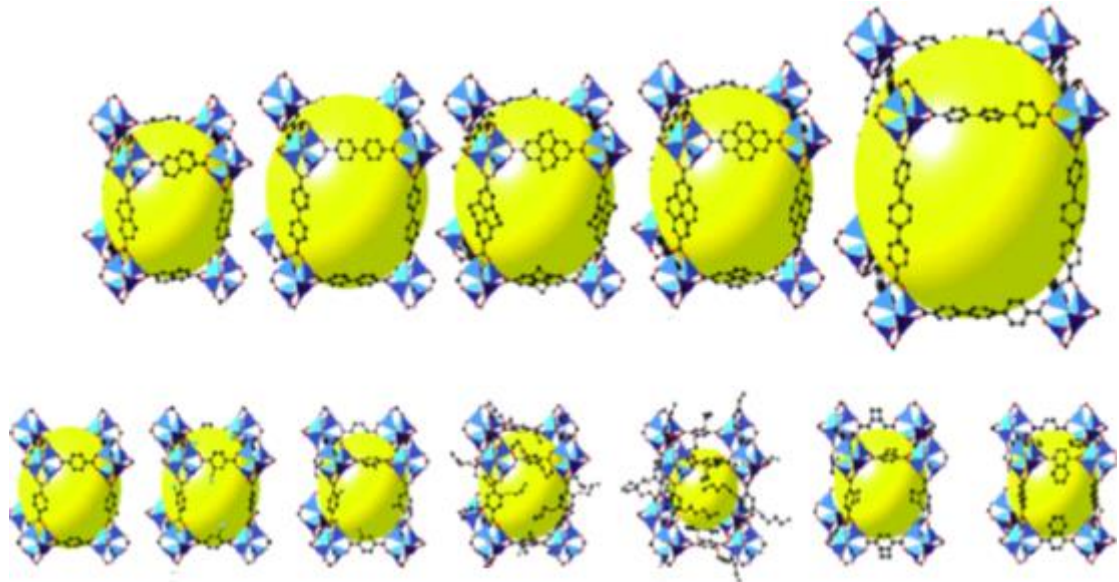


Figura 2: Redes Metalorgânicas Isorreticulares baseadas no MOF-5. Parte superior: diferentes tamanhos de poros. Parte inferior: variação da funcionalidade (grupos funcionais presentes) do ligante. A esfera amarela representa o volume de poro. Imagem adaptada de *Roswell et al.*²²

Todas as estruturas apresentadas na **Figura 2** possuem a mesma topologia, isto é, a mesma descrição estrutural, mas suas propriedades divergem por conta da variação do volume dos poros e/ou da introdução de diferentes grupos funcionais na estrutura dos ligantes.^{1,22}

É importante ressaltar também o papel dos nós estruturais, neste exemplo desempenhado por quatro *clusters* tetraédricos de Zn^{2+} em cada nó. Em todas as estruturas existe o mesmo tipo de nó, sendo, desta forma, topologicamente iguais (isorreticulares), mesmo variando o ligante orgânico. Os nós, portanto, definem a estrutura da rede e a mudança do metal costuma levar à alteração da topologia.^{1,22}

As estruturas geométricas dos MOFs, assim como a identidade dos ligantes e do metal que as compõem, são responsáveis por proporcionar características particulares para cada MOF (reatividade, aplicabilidade, etc.) e essas redes metalorgânicas são designadas com códigos específicos para cada uma, de acordo com a estrutura que assumem e com o metal e o ligante que as compõem, tendo

como exemplos: MOF-199 (complexo binuclear de Cu^{2+} com ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico)¹¹, MOF-5 (complexo de Zn^{2+} com ácido 1,4-benzenodicarboxílico)¹⁵, MOF-177 (complexo de Zn^{2+} com 1,3,5-triscarboxifenilbenzeno), MOF-505 (complexo de Cu^{2+} com ácido 3,3',5,5'-bifeniltetracarboxílico), entre outros.²³

Ligantes carboxilatos rígidos ligados a íons metálicos são ideais para formar estruturas estendidas, com estabilidade estrutural e elevada porosidade. A ligação metal-oxigênio confere robustez excepcional para a estrutura, permanecendo fixa e inabalável mesmo após a retirada das moléculas de solvente incorporadas no decorrer da síntese, resultando em uma estrutura cristalina ordenada de baixa densidade e elevada área superficial específica.^{1,24}

Os clusters metálicos são também conhecidos como unidades de construção secundárias (SBUs – *secondary building units*), que, análogo às zeólitas (SBUs inorgânicos), se diferenciam destas por possuírem sua parcela orgânica, que se trata dos ligantes, enquanto as zeólitas são puramente inorgânicas^{25,26}. Sendo um dos principais modos de auxílio à previsão de estruturas metalorgânicas, são mostrados exemplos de SBUs mais comuns na **Figura 3**.²⁶

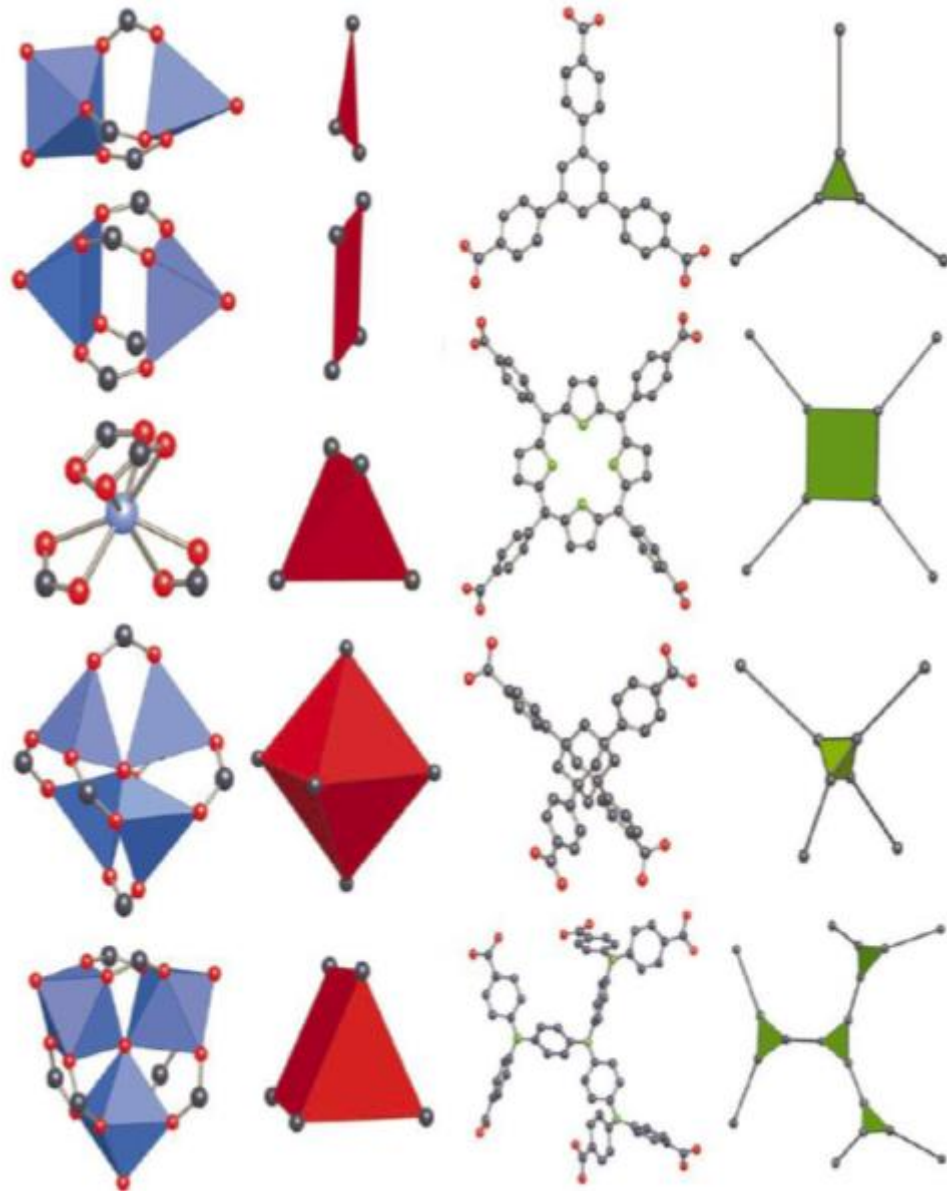


Figura 3: Exemplos de SBUs de MOFs baseadas nos ligantes carboxilato. Esferas em vermelho: oxigênio. Esferas em verde: nitrogênio. Esferas em cinza: carbono. Poliedros em azul: cluster metálico ligado ao oxigênio. Poliedros em vermelho: átomos de carbono do ligante carboxilato. Poliedros em verde: SBU dos ligantes. Imagem adaptada de *Yaghi et al.*²⁶

Devido a essa abordagem, tornou-se possível supor a topologia final da estrutura, uma vez que a escolha do ligante orgânico e do cluster metálico, entre outros fatores, pode dar uma indicação do que venha a ser formado. As escolhas de um bom ligante e de um metal adequado são, portanto, importantes para favorecer as propriedades inerentes que devem existir em um MOF.²⁷

1.2. Ligante Ácido Trimésico

O ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ou ácido trimésico (BTC), é um composto aromático que possui três grupos carboxila (**Figura 4**) com 6 átomos de oxigênio potencialmente doadores de elétrons, podendo proporcionar diversos modos de coordenação para o ligante, tais como: (a) tris-monodentado; (b) tris-bidentado; (c) quelante bidentado e bis-monodentado; (d) quelante bis-bidentado e monodentado; (e) quelante tris-bidentado; (f) quelante/em ponte bidentado e monodentado. Esses modos de coordenação do BTC foram elucidados por análise de raios X e podem ser visualizados na **Figura 5**.²⁸

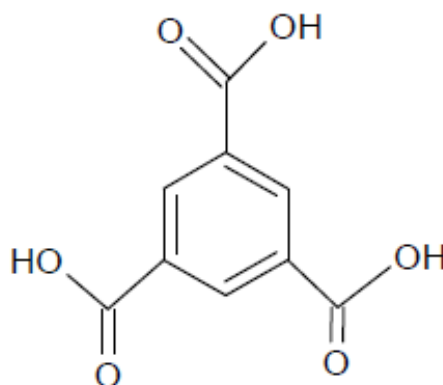


Figura 4: Estrutura química do BTC.

Particularmente, o BTC é um dos ligantes multifuncionais mais prósperos, devido à sua rigidez estrutural proporcionada por carbonos sp^2 que impedem a rotação das ligações, estabilidades térmica e química e conectividade apropriada, proporcionando um grande número de compostos de coordenação e redes metalorgânicas preparados com sucesso.¹⁰

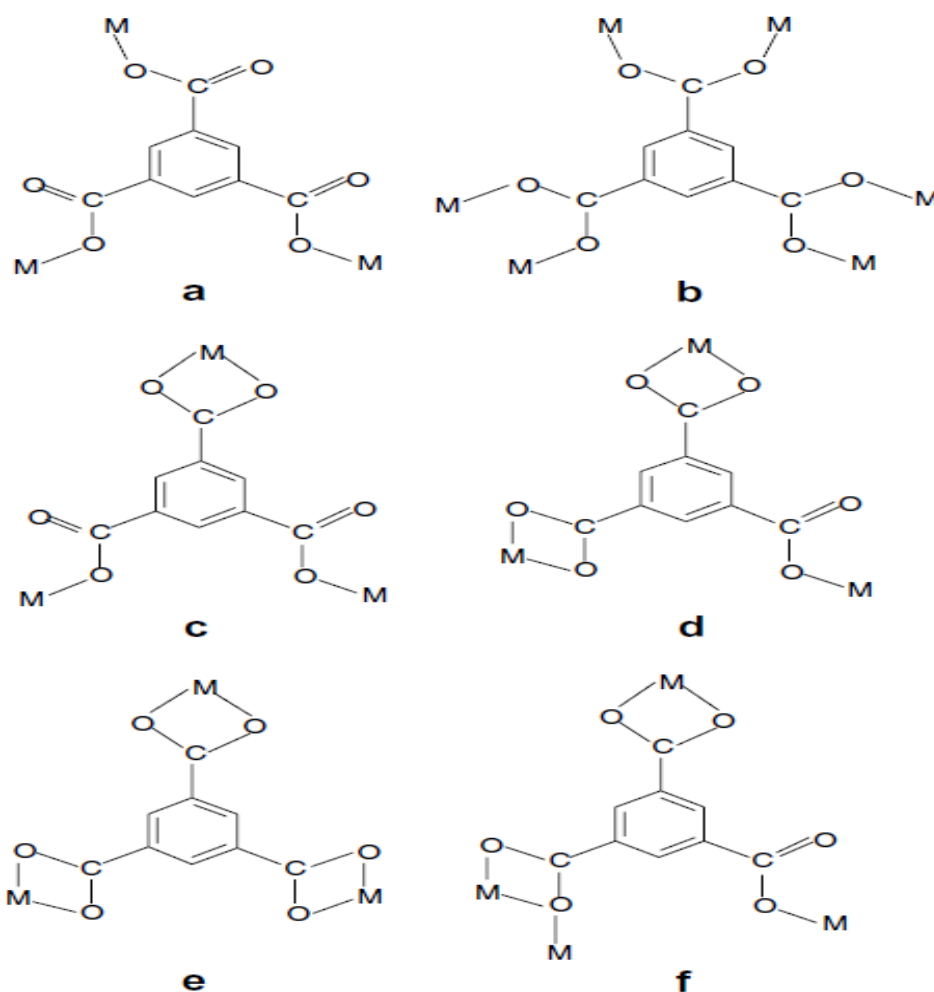


Figura 5: Possíveis modos de coordenação do ácido trimésico (BTC). (a) tris-monodentado; (b) tris-bidentado; (c) quelante bidentado e bis-monodentado; (d) quelante bis-bidentado e monodentado; (e) quelante tris-bidentado; (f) quelante/em ponte bidentado e monodentado.²⁸

As redes metalorgânicas formam macro estruturas complexas que devem possuir propriedades específicas, de modo que ligantes muito flexíveis podem provocar súbitas alterações no ambiente químico do MOF, comprometendo a estabilidade de sua estrutura. Desta forma, a utilização de ligantes mais rígidos como o ácido trimésico se faz necessária para a construção de uma rede metalorgânica com boas estabilidades química e térmica.²⁸

1.3. MOF-199 (HKUST-1)

MOF-5 foi a primeira rede metalorgânica sintetizada. No entanto, a falta de sítios de interação disponíveis nos íons Zn^{2+} limitou as aplicações do material.

Contudo, um MOF baseado em cobre pareceu ser a solução para esse problema, o MOF-199.²⁹

O MOF-199 consiste em uma estrutura metalorgânica composta por íons Cu^{2+} e ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), conhecido como ácido trimésico. A presença de clusters contendo íons metálicos com sítios ativos, neste caso, íons cobre, torna o MOF-199 capaz de se ligar a moléculas de menor porte, tanto para transporte, quanto para catalisar reações. Em sua estrutura, os íons Cu^{2+} formam dímeros, onde cada átomo de cobre é coordenado por quatro oxigênios, provenientes dos grupos carboxilato dos ligantes BTC e por uma molécula de água (**Figura 6**³¹). A presença de moléculas de água sugere a possibilidade de se obter um sítio vago nas espécies de íons metálicos, por desidratação, levando o material a uma potencial atividade catalítica.²⁹

MOF-199 tem inúmeras aplicações, tais como catalisador em reações químicas^{8,9}, adsorção de CO_2 ^{13,30}, atividade antibacteriana¹⁹, hormônios de plantas²⁰ e fabricação de eletrodo.²¹

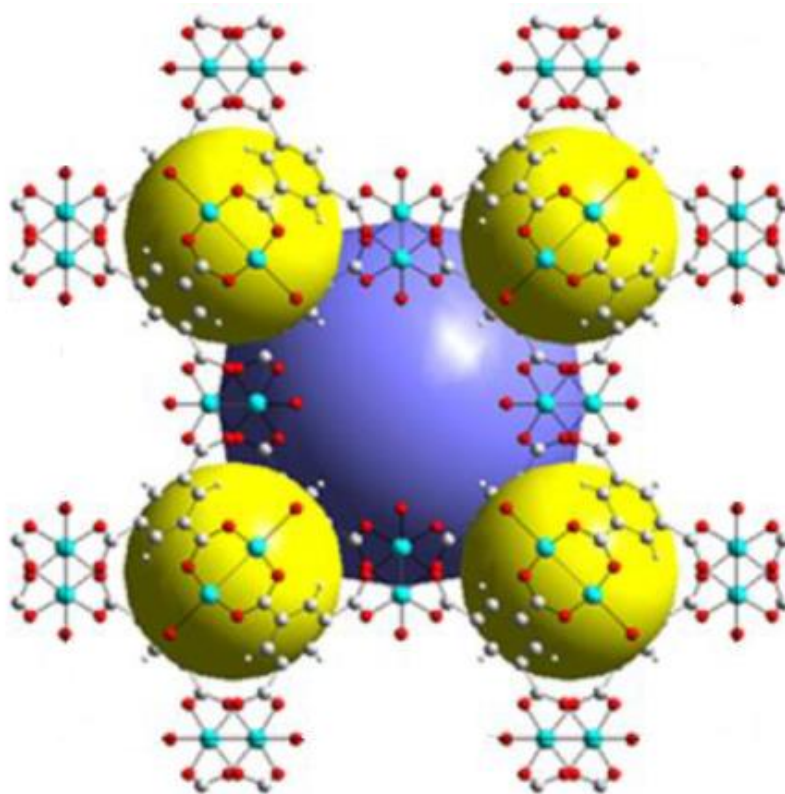


Figura 6: Estrutura cristalina do MOF-199. Esferas grandes em amarelo e em azul: cavidades (poros). Esferas em cinza: carbono. Esferas em branco: hidrogênio. Esferas em vermelho: oxigênio. Esferas em verde: cobre. Imagem adaptada de *Jamaludin et al.*³¹

Existem diferentes metodologias relatadas na literatura referentes à síntese de MOF-199, podendo ser, por exemplo, solvotermal, hidrottermal ou adição sob agitação magnética. Além disso, a proporção de Cu^{2+} : BTC, meio reacional, tempo, temperatura e concentração de reagente também são distintas. *Cao et al.*¹³, por exemplo, produziu MOF-199 por adição de nitrato de Cu^{2+} (17,1 mmol) dissolvido em água a uma solução de ácido trimésico (9,5 mmol) dissolvido em etanol:DMF 1:1 (v/v) e depois transferiu a mistura para um frasco solvotermal para reagir durante 10 horas a 100 °C. *Nguyen et al.*⁹, por sua vez, dissolveu ao mesmo tempo o nitrato de Cu^{2+} (1,81 mmol) e o ligante BTC (1,12 mmol) numa mistura de solventes de etanol:DMF:água (4:3:2 v/v) num frasco de 20 mL, que foi então aquecido a 85 °C num forno isotérmico durante 24 horas. *Khan et al.*²¹ dissolveu nitrato de Cu^{2+} (3,0 mmol) em DMF e depois adicionou essa solução gota a gota numa suspensão do ligante ácido trimésico (1,0 mmol) em DMF contendo trietilamina sob agitação à temperatura ambiente.

1.4. Íon Cobre

O cobre é um metal pertencente à família 1B, ou grupo 11 (cobre, prata e ouro), de número atômico 29, massa atômica aproximadamente igual a 63,546 u e ponto de fusão correspondente a 1084,85 °C.³²

Os dois estados de oxidação mais comuns do cobre são (I) e (II), sendo este último o mais estável e mais comumente encontrado em solução, na forma de Cu^{2+} .^{33,34}

Pela teoria de Pearson, ácidos duros tem maior afinidade por bases duras (baixa polarizabilidade) e ácidos moles, maior afinidade por bases moles (alta polarizabilidade). O Cu^{2+} , por se tratar de um cátion pequeno de carga intermediária, é considerado um ácido (aceptor de elétrons) moderado, nem tão mole, nem tão duro. Já o oxigênio no grupo carboxilato (sítio de coordenação do ligante BTC), se trata de uma base (doador de elétrons) dura, pois consiste em uma espécie pouco volumosa e muito eletronegativa, proporcionando pouca dispersão para a sua carga. Visto que o Cu^{2+} é moderado, ele pode interagir tanto com bases moles quanto com bases duras, tendo portanto mais afinidade com o carboxilato do que um ácido mole teria (Cu^+ , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+})³⁵, tornando-se, entre os sais metálicos disponíveis em nosso laboratório para a realização do presente trabalho, um dos metais mais indicados para realizar este tipo de coordenação e formar o MOF com o ligante BTC.

1.5 Planejamento Fatorial

Trata-se de um estudo estatístico realizado para se ter uma noção das variáveis e dos seus respectivos valores assumidos que melhor irão influenciar em uma resposta. Estas variáveis são denominadas **fatores** e os valores assumidos por elas são chamados de **níveis**, que podem ser variados entre os níveis máximo (+), mínimo (-) e médio (0).³⁶

Para executar um planejamento fatorial, especifica-se primeiramente os níveis em que cada fator deve ser estudado, quando este é quantitativo (temperatura, tempo, quantidade de reagente) ou as classes, nos casos de fatores qualitativos (tipo de catalisador, solvente). Por exemplo, estudando-se o efeito do fator temperatura em três níveis, 25 °C, 50 °C e 75 °C, juntamente com o efeito do catalisador em dois níveis, os catalisadores X e Y, para se realizar um planejamento fatorial completo, deve-se fazer experimentos em todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido (por exemplo: temperatura a 50 °C com o catalisador Y), consiste em um ensaio experimental. Em 3 níveis de um fator com 2 do outro, obtém-se $3 \times 2 = 6$ combinações possíveis, ou seja, são necessários, para este planejamento, 6 ensaios diferentes e o planejamento é chamado de fatorial 3×2 . Como regra geral, se houver n_1 níveis do fator 1, n_2 do fator 2, ... e n_k do fator k, o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$. Seguindo essa regularidade, para 2 fatores variando cada um em dois níveis, tem-se 2×2 , ou $2^2 = 4$ ensaios necessários e este se trata de um fatorial 2^2 . Com 3 fatores variando em 2 níveis cada um, como é o caso do planejamento do presente trabalho, pode-se realizar $2 \times 2 \times 2$, ou $2^3 = 8$ experimentos, ou ensaios experimentais, diferentes e este é denominado um fatorial 2^3 e assim por diante.³⁶

Os fatores em um planejamento também interagem entre si, isto é, o efeito que uma certa variável produz sobre a resposta pode depender do nível que outra variável do planejamento assume e deve-se, portanto, contar também com a interação ente os fatores, de modo que em um planejamento fatorial 2^3 tem-se os fatores isolados 1, 2 e 3 e as interações 1x2, 1x3, 2x3 e 1x2x3, sendo que esta última às vezes é desconsiderada por possuir uma influência muito pouco significativa sobre o resultado da variável resposta. Quando as variáveis

combinadas, ou interagidas, resultam em aumento no valor da variável resposta, neste caso, aumento no rendimento, é dito que esses fatores são **sinérgicos**, enquanto que caso eles produzam uma redução no valor da variável resposta, esses fatores são então denominados **antagônicos**.³⁶

A seguir, serão brevemente explicados três termos inseridos na realidade de um planejamento estatístico, que foram utilizados no presente trabalho. Eles serão vistos com mais enfoque na parte estatística de Resultados e Discussão:

Efeitos – estuda a influência que os fatores exercem sobre a variável resposta, no sentido de essa influência ser negativa ou positiva. Por exemplo, em um dado planejamento fatorial, se a concentração em um experimento assumiu o seu valor no nível inferior (-) e no outro experimento, sem alterar as outras variáveis, o valor da concentração foi para o nível superior (+) e, neste último, o rendimento apresentou um valor maior que no primeiro, podemos concluir, a princípio, que o aumento da concentração favorece o rendimento da reação, ou seja, seu efeito é positivo sobre a variável resposta rendimento.^{36,37}

ANOVA – estuda a influência dos fatores sobre a variável resposta, mas no sentido de ser uma influência significativa ou não. A concentração do exemplo anterior pode produzir um efeito positivo sobre o rendimento da síntese, porém, isso não quer dizer que o aumento da concentração será necessariamente relevante, ou significativo, para o aumento deste rendimento. Será a análise de ANOVA que irá dizer se o efeito dos fatores, sendo positivo ou negativo, terá significância sobre a variável resposta.³⁷

Pareto – consiste em uma maneira ilustrativa de esboçar os resultados provenientes da análise de ANOVA, possibilitando a visualização dos fatores que são significativos para a variável resposta sem que se tenha um conhecimento aprofundado sobre ANOVA.³⁷

Com um planejamento fatorial bem realizado, pode-se ter uma boa noção das variáveis e de seus valores que melhor favorecem o resultado, no caso, o rendimento das sínteses, podendo-se prever as condições laboratoriais favoráveis e otimizar os custos de materiais para se realizar as sínteses.

2. Objetivos

Os objetivos do presente trabalho foram:

2.1. Objetivo central

- Realizar um planejamento fatorial para investigar a influência de parâmetros reacionais (tempo de reação, temperatura do meio e concentração de Cu^{2+}) e do contraíon na obtenção do MOF-199, a partir de sais de Cu^{2+} e ligante ácido trimésico (BTC).

2.2. Objetivos específicos

- Verificar quais valores assumidos pelas variáveis e que combinados entre si favorecem a produção do MOF-199;
- Investigar a influência do contraíon (acetato e cloreto) do sal de cobre na síntese e no produto formado;
- Efetuar, através de experimentos, uma análise combinatória permutando os fatores (parâmetros reacionais) e seus níveis, em um planejamento estatístico conhecido como **planejamento fatorial**, com o intuito de prever as melhores condições para a síntese em questão e otimizar os recursos e custos de produção;
- Caracterizar os compostos obtidos por espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios X (DRX).

3. Metodologia

3.1. Planejamento experimental

Para a síntese de MOFs de Cu^{2+} contendo o ligante BTC foi realizado um planejamento fatorial em dois níveis (estabelecendo um valor máximo e um valor mínimo para cada variável) para testar a influência e a interação das variáveis reacionais nas características dos materiais produzidos. Dessa forma, as condições reacionais estudadas foram: tempo de reação, temperatura do meio reacional e concentração de Cu^{2+} . Sendo 3 variáveis estudadas e em dois níveis, por cálculos de análise combinatória, como visto na seção de planejamento fatorial da Introdução Teórica, concluiu-se que deveriam ser realizados $2^3 = 8$ experimentos combinando estes parâmetros, mais a síntese nos níveis medianos dos fatores, totalizando 9

experimentos. Os valores máximo e mínimo de cada variável estão descritos a seguir:

- **Concentração:** por meio de testes de solubilidade, chegou-se à conclusão de que as concentrações máxima e mínima do sal de cobre experimentadas deveriam ser de $3,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

- **Tempo:** o tempo de reação mínimo estabelecido foi de 60 minutos e o máximo, de 120 minutos.

- **Temperatura:** a temperatura máxima estabelecida foi a correspondente ao ponto de ebulição de um dos solventes utilizados, o etanol, que é de cerca de $78 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura mínima utilizada foi a temperatura ambiente do laboratório, em torno de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Foram utilizados os sais $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (acetato de Cu^{2+} monohidratado) e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de Cu^{2+} dihidratado), realizando-se uma batelada de nove sínteses com cada sal, a fim de se testar a influência do contraíon na síntese do MOF-199, resultando assim um total de 18 reações.

A **Tabela 1** relaciona fatores selecionados e seus respectivos níveis assumidos, com os níveis inferiores simbolizados como (-) e os superiores como (+).

Tabela 1: Fatores do planejamento fatorial e seus respectivos níveis.

Fatores/Níveis	Inferior (-)	Superior (+)
Concentração de Cu^{2+} (mol L^{-1})	$1,7 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$
Tempo (min)	60	120
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	25	78

3.1.1. Tratamento estatístico

O tratamento estatístico dos dados de rendimento da reação foi realizado utilizando o software Statistica³⁸. Este tratamento estatístico baseia-se na análise da influência de cada fator (concentração, tempo e temperatura) na variável resposta (rendimento da reação).

O erro padrão foi calculado com base no erro de predição (e) do modelo:

$$e = y - \hat{y} \quad \text{Eq. 1,}$$

onde \hat{y} é o rendimento predito pelo modelo:

$$\hat{y}(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad \text{Eq. 2,}$$

sendo b os coeficientes dos parâmetros reacionais, x_1 = concentração de Cu^{2+} ; x_2 = tempo de reação; x_3 = temperatura e x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3 é a interação entre esses fatores. A soma dos quadrados (SS) do erro foi determinada por:

$$SS = \sum e^2 \quad \text{Eq. 3,}$$

logo:

$$SS = \sum (y - \hat{y})^2 \quad \text{Eq. 4.}$$

A estimativa da variância experimental foi estimada pela média dos quadrados residual MS_{residual} : a partir da análise da variância (ANOVA) do modelo dos resíduos:

$$MS_{\text{residual}} = SS / \sqrt{gl} \quad \text{Eq. 5,}$$

Onde gl é o número de graus de liberdade dos resíduos, determinados por:

$$gl = n - d \quad \text{Eq. 6,}$$

onde n e d são o número de amostras ($n = 9$) e o número de coeficientes ($d = 7$).

A raiz quadrada do MS_{residual} é uma boa estimativa para o modelo do desvio padrão. Sendo assim, o erro padrão foi calculado por:

$$\text{Erropadrão} = \sqrt{MS_{\text{residual}} / \sqrt{gl}} \quad \text{Eq. 7.}$$

O erro padrão foi utilizado para determinar a significância dos coeficientes b .

3.2. Materiais e reagentes

- Acetato de Cu^{2+} monohidratado – VETEC P.A. ACS;
- Cloreto de Cu^{2+} dihidratado – VETEC P.A. ACS;
- Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico – ALDRICH 95%;
- Etanol Absoluto – VETEC 99,8%;

- Dimetilformamida (DMF) – Êxodo Científica P.A.

3.3. Procedimento Experimental – execução do planejamento fatorial

A ordem das sínteses, dentro do planejamento fatorial, foi assumida conforme mostrado na **Tabela 2** a seguir.

Tabela 2: Nome atribuído aos produtos e as respectivas combinações dos níveis dos fatores, em que o nível superior é representado por (+) e o inferior, por (-) e o nível médio como (0), na ordem: concentração/tempo/temperatura.

Sínteses	Fator 1 (Concentração)	Fator 2 (tempo)	Fator 3 (temperatura)
Composto 1	-	-	-
Composto 2	+	-	-
Composto 3	-	+	-
Composto 4	+	+	-
Composto 5	-	-	+
Composto 6	+	-	+
Composto 7	-	+	+
Composto 8	+	+	+
Composto 0	0	0	0

Em termos de metodologia experimental, todas as sínteses do planejamento fatorial procederam de maneira bastante similar e formaram compostos azuis de MOF-199, diferenciando-se uns dos outros pela alteração nos valores dos fatores pré-estabelecidos e pela quantidade obtida de produto (rendimento). Fotos foram tiradas para melhor esclarecimento a respeito das alterações visuais no decorrer da síntese. O aparato experimental empregado nas sínteses propostas no planejamento está ilustrado na **Figura 7**. Esta imagem foi registrada na obtenção do Composto 8, onde foram utilizados os níveis (+ + +). As outras sínteses empregaram

aparato semelhante, substituindo a coluna de fracionamento (vigreux) por uma tampa de vidro nas sínteses em temperatura ambiente.

Dissolveram-se cerca de 160 mg de acetato de cobre (0,80 mmol), ou cloreto de cobre (0,94 mmol) em 5 mL de água e 200 mg de ácido trimésico (0,95 mmol) em 45 mL de mistura etanol/DMF 1:1 (v/v) para o nível inferior de concentração, ou 320 mg de acetato de cobre (1,60 mmol), ou cloreto de cobre (1,88 mmol) em 5 mL de água e 400 mg de ácido trimésico (1,90 mmol) em etanol/DMF 1:1 (v/v) para o nível superior, resultando nas concentrações finais de reagentes de $1,7 \times 10^{-2}$ e $3,5 \times 10^{-2}$ para os níveis inferior e superior, respectivamente.

Adicionou-se a solução do metal à solução do ligante com micropipeta, em intervalos de adição de 0,5 mL de solução de metal à do ligante a cada 2 minutos, totalizando 20 minutos de tempo de adição (que não foram contados no tempo de reação do planejamento fatorial), sob agitação magnética, a temperatura ambiente para o nível inferior de temperatura, ou sob aquecimento em refluxo e banho de óleo para o nível superior (**Figura 7**).

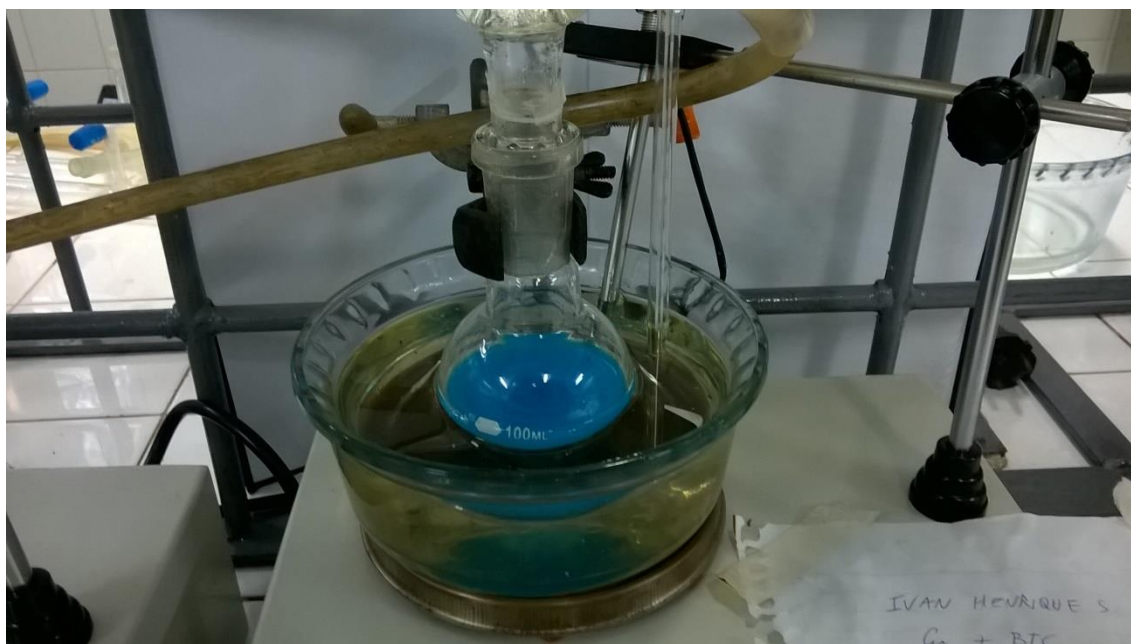


Figura 7: Sistema reacional em refluxo empregado nas sínteses com a temperatura no nível superior, com o balão em banho de óleo e acoplado a um condensador. Foto retirada na obtenção do composto 8 (+ + +), com o acetato como contraíon.

Deixou-se o sistema da **Figura 7** agitando por 1 hora para o nível inferior de tempo e 2 horas para o nível superior, contabilizados ao término das adições das alíquotas.

A seguir, serão mostradas algumas imagens do decorrer da reação dos planejamentos com o acetato de Cu^{2+} (**Figura 8**) e com o cloreto de Cu^{2+} (**Figura 9**), (a) no tempo zero, logo após a primeira adição de metal à ligante, (b) na etapa intermediária na metade da reação e (c) na etapa final, após o término do tempo reacional.

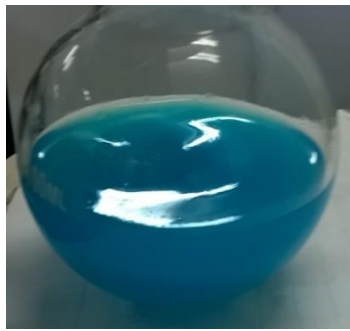
Acetato

Composto 1

(a)



(b)



(c)

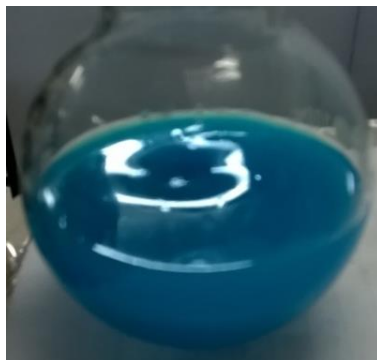


Composto 2

(a)



(b)

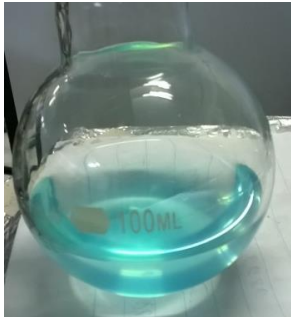


(c)



Composto 3

(a)



(b)

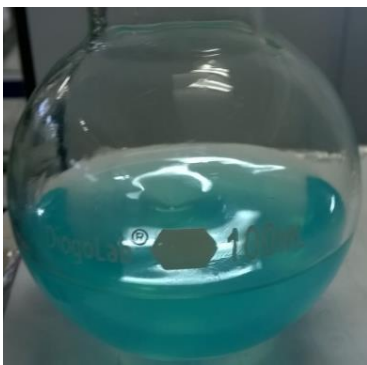


(c)



Composto 4

(a)



(b)



(c)



Composto 5

(a)



(b)

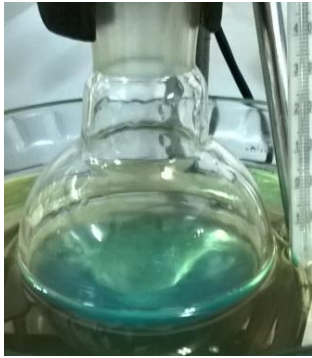


(c)



Composto 6

(a)



(b)



(c)



Composto 7

(a)



(b)



(c)



Composto 8

(a)



(b)



(c)



Composto 0

(a)



(b)



(c)



Figura 8: Andamento das sínteses do planejamento empregando o acetato como contraíon: (a) na fase inicial de adição de metal a ligante, (b) na metade do tempo de reação e (c) ao final da reação.

Cloreto**Composto 1**

(a)



(b)

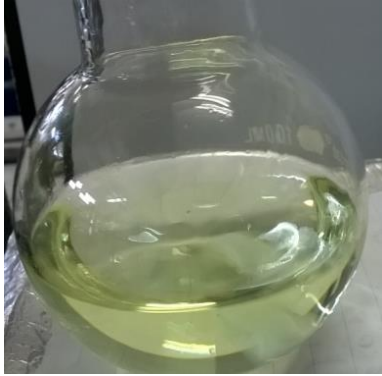


(c)



Composto 2

(a)



(b)



(c)



Composto 3

(a)



(b)



(c)



Composto 4

(a)



(b)

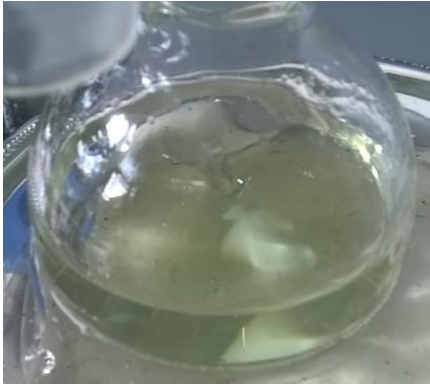


(c)



Composto 5

(a)



(b)



(c)

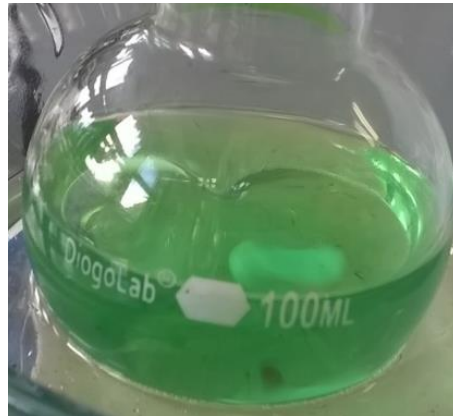


Composto 6

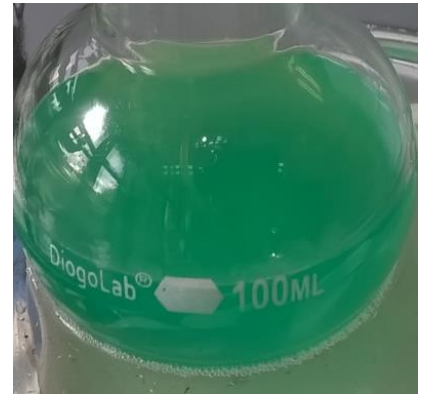
(a)



(b)

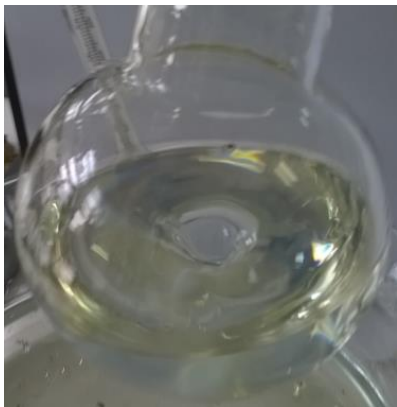


(c)

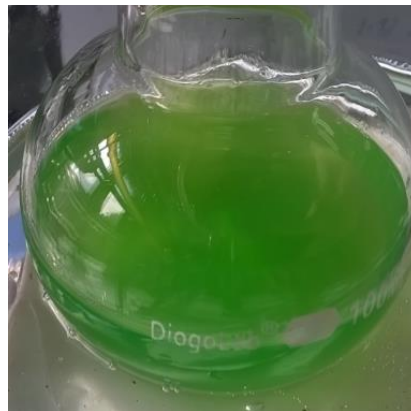


Composto 7

(a)



(b)



(c)



Composto 8

(a)



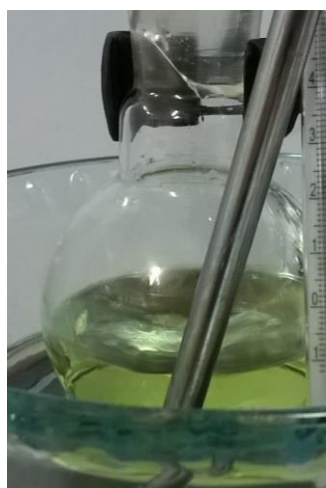
(b)



(c)

**Composto 0**

(a)



(b)



(c)



Figura 9: Andamento das sínteses do planejamento com cloreto: (a) na fase inicial de adição de metal a ligante, (b) na metade do tempo de reação e (c) ao final da reação.

Em todas as reações, o balão reacional foi retirado do meio para se realizar a separação dos produtos por centrifugação. Após lavagem com mistura de solventes etanol:DMF:H₂O e secagem em estufa a vácuo a 80 °C por 1 semana, foram obtidos sólidos azuis (**Figuras 10 e 11**), que foram levados para caracterização por espectroscopia IV, TGA e DRX.



Figura 10: Sólidos obtidos após centrifugação do produto. Foto retirada dos produtos provenientes das sínteses do planejamento fatorial, com o acetato como contraíón.



Figura 11: Sólidos obtidos após centrifugação do produto. Foto retirada dos produtos provenientes das sínteses do planejamento fatorial, com o cloreto como contraíón.

3.4. Instrumentos de caracterização

- **Espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho:** Spectrum 400 FT-MIR/FT-NIR – Perkin Elmer. Análise feita em modo de reflectância total atenuada (ATR), 16 scans, com resolução de 4 cm^{-1} .
- **Análise termogravimétrica:** SDT Q600 – Ta Instruments. Análise conduzida sob atmosfera oxidante (ar sintético), a uma vazão de 50 mL min^{-1} , a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , a partir da temperatura ambiente até 600 °C , em cadinho de alumínio.
- **Difração de raios X:** XRD 6000 – SHIMADZU. Foi utilizado radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406\text{ nm}$). Intervalo 2θ foi de 10° até 90° , a uma velocidade de 2° min^{-1} . A voltagem do tubo foi de 40 kv e a corrente, de 30 mA .

Observação: os instrumentos de infravermelho e de análise termogravimétrica pertencem ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP), enquanto o instrumento de difração de raios X pertence ao Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) e Plasma Térmico (LPT), todos da UFES. O programa utilizado para realizar os cálculos do planejamento fatorial foi o software STATISTICA.³⁸

4. Resultados e Discussão

4.1. Estrutura do MOF-199

Os rendimentos das sínteses foram calculados com base na admissão da estrutura do MOF-199 como sendo $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tomando como referência o trabalho de *Prestipino et al.*²⁹, tratando-se do MOF hidratado, de cor azul, como os compostos obtidos neste trabalho, diferente da estrutura $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, sem moléculas de águas de coordenação, sendo de cor roxa^{29,39} (**Figura 12**²⁹).

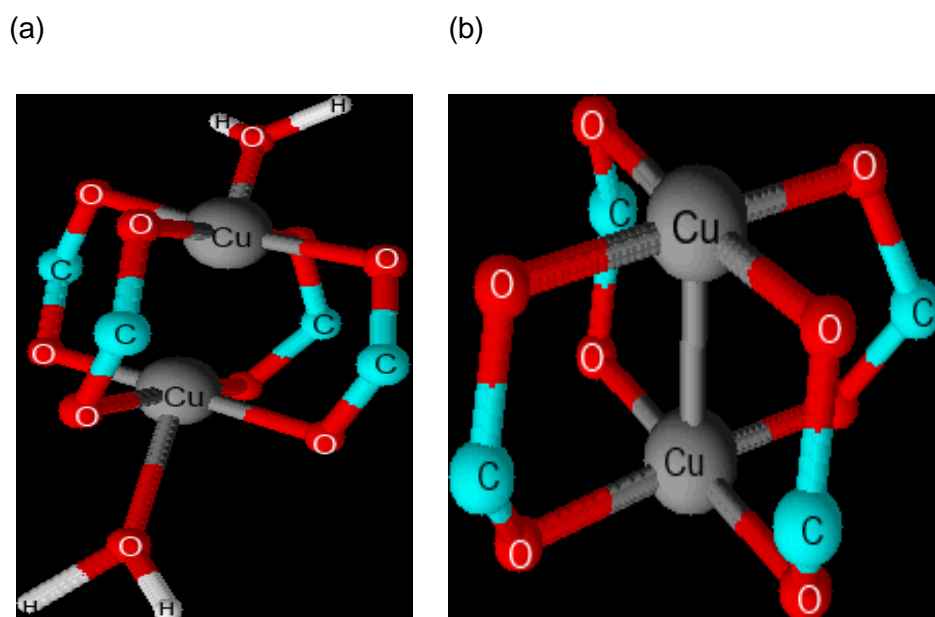


Figura 12: Estrutura do $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, célula unitária do MOF-199, (a) com água de coordenação e (b) sem água de coordenação. Cinza – cobre; azul – carbono; vermelho – oxigênio; branco – hidrogênio. Imagem adaptada de *Prestipino et al.*²⁹

Além da cor, as técnicas de caracterização foram importantes para confirmar o sucesso da coordenação de Cu^{2+} com as moléculas de BTC.

4.2. Caracterização

Os produtos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho (IV), por análise termogravimétrica (TGA) e por difração de raios X de pó (DRXP). O composto 0, para ambos os sais de cobre, foi escolhido como representativo de todos os outros compostos sintetizados, uma vez que todos os resultados foram similares entre si. Utilizou-se BTC livre como referência para espectroscopia IV e TGA.

4.2.1. Espectroscopia IV

Os espectros no IV do ligante BTC e dos compostos sintetizados estão apresentados na **Figura 13**. As principais bandas presentes nos espectros dos compostos sintetizados e do ligante estão listadas na **Tabela 3**, bem como as respectivas atribuições.

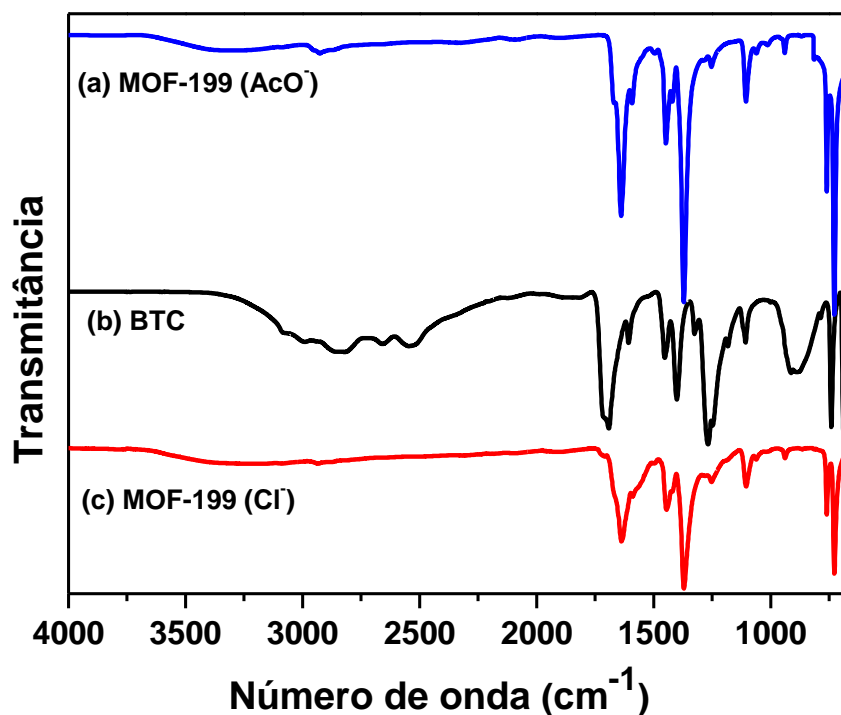


Figura 13: Espectros de IV do (a) Composto 0 com acetato de Cu²⁺, (b) ligante BTC e (c) Composto 0 com cloreto de Cu²⁺.

Tabela 3: Principais bandas (em cm^{-1}) presentes nos espectros no IV do ligante e dos composto sintetizados, a partir do acetato de cobre e a partir do cloreto de cobre, juntamente com as respectivas atribuições, obtidos no presente trabalho e na literatura.^{9,30,40}

Compostos/Bandas	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{CO}_2^-)$	$\delta(\text{C-H})$	$\gamma(\text{C=C})$
Obtidos								
BTC	3300 – 2400	1690	-	1606	1451	-	1107	741
MOF-199 (AcO⁻)	-	-	1640	1590	1448	1372	1105	728
MOF-199 (Cl⁻)	-	-	1639	1590	1445	1371	1104	728
Teóricos^{9,30,40}								
BTC	3300 – 2400	1690	-	1605	1450	-	1106	740
MOF-199	-	-	1643	1590	1447	1371	1105	728

* ν – estiramento; δ – deformação angular no plano; γ – deformação angular fora do plano.

As bandas de 3300 a 2400 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação OH, proveniente da hidroxila dos grupos carboxílicos do ácido trimésico e, como pode-se observar, nos espectros do ligante, esta faixa é composta por várias pequenas bandas, sendo isto uma condição característica de existência de dímeros. Porém, nos espectros dos compostos sintetizados, ocorreu o surgimento de uma única banda larga nesta faixa, indicando que essa forma dimérica foi perdida nos compostos sintetizados, sugerindo o rompimento das interações intermoleculares do ligante e possível coordenação ao metal. A perda do caráter de dímero também é constatada pelo desaparecimento da banda presente nos espectros do BTC em 1250 cm^{-1} , referente a $\nu(\text{C-O})$, que costuma aparecer como duplete para a forma dimérica e não se encontra nos espectros dos compostos.^{9,30,40}

Observa-se que, do ligante para os compostos sintetizados, algumas bandas são deslocadas para menores valores de frequência vibracional, tais como as duas $\nu(\text{C=C})$, que correspondem à respiração do anel, e as $\delta(\text{C-H})$ e $\gamma(\text{C=C})$, que se atribuem a, respectivamente, deformações angulares fora do plano da ligação entre carbono e hidrogênio e da ligação carbono-carbono, pertencentes ao anel aromático do BTC. Contudo, destacam-se as bandas do ligante em 1690 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento da ligação C=O dos grupos carboxílicos, que nos espectros dos

compostos sintetizados é substituída por valores em torno de 1640 e 1370 cm^{-1} , característicos de estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, de ligação C-O de carboxilato^{9,30,40}, sugerindo a desprotonação da hidroxila no grupo carboxílico e a coordenação do ligante ao metal por estes sítios (**Figura 14**).

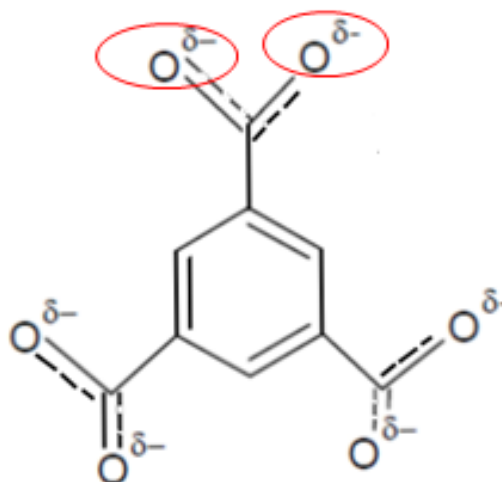


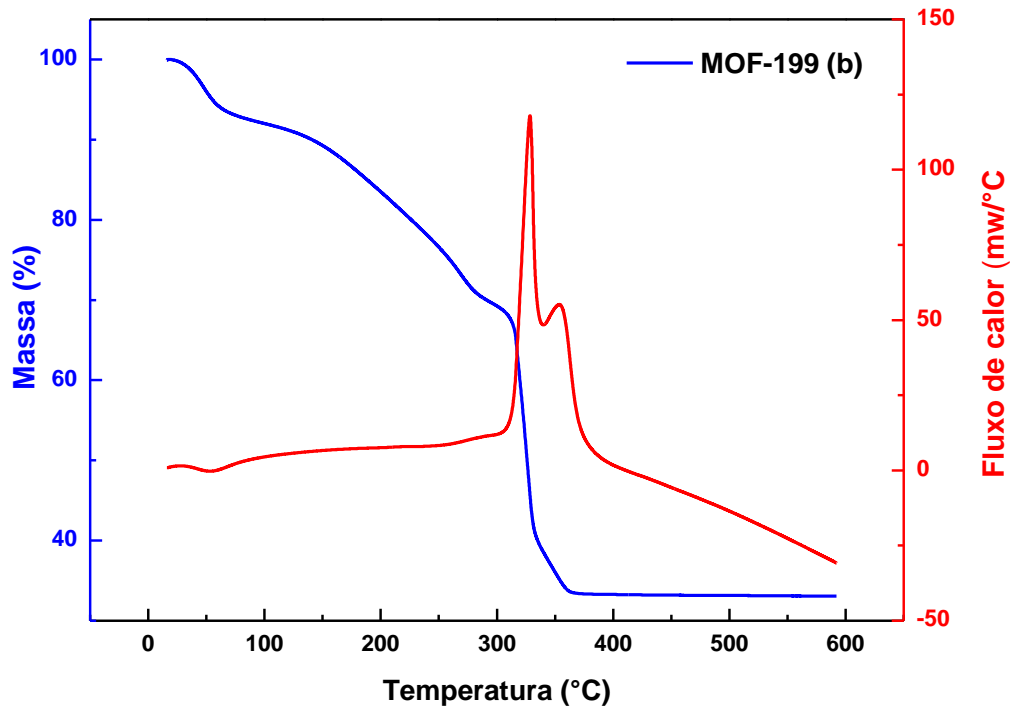
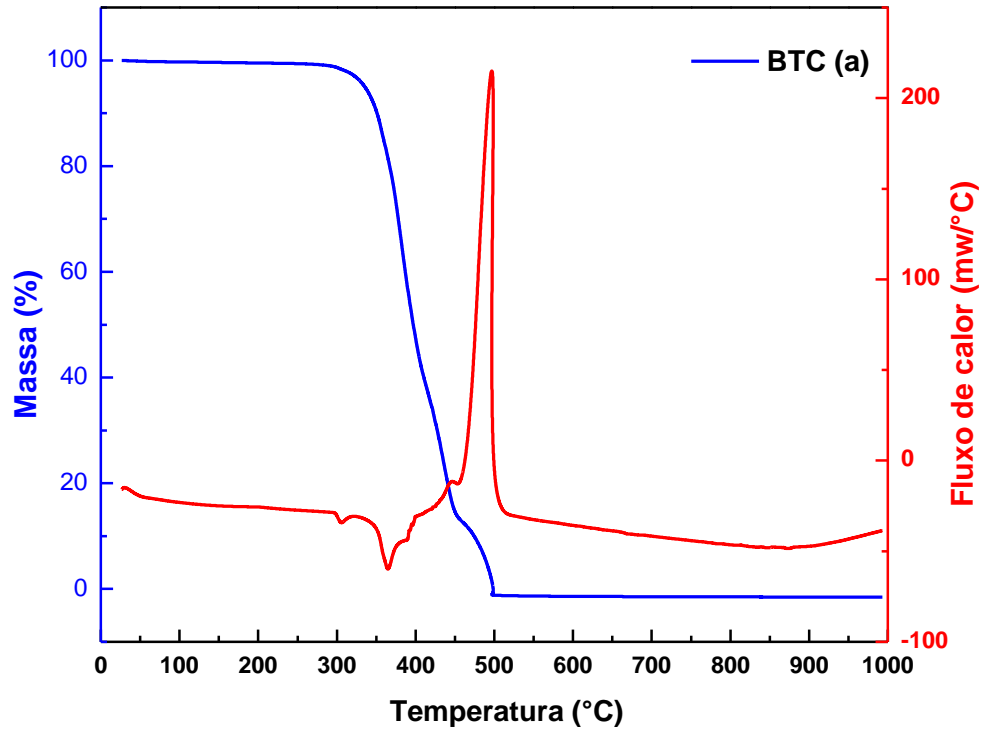
Figura 14: Ligante ácido trimésico desprotonado, destacando-se os seus sítios de coordenação, de acordo com os dados do IV.

A forma hidratada do MOF-199 também é evidenciada pela presença de bandas em 3360 cm^{-1} nos compostos sintetizados, característicos de estiramentos de hidroxila^{30,40}, podendo ser referentes às moléculas de água coordenadas ao metal na estrutura elucidada na **Figura 12(a)**.

Os espectros de infravermelho estão de acordo com os do artigo de *Nguyen et al.*⁹, que também se propuseram a sintetizar o MOF-199, havendo similaridade entre as curvas, onde as bandas dos IVs deste trabalho coincidem com aquelas da pesquisa de Nguyen, sustentando a ideia de formação do MOF-199 neste trabalho.

4.2.2. Análise Termogravimétrica

A seguir estão apresentados os gráficos da análise termogravimétrica, juntamente com a análise térmica diferencial (DTA), do ligante livre e dos compostos sintetizados (**Figura 15**). A **Tabela 4** apresenta as porcentagens de perda de massa para cada etapa de termodecomposição do ligante e dos compostos sintetizados.



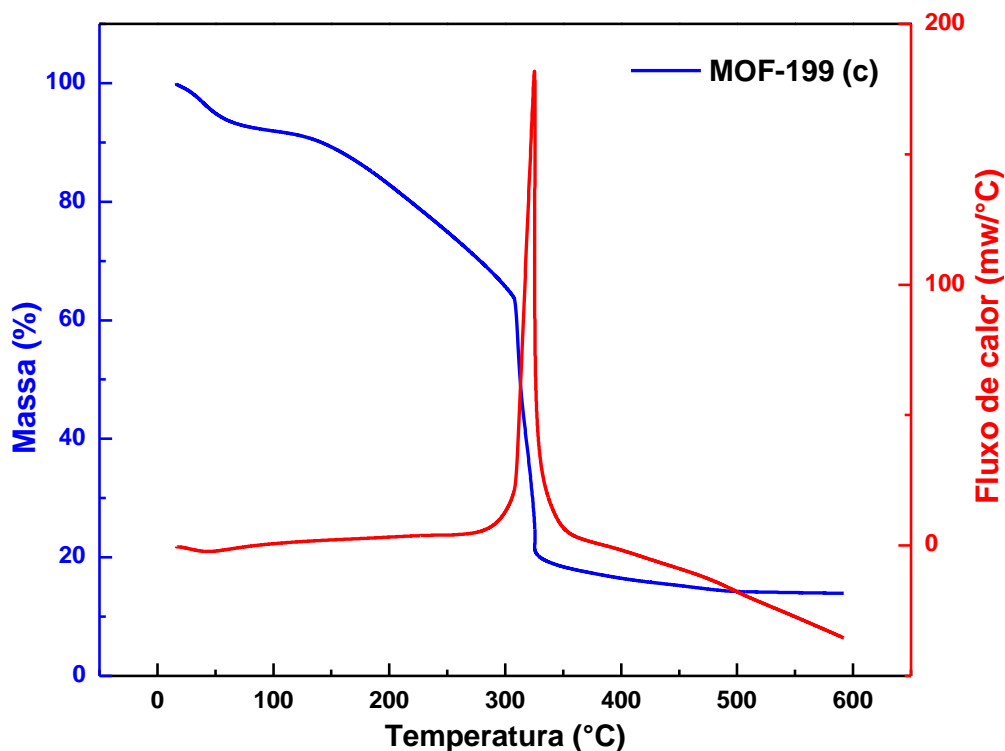


Figura 15: Curvas de TG com DTA do (a) ligante BTC, (b) Composto 0 com acetato de Cu^{2+} e (c) Composto 0 com cloreto de Cu^{2+} .

Tabela 4: Porcentagem de perda de massa e de resíduo formado na termodecomposição do ligante BTC e de cada composto sintetizado, a partir do acetato de cobre e do cloreto de cobre.

Compostos	Perda (%)		Resíduo (%)
Ligante BTC	100		0,0
MOF-199 (AcO^-)	31,81 (H_2O)	34,95 (BTC)	33,24
MOF-199 (Cl^-)	36,60 (H_2O)	49,17 (BTC)	14,23

A curva de TG do ligante livre exhibe uma única perda de massa, endotérmica, de acordo com o DTA, a partir de 300 °C, devido à sua decomposição térmica. É observado um pequeno ganho de massa em torno de 450 °C que o DTA identificou como um evento exotérmico, na forma de um pico intenso, podendo ser uma oxidação por parte do O_2 proveniente da atmosfera da análise (ar sintético), que logo se decompôs. Não houve formação de resíduos, como esperado para uma atmosfera oxidante.

A formação do MOF-199 hidratado também foi confirmada por TGA, uma vez que as curvas dos Compostos 0 exibiram uma perda de massa de 100 °C até cerca de 200 °C, atribuída a moléculas de água coordenadas. A partir de cerca de 300 – 320 °C houve uma perda de massa intensa correspondente à decomposição térmica de BTC coordenado, indicada como evento exotérmico pela DTA. Observou-se uma massa residual que corresponde a CuO, uma vez que a TGA foi realizada sob atmosfera oxidante, o que é elucidado na **Figura 16**.

Nota-se diferenças entre as análises térmicas dos compostos com acetato e com cloreto, tanto nas quantidades de perda e de resíduo formado, quanto nas DTAs, onde no caso do acetato observa-se dois eventos exotérmicos durante a termodegradação do ligante orgânico, enquanto que no caso do cloreto, observa-se apenas um evento exotérmico nessa região.

*Cao et al.*¹³ também realizaram análise termogravimétrica para o MOF-199 e suas realizações são semelhantes aos resultados exibidos na **Figura 15**, reforçando o indício de formação do MOF-199 no presente trabalho.

4.2.3 Difração de Raios X

Seguem na **Figura 16** os difratogramas dos resíduos de termodegradação dos compostos sintetizados com acetato de cobre e cloreto de cobre, tratando-se em ambos os casos de óxido de Cu^{2+} (CuO). Devido à quantidade insuficiente de resíduo do Composto 0 produzido a partir de cloreto de cobre, foi utilizado como modelo representativo o Composto 5 da síntese (- - +) para este contraíon, enquanto que no caso do acetato, manteve-se o Composto 0 como modelo.

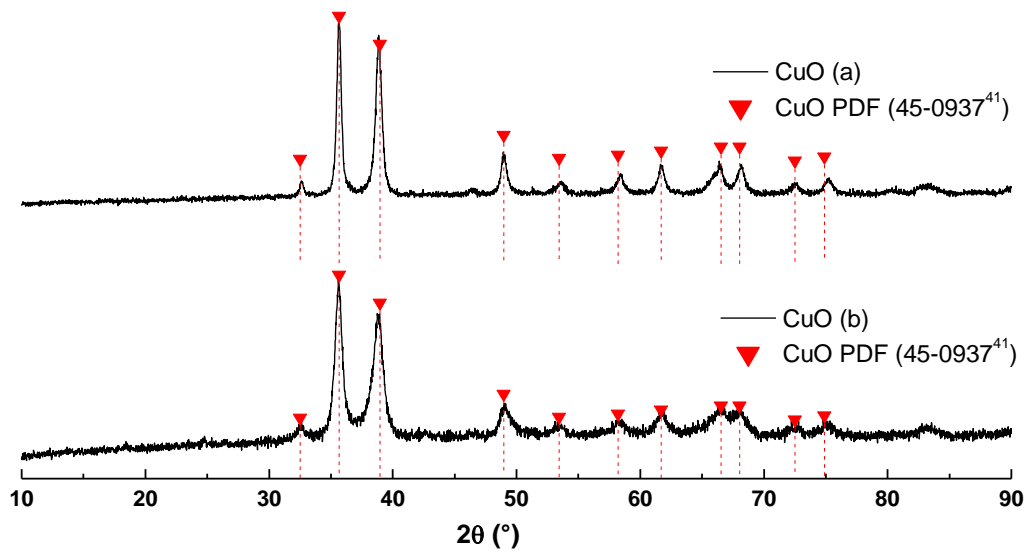


Figura 16: Difratogramas dos resíduos das análises de TG do (a) Composto 0 com acetato de Cu^{2+} e (b) Composto 5 com cloreto de Cu^{2+} (CuO).

Os indícios de formação de CuO são reforçados pela existência de picos característicos em $2\theta = 35,6^\circ$, $38,7^\circ$ e $49,0^\circ$.^{41,42}

Além do raio X dos resíduos da análise térmica foi realizado também o raio X dos compostos sintetizados. Seguem na **Figura 17** os difratogramas dos compostos sintetizados com cada contraíon.

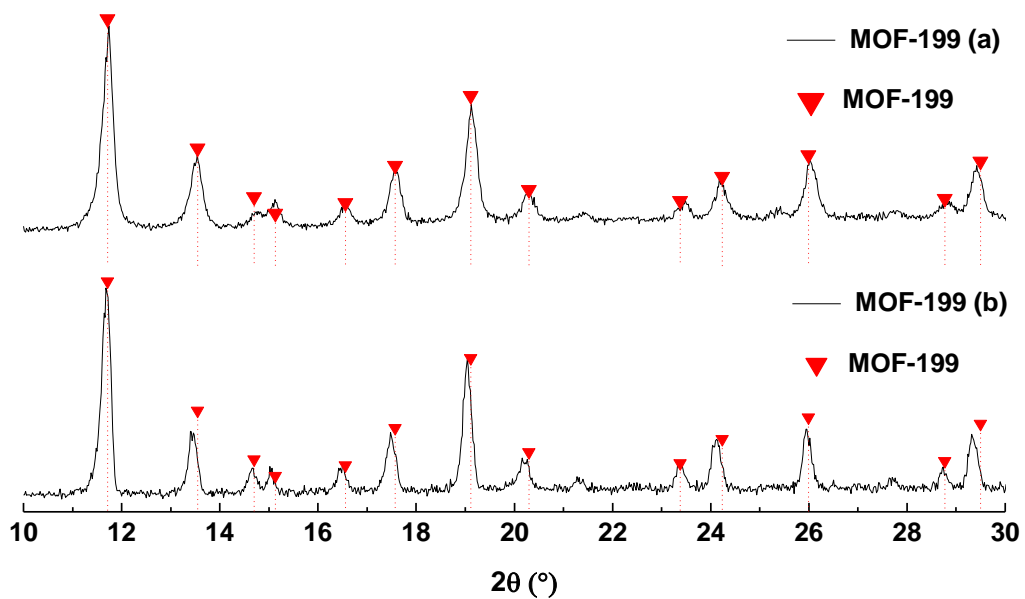


Figura 17: Difratogramas do (a) Composto 0 com acetato de Cu^{2+} e (b) Composto 0 com cloreto de Cu^{2+} .

Os picos principais aparecem em $2\theta = 11,7^\circ$, $13,5^\circ$, $19,0^\circ$ e $26,0^\circ$, o que está de acordo com relatos anteriores, como nos trabalhos de *Nguyen et al.*⁹, *Cao et al.*¹³ e *Wang et al.*⁴³, que também produziram MOF-199 para suas pesquisas, corroborando com o indício de formação deste composto no presente trabalho.

4.3. Análise da influência do contraíon no rendimento das reações

Com relação à diferença de contraíon, pode-se observar na **Tabela 5** que todos os rendimentos das sínteses em que se utilizou o contraíon acetato foram muito maiores do que os rendimentos nas reações em que se utilizou o íon cloreto. Isso pode ser devido ao fato de o íon acetato ser proveniente de um ácido fraco, sendo, por consequência uma base conjugada de Bronsted mais forte que o íon cloreto, que é proveniente de um ácido forte. Sendo uma base mais forte, o íon acetato tem maior tendência a abstrair o hidrogênio do grupo carboxílico do ligante BTC, favorecendo assim sua coordenação ao metal e, conseqüentemente, proporcionando formação de maior quantidade do produto de interesse, no caso, o MOF-199.^{33,34,35}

4.4. Planejamento Fatorial

A **Tabela 5** a seguir mostra a relação dos compostos sintetizados com os seus respectivos rendimentos.

Tabela 5: Rendimentos de reação para cada composto sintetizado.

Sínteses	Rendimento de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (acetato) (%)	Rendimento de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloreto) (%)
Composto 1	18,48	5,85
Composto 2	42,15	1,36
Composto 3	43,56	2,43
Composto 4	55,05	0,12
Composto 5	49,25	13,26
Composto 6	48,23	10,22
Composto 7	46,97	18,11
Composto 8	46,34	15,05
Composto 0	37,35	2,91

4.4.1 Compostos Sintetizados com Acetato de Cobre

Para a análise do acetato de cobre, com interação entre dois fatores, obteve-se o $R^2=93,56\%$.

A partir da Tabela de Efeitos (**Tabela 6**) é possível analisar a influência de cada fator na variável resposta e a interação entre os fatores.

Tabela 6: Tabela de Efeitos para os compostos sintetizados com acetato de cobre.

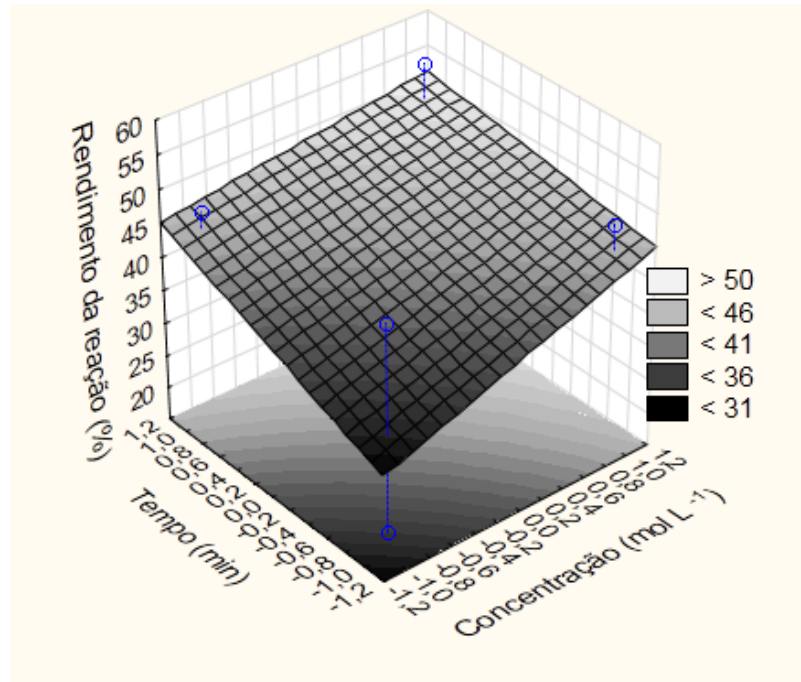
Fator	Efeito	Coeficiente	Erro padrão	t(2)*	p**
Média/interações	43,0422	43,04222	1,767015	24,35871	0,001681
(1) Concentração (mol L ⁻¹)	8,3775	4,18875	3,748406	2,23495	0,154967
(2) Tempo (min)	8,4525	4,22625	3,748406	2,25496	0,152824
(3) Temperatura (°C)	7,8875	3,94375	3,748406	2,10423	0,170030
(1*2)	-2,9475	-1,47375	3,748406	-0,78633	0,514045
(1*3)	-9,2025	-4,60125	3,748406	-2,45504	0,133485
(2*3)	-10,5375	-5,26875	3,748406	-2,81120	0,106671

*teste t; **p-valor.

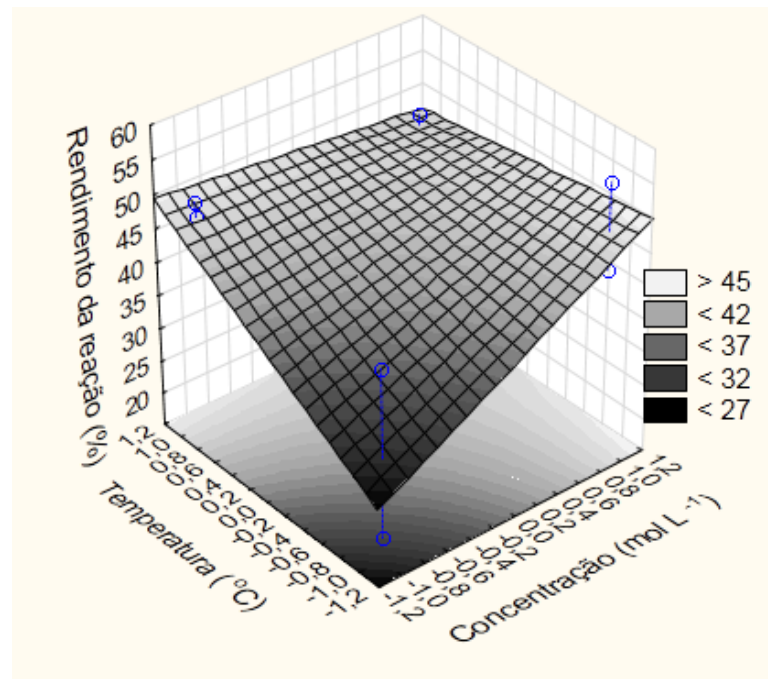
Os fatores concentração, temperatura e tempo possuem efeito crescente na variável resposta (valores positivos). Já as interações entre os fatores possuem efeito decrescente na variável resposta (valores negativos).

Os Gráficos de superfície (**Figura 18**) confirmam essa análise, onde a região mais clara indica maior rendimento para a reação e a região mais escura, menor rendimento. Para valores maiores de concentração, temperatura e tempo, o rendimento aumenta.

(a)



(b)



(c)

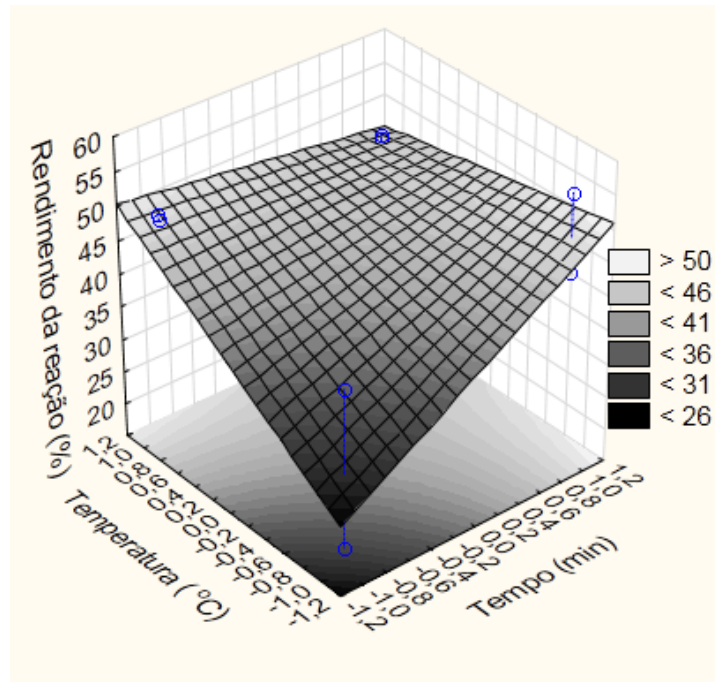


Figura 18: Gráficos de Superfície para os compostos sintetizados com acetato de cobre. (a) (Concentração x Tempo x Rendimento) (b) (Concentração x Temperatura x Rendimento) (c) (Temperatura x Tempo x Rendimento).

Os valores dos coeficientes (Eq. 2) permitem ajustar um modelo de regressão baseado em:

$$\hat{y}(x_1, x_2, x_3) = 43.04 + 4.19x_1 + 4.23x_2 + 3.94x_3 - 1.47x_1x_2 - 4.60x_1x_3 - 5.27x_2x_3 \quad \text{Eq. 8}$$

O rendimento obtido (variável resposta) para as sínteses de acetato de Cu^{2+} mostrou boa proximidade com o rendimento previsto, conforme apresentado na **Figura 19**, indicando uma boa concordância com o modelo. Embora os fatores controlados não sejam significativos, o modelo proposto responde bem ao rendimento.

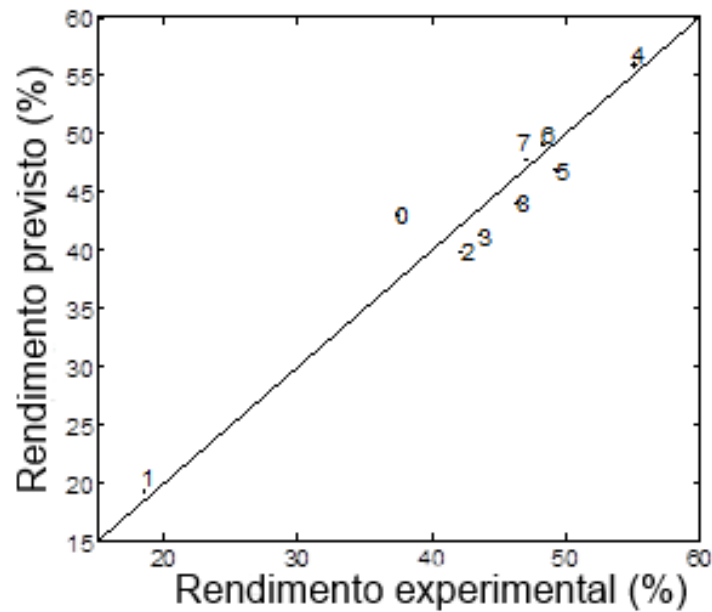


Figura 19: Rendimento experimental em relação ao rendimento previsto para os compostos sintetizados a partir do acetato de Cu^{2+} determinado pela Eq. 8.

Para $\alpha = 5\%$, valores do p-valor menores que 5% são significativos para a variável resposta. Na Tabela de ANOVA (**Tabela 7**) é visto que os valores do p-valor são maiores que 5% para todos os fatores e interações, ou seja, não são significativos para a variável resposta. Pareto (**Figura 20**) confirma que os fatores não influenciam na variável resposta, considerando uma margem de 5%.

Tabela 7: Tabela ANOVA para os compostos sintetizados com acetato de cobre.

Fator	SS	gl	MS	F*	p**
(1) Concentração (mol L^{-1})	140,3650	1	140,3650	4,995002	0,154967
(2) Tempo (min)	142,8895	1	142,8895	5,084839	0,152824
(3) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	124,4253	1	124,4253	4,427775	0,170030
(1*2)	17,3755	1	17,3755	0,618322	0,514045
(1*3)	169,3720	1	169,3720	6,027240	0,133485
(2*3)	222,0778	1	222,0778	7,902818	0,106671
Erro	56,2022	2	28,1011		
SS total	872,7074	8			

*Distribuição F de Fisher-Snedecor; **p-valor.

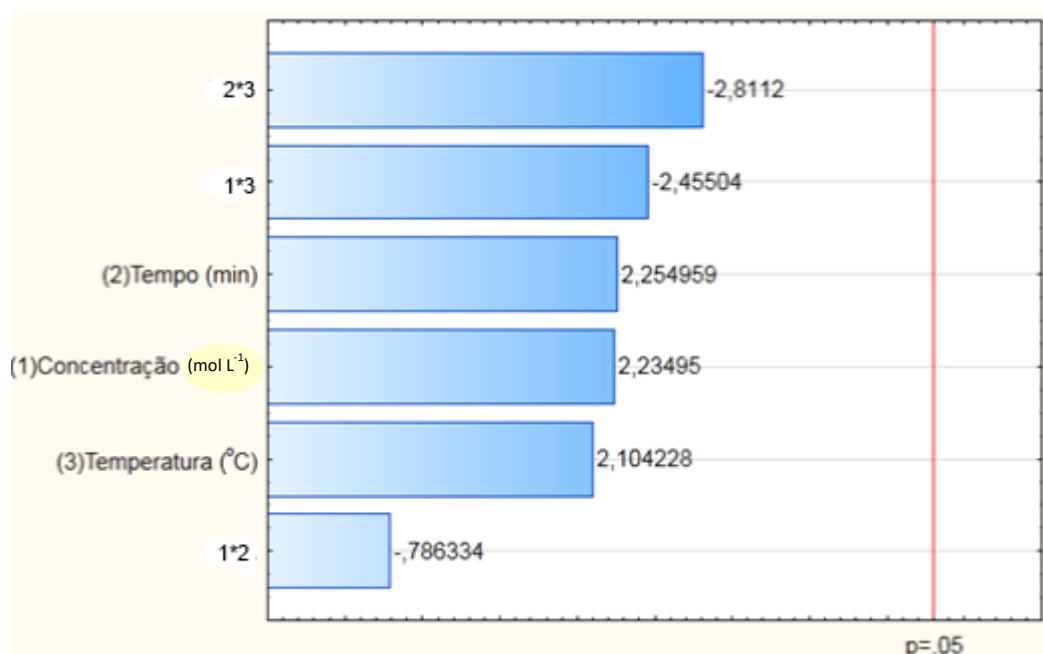


Figura 20: Diagrama de Pareto para os compostos sintetizados com acetato de cobre.

4.4.2 Compostos Sintetizados com Cloreto de Cobre

Para a análise do cloreto de cobre, com interação entre dois fatores, obteve-se o $R^2=92,48\%$.

A Tabela de Efeitos (**Tabela 8**) apresenta a influência de cada fator na variável resposta, bem como a interação entre esses fatores.

Tabela 8: Tabela de Efeitos para os compostos sintetizados com cloreto de cobre.

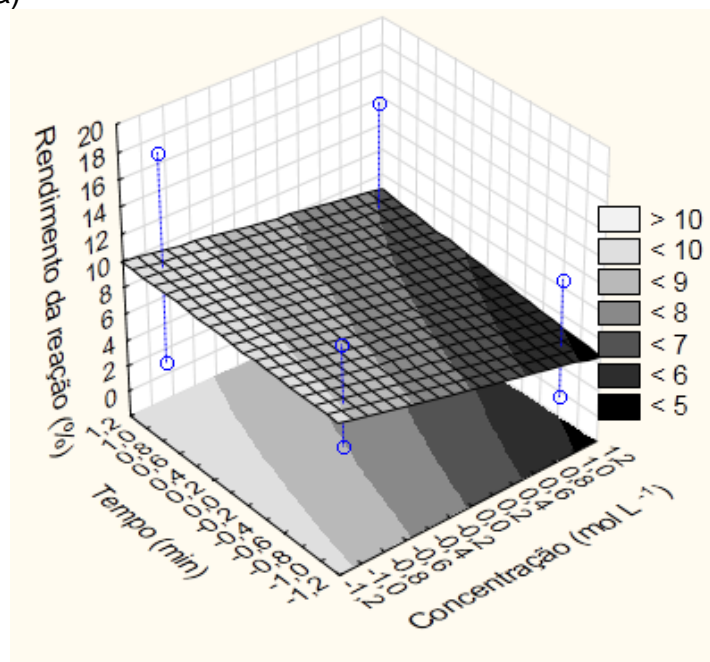
Fator	Efeito	Coeficiente	Erro padrão	t(2)*	p**
Média/interações	7,70111	7,70111	1,211727	6,35548	0,023874
(1) Concentração (mol L ⁻¹)	-3,22500	-1,61250	2,570461	-1,25464	0,336358
(2) Tempo (min)	1,25500	0,62750	2,570461	0,48824	0,673663
(3) Temperatura (°C)	11,72000	5,86000	2,570461	4,55949	0,044888
(1*2)	0,54000	0,27000	2,570461	0,21008	0,853064
(1*3)	0,17500	0,08750	2,570461	0,06808	0,951915
(2*3)	3,58500	1,79250	2,570461	1,39469	0,297825

*Teste t; **p-valor.

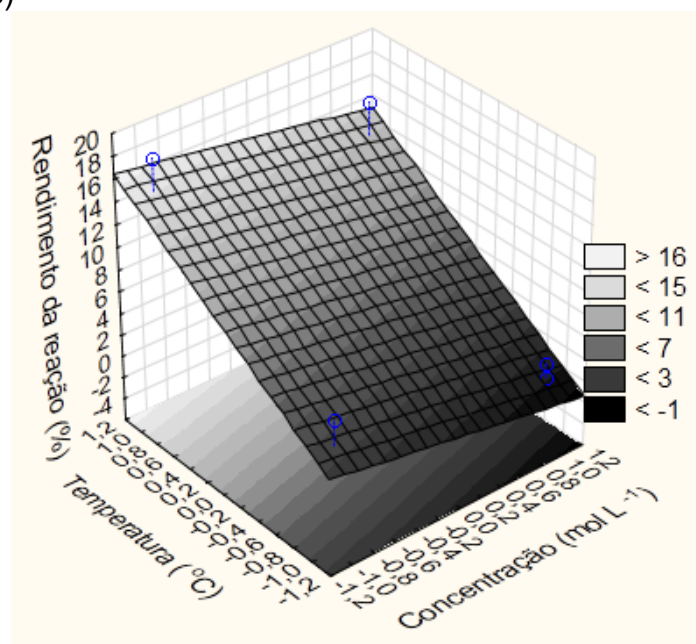
A partir da **Tabela 8** é possível observar que o fator concentração possui efeito decrescente na variável resposta, enquanto a temperatura, tempo e a interação entre os fatores possuem efeito crescente na variável resposta.

Os Gráficos de superfície (**Figura 21**) confirmam essa análise, onde a região mais clara indica maior rendimento para a reação e a região mais escura, menor rendimento. Para valores maiores de temperatura e tempo, o rendimento aumenta e para valores maiores de concentração o rendimento diminui.

(a)



(b)



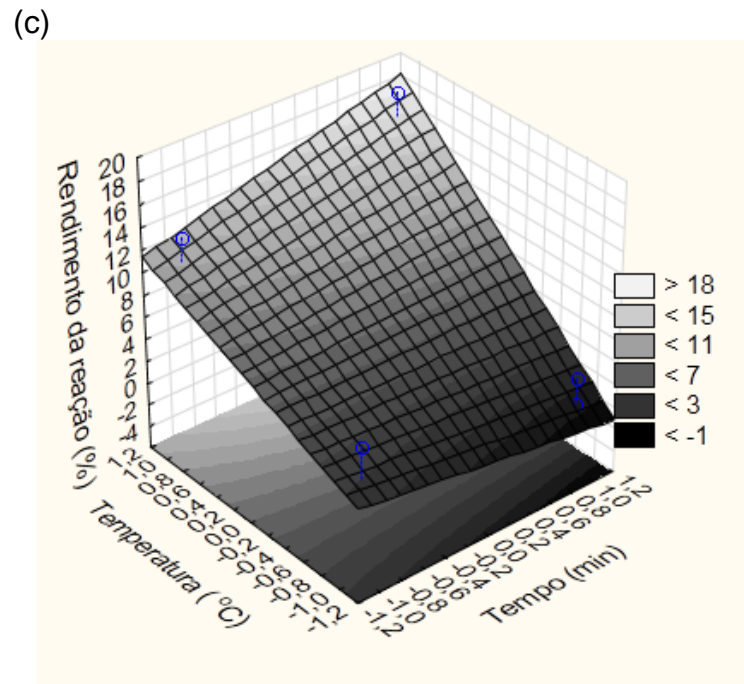


Figura 21: Gráficos de Superfície para os compostos sintetizados com cloreto de cobre. (a) (Concentração x Tempo x Rendimento) (b) (Concentração x Temperatura x Rendimento) (c) (Temperatura x Tempo x Rendimento).

Os valores dos coeficientes (Eq. 2) permitem ajustar um modelo de regressão baseado em:

$$\hat{y}(x_1, x_2, x_3) = 7.70 - 1.61x_1 + 0.63x_2 + 5.86x_3 + 0.27x_1x_2 + 0.09x_1x_3 + 1.79x_2x_3 \quad \text{Eq. 9}$$

O rendimento obtido (variável resposta) para as sínteses de cloreto de Cu^{2+} mostrou boa proximidade com o rendimento previsto, conforme apresentado na **Figura 22**, indicando uma boa resposta com o modelo. Apenas o ponto central estimado apresentou um resíduo maior do que o esperado.

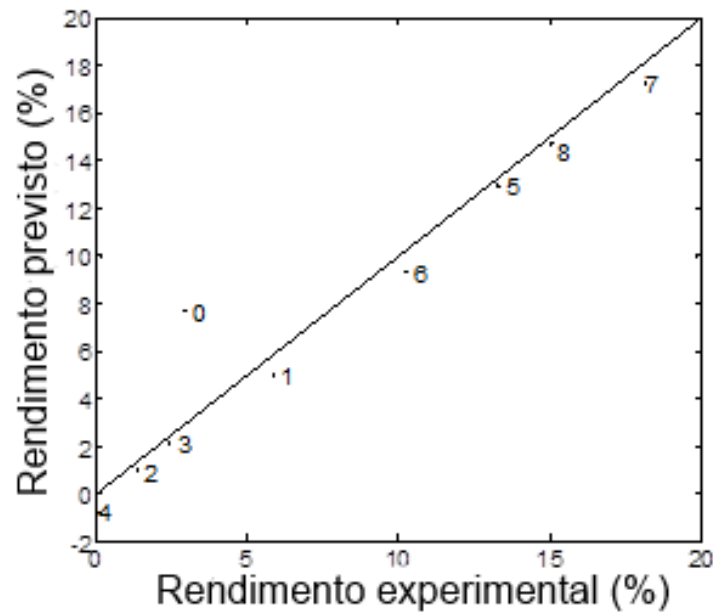


Figura 22: Rendimento experimental em relação ao rendimento previsto para os compostos sintetizados a partir do cloreto de Cu^{2+} determinado pela Eq. 9.

Na Tabela de ANOVA (**Tabela 9**) é visto que apenas o fator temperatura possui o p-valor menor que 5%. Já os outros fatores e suas interações possuem o p-valor maior que 5%, ou seja, não são significativos para a variável resposta. Pareto (**Figura 23**) confirma essa análise em forma de diagrama.

Tabela 9: Tabela ANOVA para os compostos sintetizados com cloreto de cobre.

Fator	SS	gl	MS	F*	p**
(1) Concentração (mol L^{-1})	20,8013	1	20,8013	1,57412	0,336358
(2) Tempo (min)	3,1500	1	3,1500	0,23838	0,673663
(3) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	274,7168	1	274,7168	20,78897	0,044888
(1*2)	0,5832	1	0,5832	0,04413	0,853064
(1*3)	0,0613	1	0,0613	0,00464	0,951915
(2*3)	25,7045	1	25,7045	1,94516	0,297825
Erro	26,4291	2	13,2145		
SS total	351,4461	8			

*Distribuição F de Fisher-Snedecor; **p-valor.

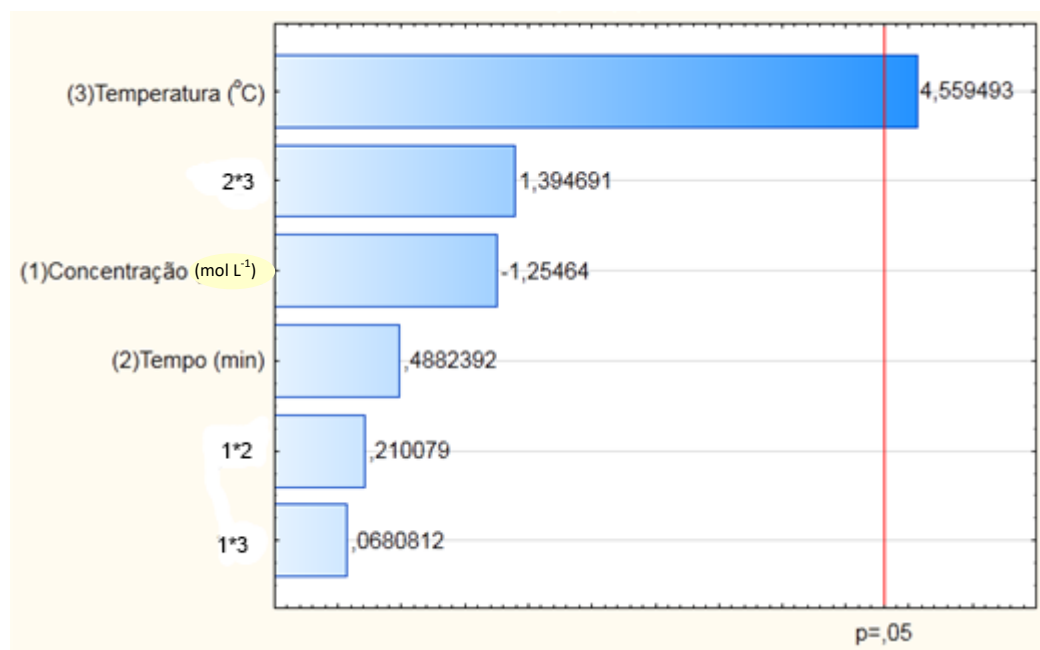


Figura 23: Diagrama de Pareto para os compostos sintetizados com cloreto de cobre.

5. Conclusões

Foi realizado um planejamento fatorial da síntese do MOF-199 envolvendo 3 fatores (tempo, temperatura, concentração) em 2 níveis (60 e 120 minutos; 26 e 78 °C; $1,7 \times 10^{-2}$ e $3,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) e seus valores médios, para cada contração de cobre (acetato e cloreto), totalizando uma amostra de 18 experimentos.

Além do indicativo visual da obtenção da estrutura $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MOF-199 hidratado, que apresenta cor azul, as técnicas de caracterização de IV e TGA também contribuíram para a confirmação dessa forma, em detrimento da forma não hidratada ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$), de cor roxa.

A análise de espectroscopia no infravermelho sugere coordenação do ligante ao metal pelos átomos de oxigênio do grupo carboxilato, devido a deslocamentos de bandas para menores valores de energia do ligante livre para os compostos sintetizados, perda de caráter de dímero nos compostos e surgimento de bandas correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações carbono-oxigênio dos carboxilatos. A ideia da formação da estrutura $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em vez da forma não hidratada, foi reforçada pela presença da banda de estiramento da ligação O-H nos espectros dos compostos, provenientes das moléculas de água coordenadas.

Na análise termogravimétrica, houve mais uma confirmação da forma hidratada do MOF-199 devido à perda de massa entre 100 e 200 °C nas curvas dos compostos sintetizados, que se atribuem à saída de moléculas de água de coordenação. Concluiu-se que o resíduo formado se trata do CuO, tendo em vista que a atmosfera utilizada foi oxidante, o que foi confirmado com os dados de difração de raios X dos resíduos.

Na análise de raios X dos compostos sintetizados, os valores dos picos foram semelhantes aos relatados na literatura, reforçando a ideia de formação do MOF-199 neste trabalho.

As sínteses em que se utilizou o acetato de Cu^{2+} como composto de partida proporcionaram rendimentos muito superiores às aquelas nas quais se fez uso do cloreto de Cu^{2+} .

De acordo com os cálculos do planejamento fatorial, nas sínteses realizadas com o contraíon acetato, os fatores mostraram um efeito crescente sobre a variável resposta, embora suas interações tivessem tido um efeito decrescente. Apesar de nenhum dos três fatores terem sido significativos para a variável resposta, o modelo apresentou uma boa resposta ao rendimento, visto que os valores dos rendimentos experimentais foram próximos dos valores dos rendimentos previstos. Nas sínteses com cloreto, a temperatura, o tempo e as interações entre os fatores tiveram um efeito crescente na variável resposta, mas a concentração revelou efeito decrescente. O modelo novamente respondeu bem ao rendimento, com os valores dos rendimentos experimentais estando próximos aos valores dos rendimentos previstos, com exceção do ponto central, que apresentou um resíduo maior do que o esperado. A temperatura nas sínteses com cloreto foi o único fator significativo para a variável resposta.

6. Referências Bibliográficas

1. VIVIANE, O. C. **Síntese e Caracterização de Redes Metalorgânicas baseadas em Zinco e Ácidos Benzenodicarboxílicos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2014. 15 – 22 p.
2. BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X-M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. **Terminology Of Metal–Organic Frameworks And Coordination Polymers**. *Pure Appl. Chem.*, **85**, nº 8, 1715 – 1724, 2013.

3. TRANCHEMONTAGNE, D. J.; MENDOZA-CORTES, J. L.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. **Secondary Building Units, Nets And Bonding In The Chemistry Of Metal–Organic Frameworks.** *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1257 – 1283, 2009.
4. BIRADHA, K.; RAMANAN, A.; VITTAL, J. J. **Coordination Polymers Versus Metal–Organic Frameworks.** *Crist. Growth Des.*, **9**, nº 7, 2969 – 2970, 2009.
5. FÉREY, G. **Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future.** *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 191 – 214, 2008.
6. LENH, J. M. **Supramolecular Chemistry – Scope and perspectives: Molecules – Supermolecules – Molecular Devices.** *J. incl. Phenom.*, **6**, 351 – 396, 1988.
7. PERRY, J. J.; PERMAN, J. A.; ZAWOROTKO, M. J. **Design And Synthesis Of Metal–Organic Frameworks.** *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1400 – 1417, 2009.
8. SERNA, S. L.; ORTIZ, E. **Advanced Catalytic Materials - Photocatalysis and Other Current Trends.** InTech, 03 de Fevereiro de 2016. p. 95 – 108.
9. NGUYEN, L. T. L.; NGUYEN, T. T.; NGUYEN, K. D.; PHAN, N. T. S. **Metal–Organic Framework MOF-199 As An Efficient Heterogeneous Catalyst For The Aza-Michael Reaction.** *Appl. Catal. A: General*, **425– 426**, 44– 52, 2012.
10. WANG, X. L.; JIN, L.; LIN, H. Y.; HU, H. L.; CHEN, B. K.; BAO, M. **Synthesis, Structures And Electrochemical Properties Of Two Novel Metal–Organic Coordination Complexes Based On Trimesic Acid (H₃BTC) And 2,5-Bis(3-Pyridyl)-1,3,4-Oxadiazole (BPO).** *Solid State Sci.*, **11**, 2118 – 2124, 2009.
11. PINTO, M. S.; SERRA-AVILA, C. A.; HINESTROZA, J. P. **In Situ Synthesis Of A Cu-BTC Metal–Organic Framework (MOF 199) Onto Cellulosic Fibrous Substrates: Cotton.** *Cellulose*, **19**, 1771 – 1779, 2012.
12. BANERJEE, D. **Metal–Organic Framework With Optimally Selective Xenon Adsorption And Separation.** *Nat. Commun.*, **7**, 1 – 7, 2015.
13. CAO, Y.; ZHAO, Y.; SONG, F.; ZHONG, Q. **Alkali Metal Cation Doping Of Metal–Organic Framework For Enhancing Carbon Dioxide Adsorption Capacity.** *J. Energy Chem.*, **23**, 468 – 474, 2014.
14. KESKIN, S.; KIZILEL, S. **Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 1 – 14, 2010.
15. PEREIRA, F. A. V.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U.; YAMAMOTO, C. I.; CARVALHO, K.; LOPES, A. R.; CHIARO, S. S. X. **Síntese De Mofs E Avaliação Da Sua Capacidade Adsorptiva Na Remoção De Compostos De**

Enxofre Presentes Em Combustível Modelo E Comercial. In: Eba 10 – X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014. Guarujá-SP. p. 1 – 3.

16. ZHENG, C.; REN, H.; CUI, Z.; CHEN, F.; HONG, G. **Synthesis And Characterization Of Nano-Scale Terbium (III)-Trimesic Acid (TMA)-1,10-Phenanthroline(Phen) Luminescent Complex.** *J. Alloys Compd.*, **477**, 333–336, 2009.

17. ZHENFENG, C.; HUIJUAN, R.; GUIXIA, L.; GUANGYAN, H. **Synthesis and Characterization of Terbium- Trimesic Acid Luminescent Complex in Polyvinylpyrrolidone Matrix.** *J. Rare Earth.*, **24**, 724 – 727, 2006.

18. CHEN, J.; XU, J. Y.; CHEN, Y. **Interaction Of Straight Chain Alcohol Vapors With Self-Assembled Mof Film By Surface Plasmon Resonance Sensing And Imaging.** *Chin. Chem. Lett.*, **24**, 651 – 653, 2013.

19. RODRÍGUEZ, H. S.; HINESTROZA, J. P.; OCHOA-PUENTES, C.; SIERRA, C. A.; SOTO, C. Y. **Antibacterial Activity Against Escherichia coli of Cu-BTC (MOF-199) Metal-Organic Framework Immobilized onto Cellulosic Fibers.** *J. Appl. Pol. Sci.*, **131**, 40815, 2014.

20. ZHANG, Z.; HUANG, Y.; DING, W.; LI, G. **Multilayer Interparticle Linking Hybrid MOF-199 for Noninvasive Enrichment and Analysis of Plant Hormone Ethylene.** *Anal. Chem.*, **86**, 3533 – 3540, 2014.

21. KHAN, I. A.; BADSHAH, A.; NADEEM, M. A.; HAIDER, N.; NADEEM, M. A. **A Copper Based Metal-Organic Framework As Single Source For The Synthesis Of Electrode Materials For High-Performance Supercapacitors And Glucose Sensing Applications.** *Int. J. of Hydrogen Energy*, **39**, 19609 – 19620, 2014.

22. ROSWELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. **Metal–organic frameworks: a new class of porous materials.** *Micropor. Mesopor. Mat.*, **73**, 3 – 14, 2004.

23. CYCHOSZ, K. A. **Microporous Coordination Polymers As Selective Adsorbents For Complex Matrices.** Dissertação para requerimento de PhD. University of Michigan, Ann Arbor-MI, 2010. 3 – 4 p.

24. HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. **Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments.** *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5962, 1989.

25. WEI, Z. W.; YUAN, D. Q.; ZHAO, X. L.; SUN, D. F.; ZHOU, H-C. **Linker Extension Through Hard-Soft Selective Metal Coordination For The**

Construction Of A Non-Rigid Metal-Organic Framework. *Sci. China Chem.*, **56**, nº 4, 2013.

26. YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M.; KIM, J. **Reticular synthesis and the design of new materials.** *Nature*, **423**, 705 – 714, 2003.

27. ÊNIO, D. V. B. **Simulação Computacional da Adsorção de Metano em Novos Materiais Metalorgânicos.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2011. 1 – 11 p.

28. KOPEL, P.; KAMENICEK, J.; PETRICEK, V.; KURECKA, A.; KALINSKA, B.; MROZINSKI, J. **Syntheses And Study On Nickel And Copper Complexes With 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid. Crystal And Molecular Structure Of [Cu₃(Mdpta)₃(Btc)](ClO₄)₃.4H₂O.** *Polyhedron*, **26**, 535–542, 2007.

29. PRESTIPINO, C.; REGLI, L.; VITILLO, J. G.; BONINO, F.; DAMIN, A.; LAMBERTI, C.; ZECCHINA, A.; SOLARI, P. L.; KONGSHAUG, K. O.; BORDIGA, S. **Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates.** *Chem. Mater.*, **18**, 1337 – 1346, 2006.

30. THI, T. V. N.; LUU, C. L.; HOANG, T. C.; NGUYEN, T.; BUI, T. H.; NGUYEN, P. H. D.; THI, T. P. P. **Synthesis Of MOF-199 And Application To CO₂ Adsorption.** *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 1 – 6, 2013.

31. JAMALUDIN, N. S.; MISRAN, H.; MAHADI, N.; OTHMAN, S. Z.; **Adsorption Characteristics of MOF-199 And MOF-5 Prepared Using Renewable Template.** In: The 3rd National Graduate Conference (NatGrad2015), 2015, Universiti Tenaga Nasional, Putrajaya Campus. p. 8 – 9.

32. RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. **Elemento Químico: Cobre.** *QNEsc*, **34**, nº 3, 161 – 162, 2012.

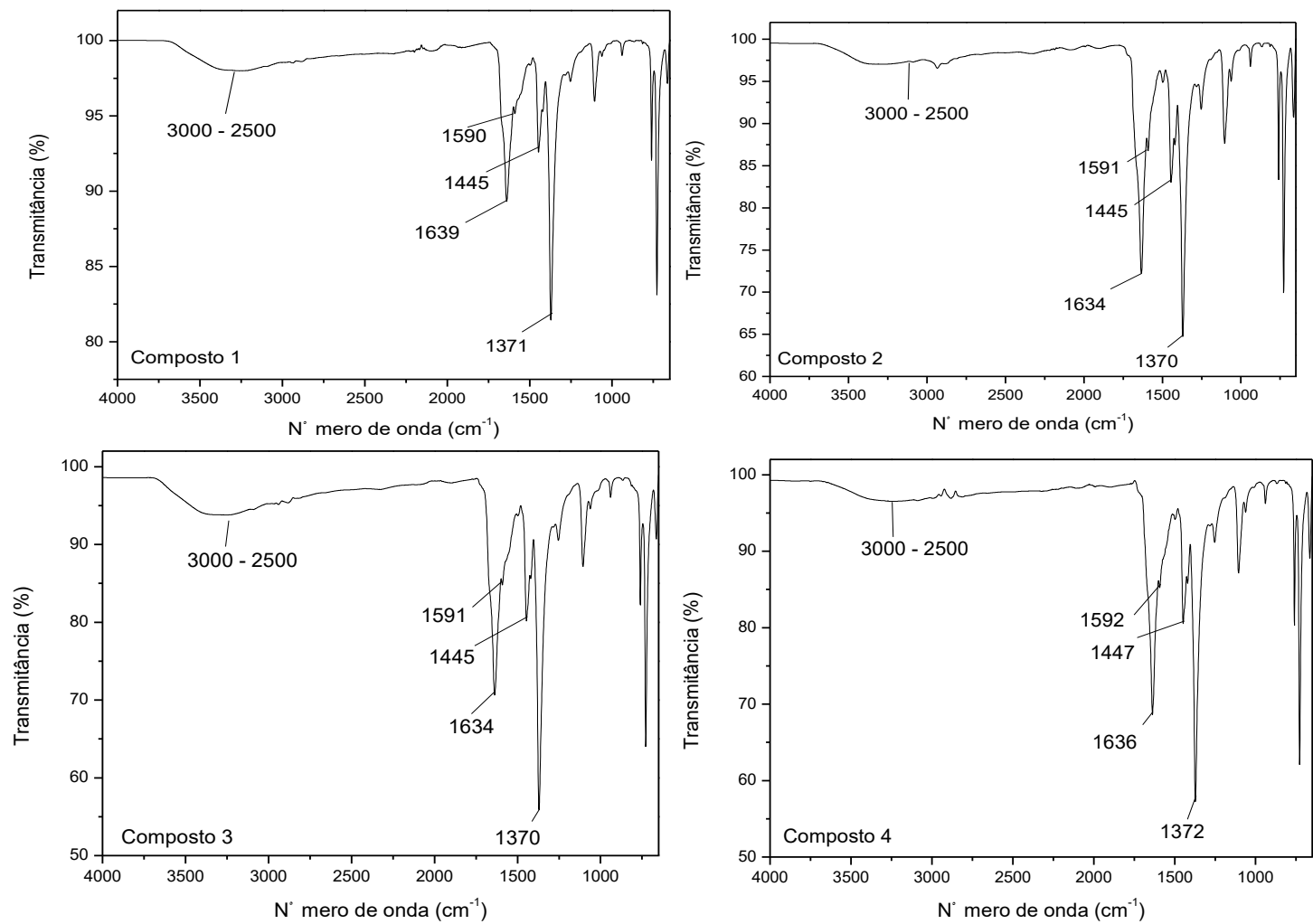
33. LEE, J. D. **Química Inorgânica: não tão concisa**, 5ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1996. 416 – 419 p.

34. SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**, 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 133 – 155, 463 – 468 p.

35. HUHEEY, J. E.; KEITER, A. E.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry- Principle of Structure and Reactivity**, 4ª Ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993. 344 – 347 p.

36. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2ª Ed. Campinas – SP: Editora da Unicamp, 2001. 85 – 112 p.
37. RAJESH, A.; VENKATESH, J. **Taguchi method and Pareto ANOVA: An approach for process parameters optimization in micro-EDM drilling**. *Int. J. Sci. Eng. Res.*, **5**, 38 – 42, 2014.
38. Stat Soft. Inc. (2014). STATISTICA (data analysis software system), version 12. www.statsoft.com.
39. PHAN, N. T. S.; NGUYEN, T. T.; NGUYEN, C. V.; NGUYEN, T. T. **Ullmann-Type Coupling Reaction Using Metal-Organic Framework MOF-199 As An Efficient Recyclable Solid Catalyst**. *Appl. Catal. A: General*, **457**, 69 – 77, 2013.
40. BARBOSA, L. C. A.; **Espectroscopia no Infravermelho – na caracterização de compostos orgânicos**, 1ª Ed. Viçosa – MG: UFV, 2007. 51 – 106 p.
41. PCPDFWIN, **International Center For Diffraction Data**, Version 1.20 JCPDS-ICCD, 1996.
42. ETEFAGH, R.; AZHIR, E.; SHAHTAHMASEBI, N. **Synthesis Of CuO Nanoparticles And Fabrication Of Nanostructural Layer Biosensors For Detecting Aspergillus Niger Fungi**. *Sci. Iran.*, **20**, 1055 – 1058, 2013.
43. WANG, S.; WANG, X.; REN, Y.; XU, H. **Metal–Organic Framework 199 Film as a Novel Adsorbent of Thin-Film Extraction**. *Chromatographia*, **78**, 621 – 629, 2015.

7. Anexos



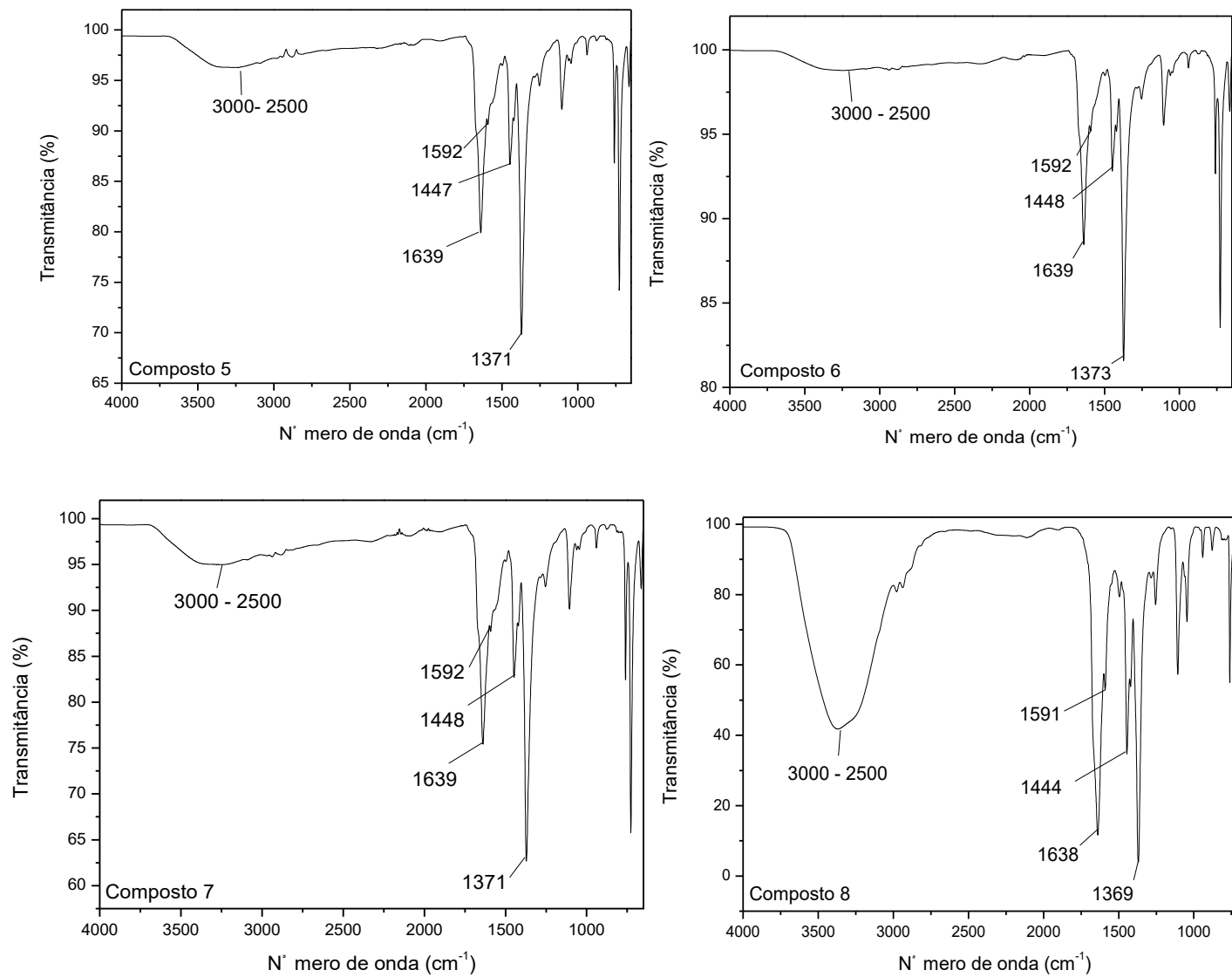
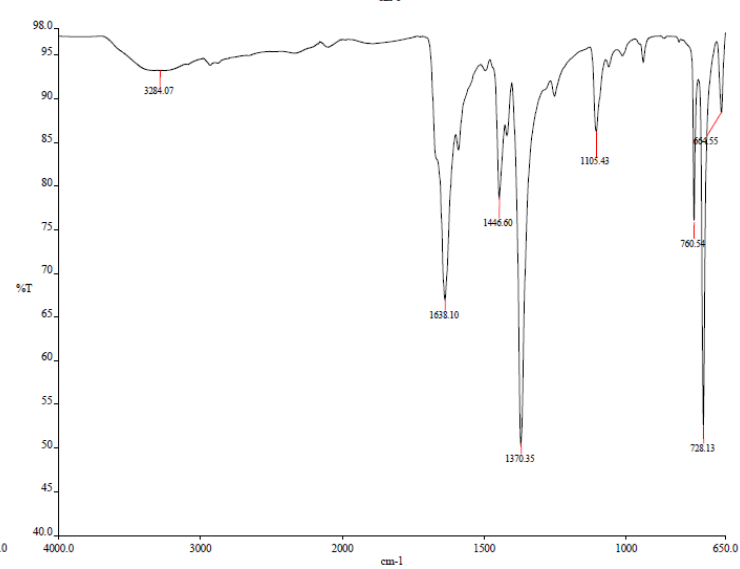
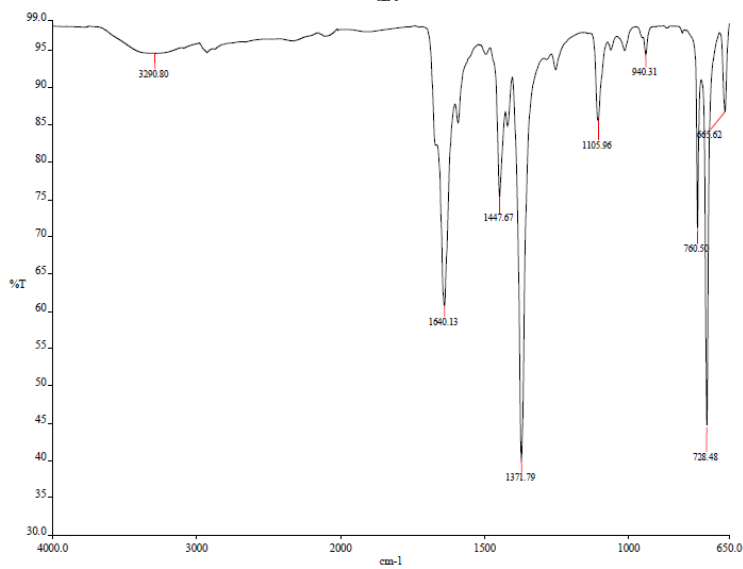
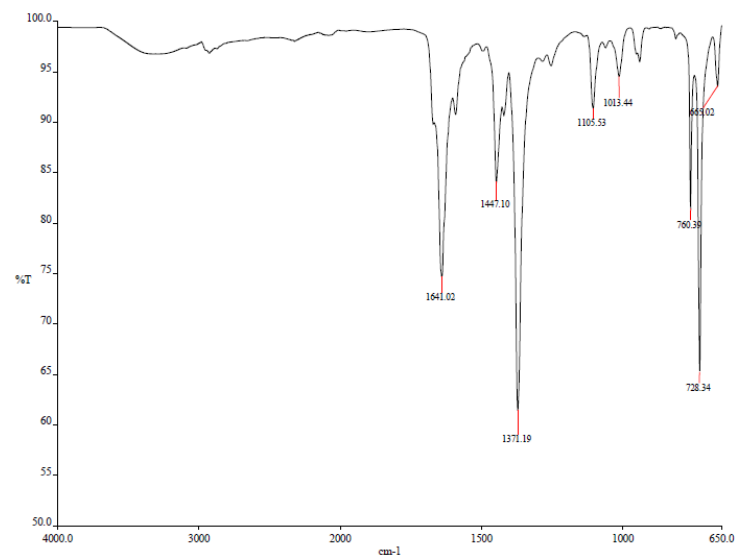
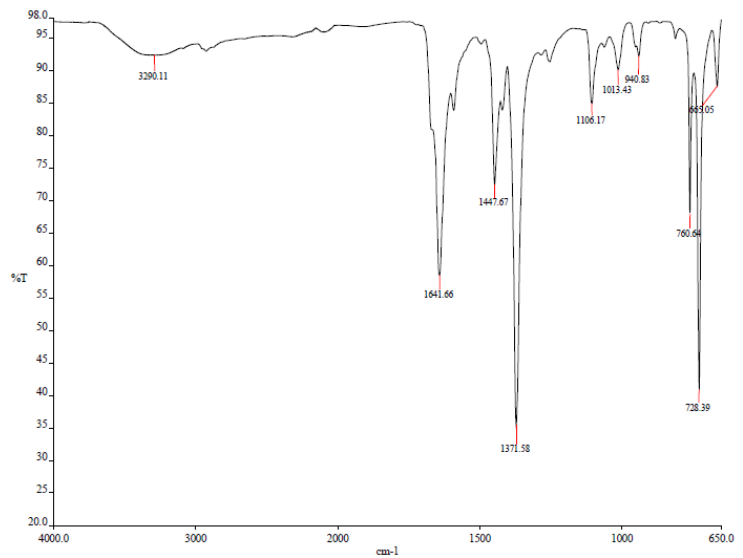


Figura 24: Espectros de IV de todos os compostos sintetizados a partir do acetato de Cu²⁺.



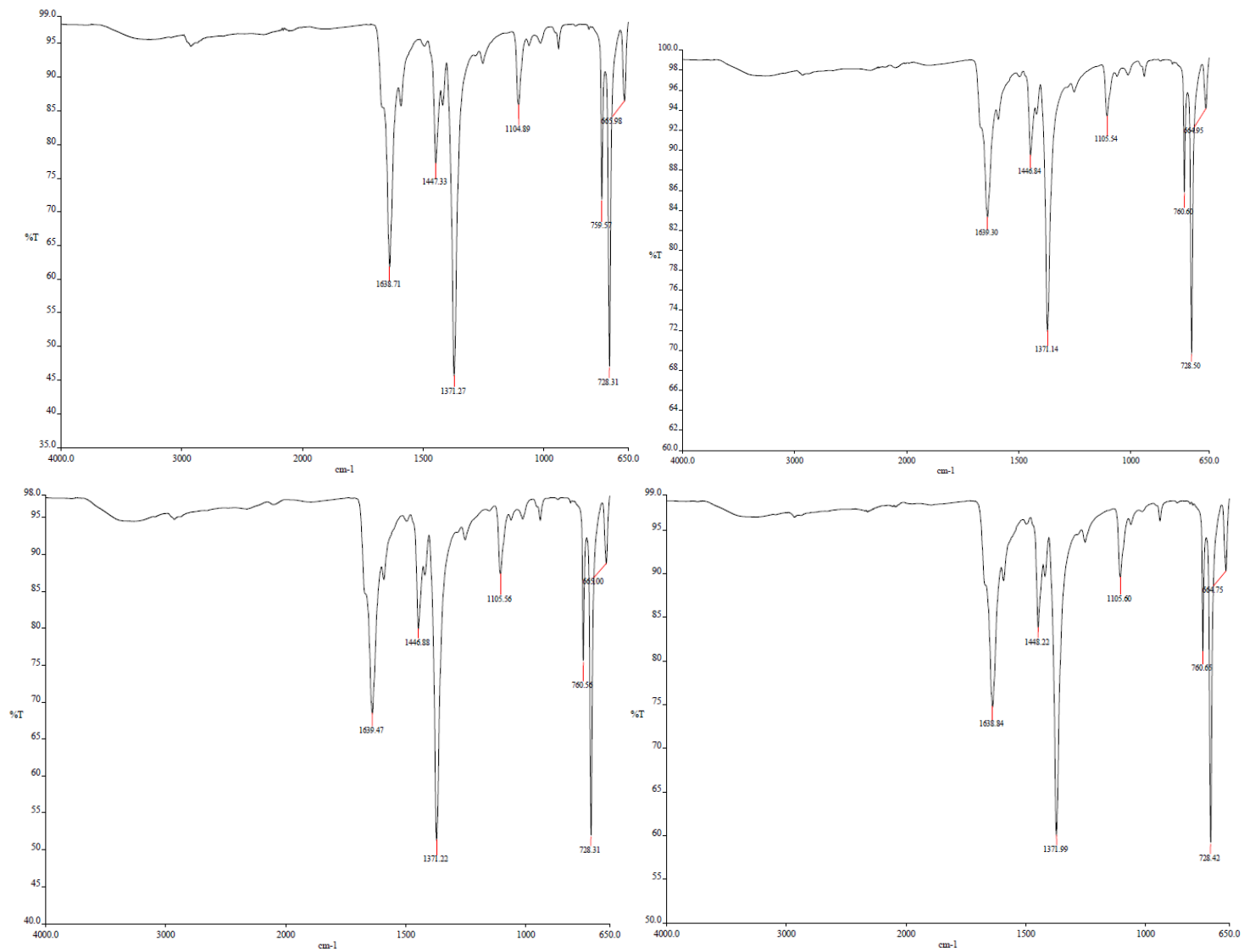
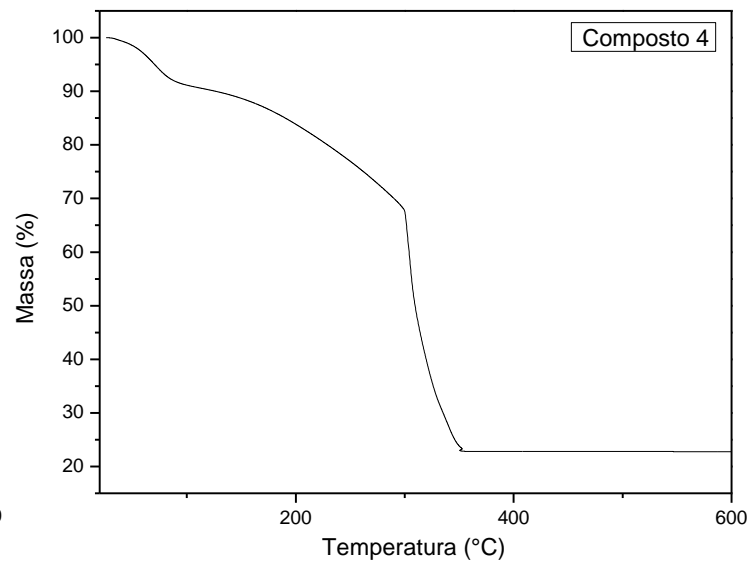
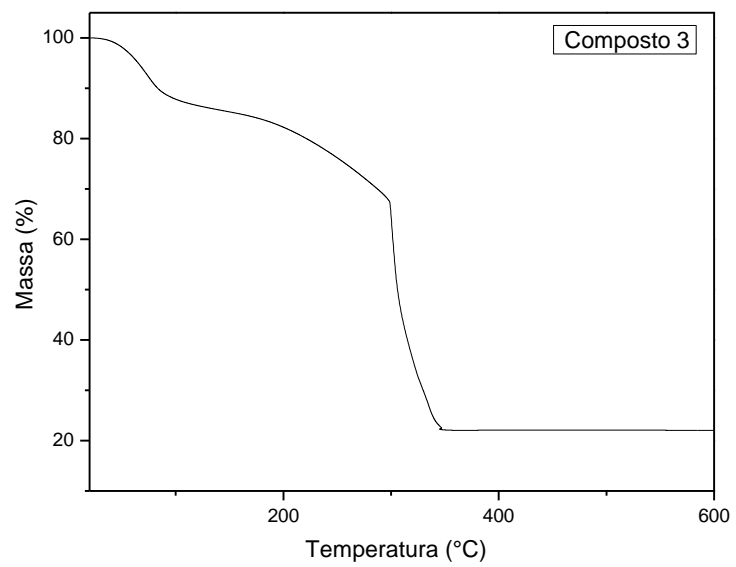
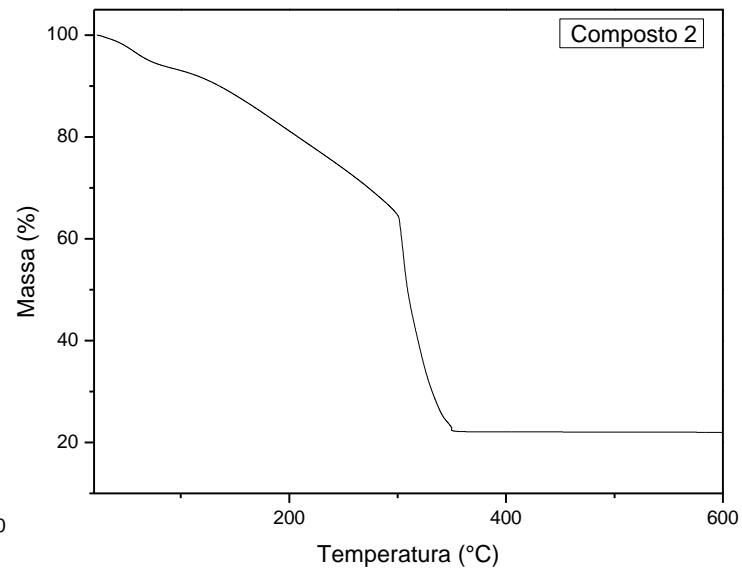
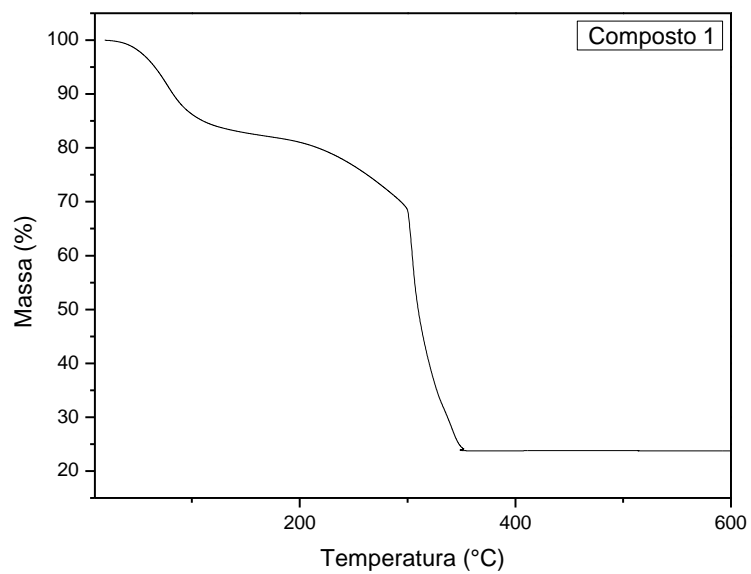


Figura 25: Espectros de IV de todos os compostos sintetizados a partir do cloreto de Cu²⁺.



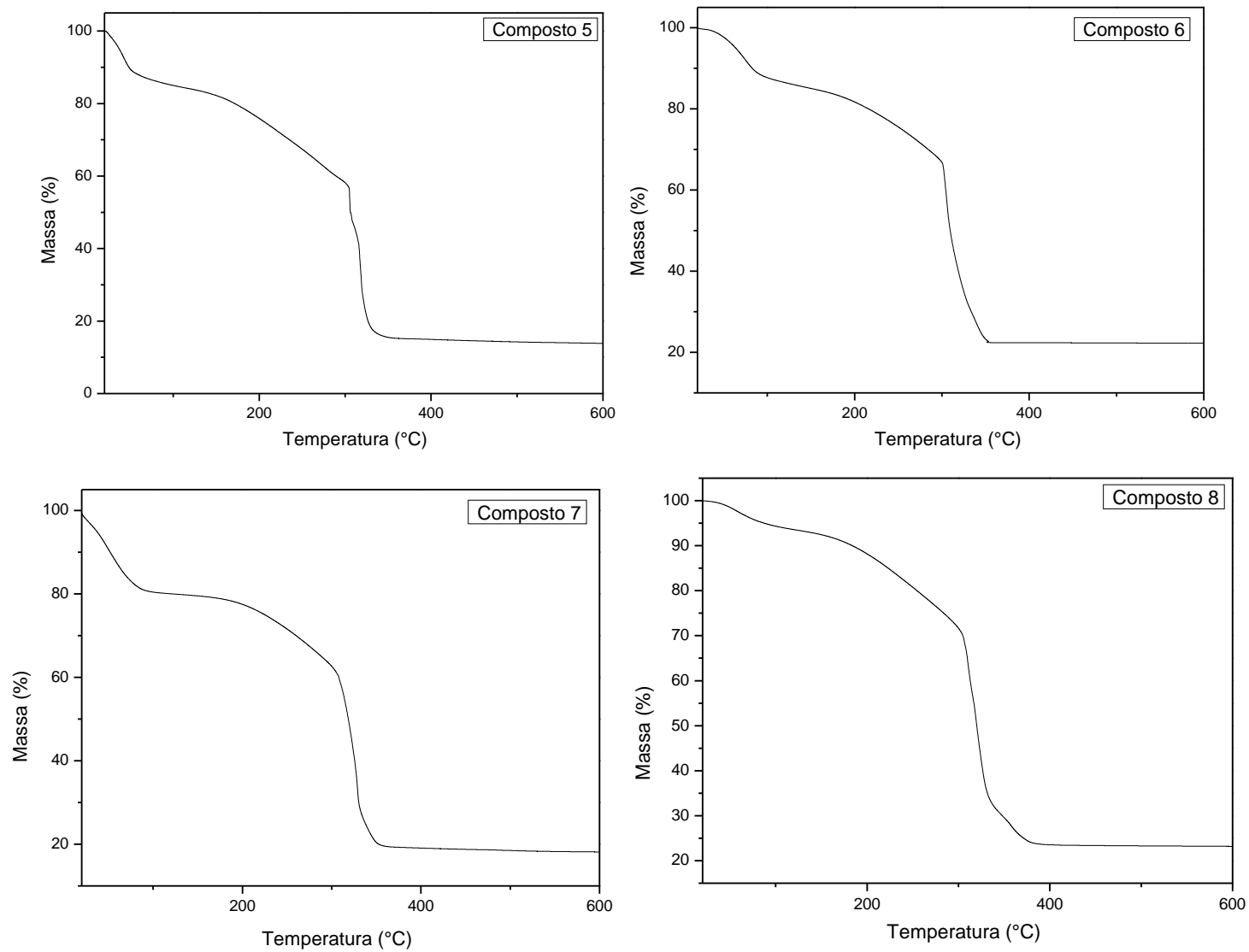
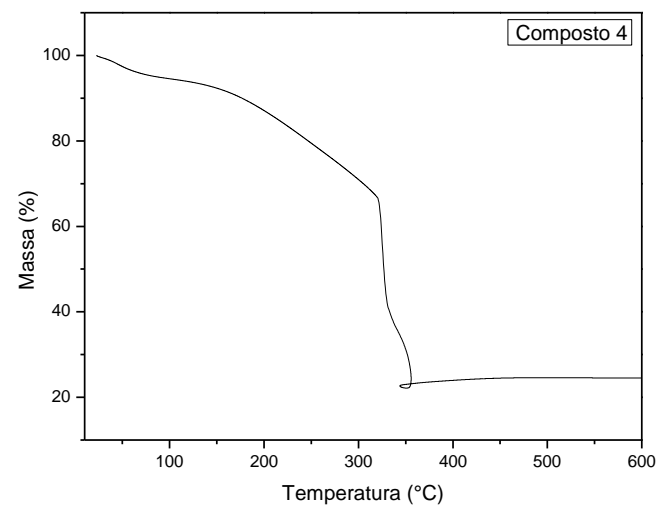
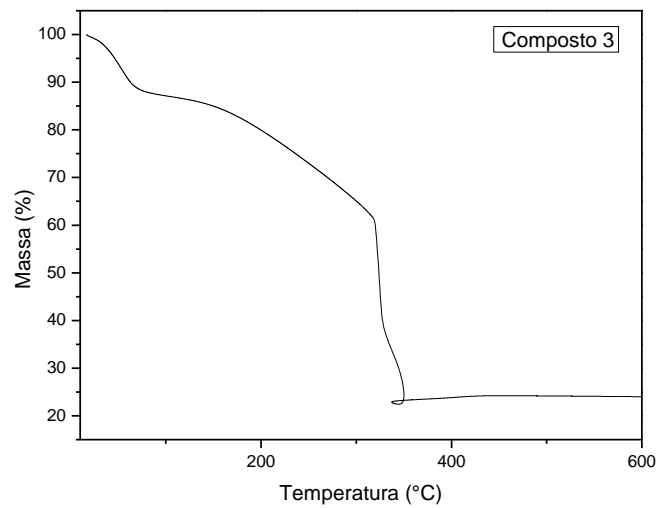
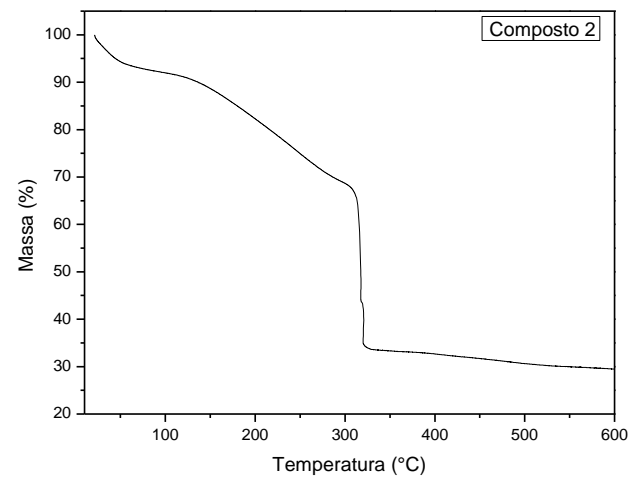
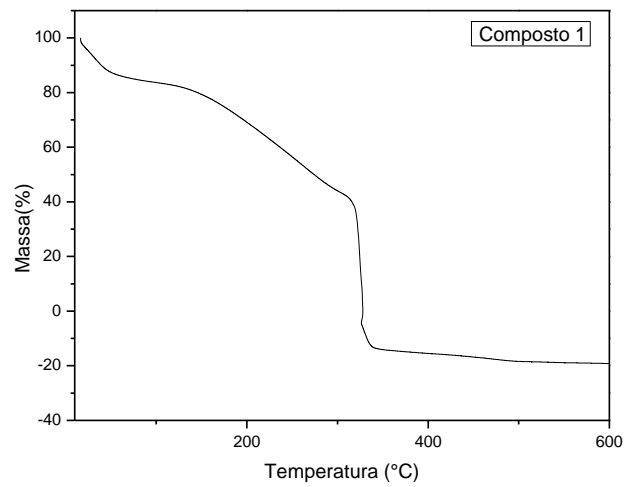


Figura 26: Curvas de TG de todos os compostos sintetizados a partir do acetato de Cu^{2+} .



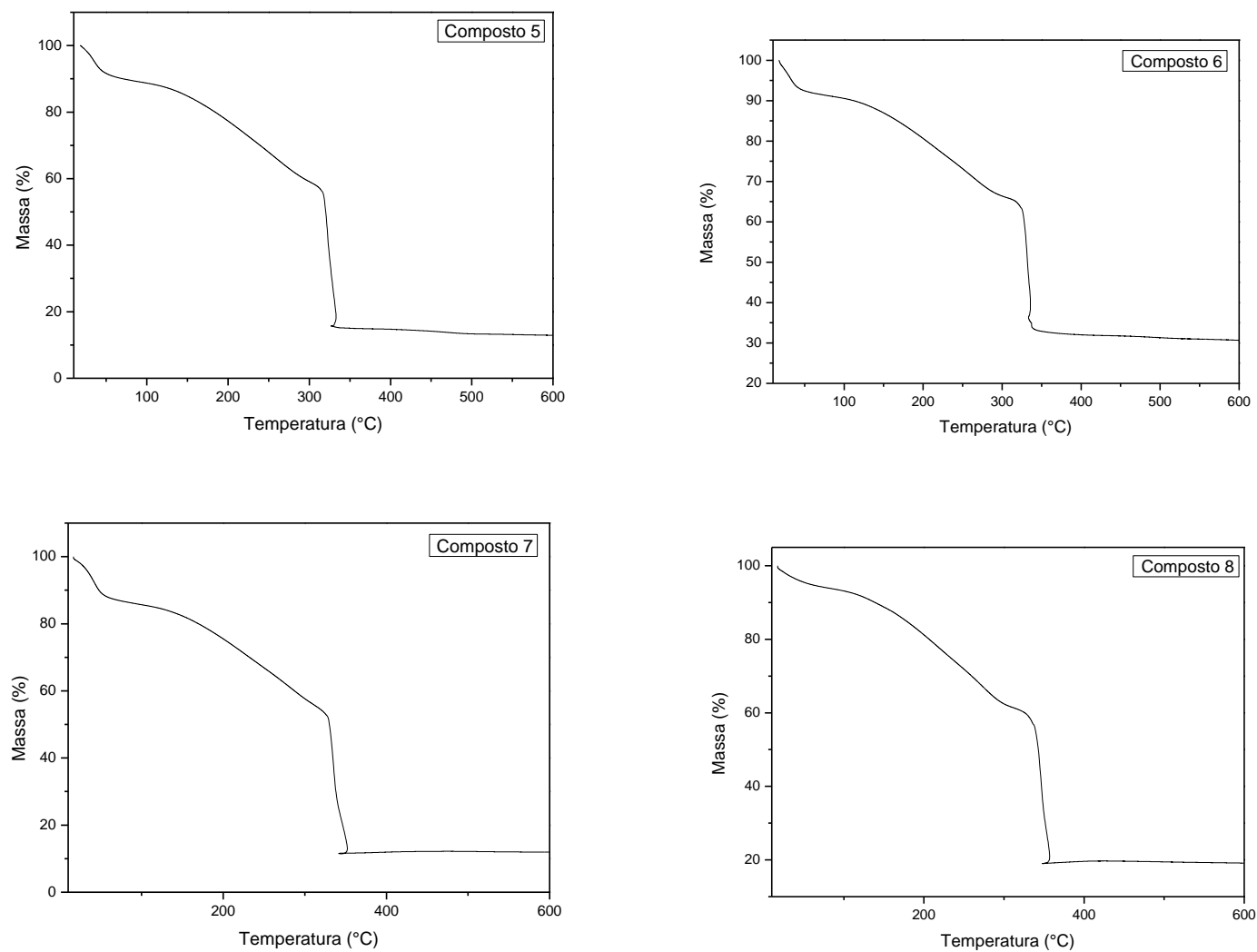


Figura 27: Curvas de TG de todos os compostos sintetizados a partir do cloreto de Cu^{2+} .