



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

BRENAND ANJOS DOS SANTOS SOUZA

**REAPROVEITAMENTO DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO PARA A
PRODUÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS APLICADAS AO
SENSORIAMENTO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO**

Recife
2020

BRENAND ANJOS DOS SANTOS SOUZA

**REAPROVEITAMENTO DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO PARA A
PRODUÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS APLICADAS AO
SENSORIAMENTO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

S729r Souza, Brenand Anjos dos Santos
Reaproveitamento de baterias de chumbo-ácido para a produção de redes metalorgânicas aplicadas ao sensoriamento do sulfeto de hidrogênio / Brenand Anjos dos Santos Souza. – 2020.
78 f.: il., fig., tab.

Orientador: Marcelo Navarro.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2020.
Inclui referências.

1. Química inorgânica. 2. Sensores. I. Navarro, Marcelo (orientador). II. Título.

546 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 163

BRENAND ANJOS DOS SANTOS SOUZA

**REAPROVEITAMENTO DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO PARA A
PRODUÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS APLICADAS AO
SENSORIAMENTO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 11/11/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Marcelo Navarro (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Ana Paula Paim (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

As três Marias: Laura, Alcione e Clara. Sem vocês nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

A toda minha família por todo apoio que tive desde o começo em todas minhas escolhas. Em especial a minha mãe Alcione e minha avó Laura pela minha construção pessoal e por sempre me incentivar nos estudos. A minha namorada, Clara Virgolino, obrigado por toda ajuda, pelo companheirismo, pelas palavras de conforto e pelo incentivo, parte do que sou hoje devo muito a você, que nunca desistiu de mim e sempre sonhou comigo. E aos meus sogros que são meus pais postiços, amo vocês. Esse passo à frente é nosso.

Ao professor Marcelo Navarro por aceitar a missão de ser meu orientador neste trabalho, obrigado pela oportunidade, e por colaborar com a minha formação acadêmica.

Ao amigo e coorientador, Denilson de Vasconcelos, que participou ativamente na construção desse trabalho, obrigado por ser meu mentor, e por contribuir na minha formação acadêmica e pessoal.

A todos os professores que tive a oportunidade de conhecer, obrigado pelos ensinamentos que contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional, em especial ao professor Licarion Pinto que participou diretamente no desenvolvimento e escrita do trabalho.

Ao meu amigo Felipe Leon, que esteve do meu lado, fora e dentro do laboratório desde o começo, vou contar com você sempre.

A todos os companheiros de laboratório e em especial a Brenda Marinho, Danilo “Manito” Piña, Iago Vasconcelos, José Ewerton, Sergio Passos e Stterferson Silva que tiveram participação direta na construção desse trabalho.

Aos meus amigos que sempre me apoiam, ajudam, incentivam, e em especial a Isabella Rosado, Richardson Robério que foram meus companheiros de estudo, de descontração, de estresse, de trabalho, e que me ajudaram muito durante a graduação.

À equipe do CETENE pela análise de DRX. Ao Prof. Dr. Eduardo Padron, Dyego Oliveira e ao Dr. Daniel Richter (Tescan) pelo acesso a microscopia eletrônica de varredura e pelo apoio na preparação das amostras. Agradecemos ao Prof. Dr. Celso Melo pelo acesso a análise DRIFTS. Ao Prof. Dr. Petrus Santa-Cruz pelo acesso à análise TGA.

À FACEPE pela bolsa de mestrado concedida.

"A busca por descobertas estimula nossa criatividade em todos os campos, não apenas na ciência" (HAWKING, 2001, p. 9)

RESUMO

As baterias de chumbo ácido gastas são contaminantes do meio ambiente e muito nocivas à saúde. Neste trabalho, a reciclagem dos eletrodos de chumbo é direcionada para a produção de redes metalorgânicas (MOFs), utilizando o ácido benzeno-1,3,5- tricarboxílico como ligante orgânico, através da metodologia eletroquímica de dissolução anódica. A interação das MOFs de chumbo com o sulfeto de hidrogênio (H₂S) causam mudanças na coloração do material, causada pela produção do sulfeto de chumbo e pela modificação da estrutura cristalina da MOF. Técnicas de sensoriamento, como a reflectância difusa, análise fototérmica e análise de imagens digitais foram utilizadas para a detecção visual e quantificação do H₂S. Os dados obtidos através das imagens foram tratados pelo método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) diretamente no *smartphone* e também através do software MATLAB® onde os histogramas de cor em escala de cinza e RGB (*red*, *green* e *blue*) foram obtidos das imagens registradas. A técnica de refletância apresentou maior sensibilidade quando comparada com os métodos multivariados aplicados na análise de imagens digitais, com limite de detecção de 0,11 mmol L⁻¹. Ao aliar as imagens digitais com ferramentas de análise estatística, foi possível a construção de um modelo multivariado que pode ser usado para quantificação de H₂S com exatidão, evidenciado por um erro relativo médio de 2,52%.

Palavras-chave: colorimetria; fototermia; bateria de chumbo ácido; quimiometria; estruturas metalorgânicas; sensores.

ABSTRACT

The spent lead-acid batteries are pollutants for the environment and harmful to health, classified as emergent contaminants. In this work, the recycling of lead electrodes was directed for the metal-organic frameworks (MOFs) production, using benzene-1,3,5-tricarboxylic acid as the organic ligand, through electrochemical anodic dissolution methodology. The interaction between lead based MOFs and hydrogen sulfide (H_2S) promote changing in the material color, caused by lead sulfide formation and modification of the MOF crystalline structure. Sensing techniques, as diffuse reflectance, photothermic measures and digital image analysis were used for H_2S visual detection and quantification. The obtained data were treated by Partial Least Squares (PLS) regression method directly in the smartphone and through the MATLAB[®] software, where the color histograms in grayscale and RGB (Red, Green and Blue) were obtained by the registered images. The reflectance technique presented the highest sensitivity when compared with multivariate methods applied in the digital image analysis, with a detection limit of 0.11 mmol L^{-1} . Merge the digital analysis with statistical tools, was possible to construct a multivariate model that can be applied for H_2S quantification with high accuracy, evidenced by the medium relative error of 2.52%.

Keywords: colorimetry; photothermy; lead-acid battery; chemometrics; metal-organic frameworks; sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação simplificada de uma MOF.....	22
Figura 2 -	Contagem dos artigos publicados nos últimos 25 anos com tópicos relacionados a “Metal Organic Frameworks”.....	23
Figura 3 -	Estrutura dos ligantes orgânicos Bipy (A), H ₂ BDC (B), H ₃ BTC (C) e H ₄ BTC (D).....	24
Figura 4 -	Ilustração da bateria de chumbo ácida automotiva, os eletrodos de chumbo estão esquematizados em vermelho e azul.....	34
Figura 5 -	Configuração eletroquímica utilizada para a produção das MOFs. A configuração da célula consiste em um (A) eletrodo de platina e um (B) eletrodo de trabalho imersos em uma (C) solução de MeOH/H ₂ O com o H ₃ BTC, utilizando o sal KNO ₃ como eletrólito.....	36
Figura 6 -	Amostra de Pb-BTC _(bat) por via eletroquímica.....	40
Figura 7 -	Termograma das MOFs de Pb-BTC _(bat) (—) e Pb-BTC _(pura) (—).....	41
Figura 8 -	Comparação dos padrões apresentados pelos espectros de FTIR das MOFs de Pb-BTC _(bat) (—) e Pb-BTC _(pura) (—).....	42
Figura 9 -	Espectro no infravermelho da MOF de Pb-BTC _(bat)	43
Figura 10 -	DRX para as MOFs de Pb-BTC _(bat) (—), Pb-BTC _(pura) (—) e Pb-BTC _(padrão) (—).....	44
Figura 11 -	Imagem de MEV das MOFs de Pb-BTC _(bat) e Pb-BTC _(pura)	45
Figura 12 -	Representação geométrica do ambiente de coordenação apresentado pelas MOFs de Pb-BTC em (A) 3D e (B) 2D.....	46
Figura 13 -	(A) Padrão de difração apresentado pelo MOF@PbS e difratogramas simulados para as estruturas do Pb-BTC _(bat) , PbS e Pb-BTC 2. (B) Estrutura simulada da MOF Pb-BTC 2...	49
Figura 14 -	Imagens de MEV da superfície da MOF@PbS.....	50
Figura 15 -	(A) Espectro de reflectância das MOFs@PbS em diferentes concentrações. (B) Gráfico de Tauc da MOF@PbS e imagens	

	digitais MOF@PbS em diferentes concentrações de Na ₂ S.....	51
Figura 16 -	Curva de aquecimento fototérmico alterando a densidade de potência de 0 até 1000 mW cm ⁻² , variando 50 mW cm ⁻²	52
Figura 17 -	Curva fototérmica da MOF de Pb-BTC _(bat) com 10 ciclos de aquecimento e resfriamento sucessivos.....	53
Figura 18 -	Gráfico de concentrações previstas versus concentração medida baseado na reflectância.....	55
Figura 19 -	Histograma dos canais RGB e em escala de cinza (GS) da amostra MOF@PbS.....	57
Figura 20 -	Gráfico de concentrações previstas versus concentração medida para o PhotoMetrix PRO® e MATLAB® respectivamente.....	58
Figura 21 -	Gráfico de concentrações previstas versus concentração medida baseado no sensor fototérmico.....	60
Figura 22 -	Região elíptica de confiança conjunta (EJCR) para a Slope e intercept da regressão linear da concentração prevista vs. concentração medida para fototérmica (—), refletância (—), PhotoMetrix PRO® (—) e MATLAB® (—).....	62

LITAS DE TABELAS

Tabela 1 -	Efeitos na saúde humana para vários limites de exposição ao H ₂ S.....	18
Tabela 2 -	Produção de MOFs de Cu-BTC em diferentes metodologias sintéticas.....	25
Tabela 3 -	Diferentes metais explorados na metodologia eletroquímica de dissolução anódica na produção de MOFs.....	37
Tabela 4 -	Comparação dos sensores de MOF de Pb-BTC para H ₂ S.....	30
Tabela 5 -	Resultados obtidos em técnicas univariadas e multivariadas. Raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE), Erro relativo médio (REP), Coeficiente de correlação (R ²) e Limite de detecção (LD)..	61
Tabela 6 -	Comparação dos sensores de MOF de Pb-BTC para H ₂ S e alguns exemplos publicados.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BiPy	4,4'-bipiridina
DMF	dimetilformamida
DRX	Difração de raios X
EJCR	Região de confiança conjunta elíptica (<i>Elliptical joint confidence region</i>)
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared</i>)
GS	Escala de cinza (<i>Grayscale</i>)
H ₂ BDC	Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico
H ₃ BTC	Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico
H ₄ BTC	Ácido benzeno 1,2,4,5-tetracarboxílico
LD	limite de detecção
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOFs	Redes metalorgânicas (<i>Metal organic frameworks</i>)
PLS	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (<i>Regression partial least square</i>)
REP	Erro relativo médio (<i>mean relative error</i>)
RGB	Vermelho (<i>red, R</i>); Verde (<i>green, G</i>); Azul (<i>blue, B</i>)
RMSE	Raiz quadrada do erro quadrático médio (<i>Root mean square error</i>)
SUBs	Unidades de construção secundárias (<i>Secondary Building Units</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (<i>thermogravimetric analysis</i>)
VESTA	<i>Visualization for Electronic and Structural Analysis</i>
VE	Variância explicada
VL	Variáveis latentes

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	SULFETO DE HIDROGÊNIO	17
2.2	TÉCNICAS DE SENSORIAMENTO DO H ₂ S.....	18
2.2.1	Sensores eletroquímicos	18
2.2.2	Sensores ópticos	19
2.2.3	Sensores baseados em dispositivos piezoelétricos	20
2.2.4	Sensores baseados em polímeros condutores	20
2.2.5	Sensores baseados em redes metalorgânicas	21
2.3	REDES METALORGÂNICAS	22
2.3.1	Metodologias de síntese para MOFs	24
2.4	CHUMBO.....	27
2.4.1	Baterias de chumbo ácido	28
2.5	SENSORIAMENTO DE H ₂ S UTILIZANDO MOFS.....	29
2.6	QUIMIOMETRIA NA ANÁLISE DE IMAGENS DIGITAIS	30
2.7	FOTOTERMIA NA QUÍMICA ANALÍTICA.....	32
3	OBJETIVOS	33
3.1	OBJETIVO GERAL	33
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
4	METODOLOGIA	34
4.1	REAGENTES.....	34
4.2	ELETROSSÍNTESE DAS MOFs de Pb-BTC	34
4.3	INTERAÇÃO DO H ₂ S COM AS MOFs.....	36
4.4	ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA.....	36
4.4.1	<i>PhotoMetrix PRO</i>	36
4.4.2	<i>MATLAB</i>	37

4.5	SENSORIAMENTO FOTOTERMAL DO H ₂ S UTILIZANDO AS MOFs.....	37
4.6	CARACTERIZAÇÕES GERAIS	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	ELETROSSÍNTESE DAS MOFs DE Pb-BTC	39
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MOFs.....	40
5.2.1	Análise termogravimétrica	40
5.2.2	Espectroscopia no infravermelho.....	41
5.2.3	Difração de raios-X	43
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura	44
5.3	INTERAÇÃO DO Pb-BTC _(bat) EM SOLUÇÃO DE Na ₂ S	47
5.4	RESPOSTAS FOTOTÉRMICAS.....	52
5.5	SENSORIAMENTO DO H ₂ S.....	54
5.5.1	Reflectância difusa para o sensoriamento do H ₂ S.....	54
5.5.2	Sensoriamento de H ₂ S baseado na análise de imagens digitais	55
5.5.3	Propriedades fototérmicas no sensoriamento do H ₂ S	59
5.5.4	Comparação das técnicas de sensoriamento aplicadas	61
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos 100 anos, baterias de chumbo-ácido vêm sendo utilizadas como fonte energética, devido ao seu baixo custo, alta eficiência e segurança. A indústria automotiva é responsável por boa parte do emprego destas baterias (MOSELEY, RAND, *et al.*, 2017). Em 2006, baterias de chumbo-ácido foram responsáveis pelo transporte de aproximadamente 600 milhões de passageiros, além de caminhões e empilhadeiras, por exemplo. Para automóveis, as baterias de chumbo-ácido são responsáveis por ligar, iluminar e promover a ignição dos veículos (KARAMI, MASOOMI, *et al.*, 2009).

O chumbo possui propriedades bioacumulativas e é tóxico, sendo prejudicial a seres humanos, plantas, animais e microorganismos em baixas concentrações, sendo importante seu descarte de forma correta. Dentre o montante de baterias descartadas anualmente, que pode chegar a um milhão de baterias, é estimado que por volta de 80% são descartadas apropriadamente, estando as demais com grande potencial de causar danos à saúde de diversos organismos vivos (KARAMI, MASOOMI, *et al.*, 2009).

O metal chumbo é um potencial precursor para o desenvolvimento de redes metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks* - MOFs), que são constituídas de íons metálicos às unidades de ligação orgânica (FURUKAWA, CORDOVA, *et al.*, 2013). Tais estruturas são classificadas como materiais cristalinos porosos e são aplicados no armazenamento e separação de gases (LI, Lina, SUN, *et al.*, 2013), catálise (DHAKSHINAMOORTHY, LI, *et al.*, 2018) e no desenvolvimento de sensores (VIKRANT, KUMAR, *et al.*, 2018), entre outras aplicações. Como sensores químicos, as MOFs possuem algumas vantagens, como a possibilidade de design dos ligantes utilizados e dos centros metálicos, afim de aumentar a seletividade e sensibilidade a diferentes analitos.

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás altamente tóxico, com odor característico de ovos em decomposição. É produzido em grandes quantidades na indústria de processamento de alimentos e no refino do petróleo, por exemplo (VIKRANT, KUMAR, *et al.*, 2018). Em solução aquosa, são encontrados os íons HS^- e S^{2-} , principalmente em condições alcalinas. Dessa forma, o teor de sulfeto é determinado como sendo a soma de todas as espécies em diferentes condições de protonação em solução (SHANMUGARAJ, ILANCHELIAN, 2016). Métodos

colorimétricos, eletroquímicos, de cromatografia gasosa e de fluorescência são usualmente utilizados para a determinação da presença do H₂S, onde a colorimetria e a fluorescência se destacam devido à alta volatilidade e reatividade do H₂S (CAO, GUO, *et al.*, 2017). A alta reatividade dos íons sulfeto, além do baixo K_{ps} do sulfeto de chumbo ($3,0 \times 10^{-28}$) fazem da MOF de chumbo um material altamente promissor para a determinação da presença de íons sulfeto.

Aqui nós reportamos a aplicação de reaproveitamento de eletrodos de chumbo removidos de baterias de chumbo-ácido e eletrodos puros de chumbo para a produção eletroquímica por dissolução anódica de MOFs utilizando o ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (H₃BTC) como ligante orgânico. Após sua caracterização, a MOF de Pb-BTC_(bat), será utilizada para o desenvolvimento de um sensor colorimétrico e fototérmico para a determinação de concentração do sulfeto de hidrogênio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SULFETO DE HIDROGÊNIO

O H₂S é um gás incolor e de cheiro desagradável que apresenta toxicidade quando inalado pelos seres humanos. O H₂S é encontrado principalmente na decomposição de matéria orgânica, em estações de tratamento de esgoto, em jazidas de petróleo, fontes termais, gases vulcânicos, águas subterrâneas e em fontes de gás natural. Para geração de H₂S nos campos geológicos diversos, como sedimentos marinhos, os mecanismos necessitam de uma fonte de enxofre, como: sulfato de bário (BaSO₄) e sulfeto de cálcio (CaSO₄). Já no caso de bactérias redutoras de sulfato, a geração de H₂S depende de diversos fatores, como: pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e a ausência de oxigênio. Esses parâmetros são essenciais no processo de geração de H₂S (RAJ, IBRAHIM, *et al.*, 2020).

Em contrapartida, o H₂S também é reconhecido como um gás transmissor no corpo humano, onde inibidores específicos de enzimas atuam como produtoras e consumidoras de H₂S (XIN, WANG, *et al.*, 2016). Hildebrandt e colaboradores relatam o H₂S como uma toxina potente para a respiração aeróbica. O H₂S possui funções fisiológicas como molécula sinalizadora e substratos para produção de trifosfato de adenosina (ATP) (HILDEBRANDT, GRIESHABER, 2008).

A rápida absorção do H₂S pelos pulmões ocasiona complicações, tais como: edemas pulmonares, tonturas e amnésia, sendo letal em concentrações acima de 500 mg L⁻¹ (Tabela 1). Entre concentrações de 100 e 200 mg L⁻¹ pode provocar a perda do olfato, devido à fadiga do sistema olfatório sensitivo (Tabela 1) (REIFFENSTEIN, HULBERT, *et al.*, 1992). Deste modo, o olfato não é um mensageiro da presença do H₂S, sendo necessário o desenvolvimento de técnicas para o sensoriamento do gás.

Tabela 1 - Efeitos na saúde humana para vários limites de exposição ao H₂S.

Concentração (mg L⁻¹)	Respostas fisiológicas
0,003 – 0.02	Limiar de odor
3 – 10	Odor desagradável
20 – 30	Odor forte e ofensivo ("ovos podres")
30	Cheiro doce enjoativo
50	Irritação conjuntiva
50 – 100	Irritação do trato respiratório
100 – 200	Fadiga olfativa
150 – 200	Paralisia olfativa
250 – 500	Edema pulmonar
500	Ansiedade, dor de cabeça, ataxia, tontura, estimulação da respiração, amnésia, inconsciência
500 – 1000	Paralisia respiratória levando à morte, colapso imediato, paralisia neural, arritmias cardíacas

Fonte: (REIFFENSTEIN, HULBERT, *et al.*, 1992)

2.2 TÉCNICAS DE SENSORIAMENTO DO H₂S

Dadas suas características, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas de sensoriamento de H₂S. Esses métodos de quantificação comprovaram sua confiabilidade em termos de alta detectabilidade e precisão. No entanto as técnicas mais utilizadas são de alto custo. Mais especificamente, as técnicas de sensoriamento eletroquímico, óptico, piezoelétrico, baseados em polímeros condutores e sensores baseados em redes metalorgânicas (PANDEY, KIM, *et al.*, 2012).

2.2.1 Sensores eletroquímicos

Para análise de H₂S via eletroquímica são utilizados os princípios básicos de funcionamento (a amperometria e a potenciometria). O método amperométrico produz um sinal de corrente, que está relacionada à concentração do analito. Wang Yourong e colaboradores utilizaram um sensor eletroquímico baseado em eletrólito de polímero sólido para uma determinação quantitativa de sulfeto de hidrogênio em fase gasosa (YOURONG, HEQING, *et al.*, 2001). Segundo Wang Yourong, esse sistema de eletrodos apresentaram baixos limites de detecção, boa reprodutibilidade ($\pm 1 \text{ mg L}^{-1}$), resposta de 10 s e faixa de 0 – 100 mg L⁻¹.

Em contrapartida, os métodos potenciométricos podem medir o potencial elétrico. Liang e colaboradores relataram um sensor capaz de detectar H₂S na faixa

de 5 – 50 mg L⁻¹ e com resposta de de 4 – 8 s. O estudo foi além, mostrando análises de interferentes onde o sensor apresentou seletividade ao H₂S. O mecanismo do sensor é baseado em um compartimento tubular compacto baseado em condutor superiônico de sódio e eletrodo sensor de dióxido de estanho (SnO₂) dopado com óxido de praseodímio (Pr₆O₁₁) (LIANG, HE, *et al.*, 2007).

Em suma, os sensores eletroquímicos apresentam sensibilidade e seletividade para a detecção de H₂S. Apesar disso, os autores não relatam estudos de validação do sistema para aplicações em campo.

2.2.2 Sensores ópticos

Os sensores ópticos são aplicados na transformação da energia óptica para a produção de informações do analito. Ou seja, quando o analito é colocado na interface ele interage com a luz, onde é gerado um sinal experimental que pode ser analisado de forma qualitativa e/ou quantitativa. Essas análises experimentais são classificadas em resposta diretas ou mediadas pelos reagentes (MCDONAGH, BURKE, *et al.*, 2008).

As respostas diretas o analito é detectado devido a sua propriedade intrínseca de absorção ou luminescência. As técnicas utilizadas para detecção das propriedades dos analitos incluem as espectroscopias de maneira geral, como a espectroscopia UV/visível, a espectroscopia de infravermelho, e como um exemplo atípico, a espectroscopia fotoacústica. Sensores ópticos de resposta direta utilizando como técnica a espectroscopia fotoacústica para a detecção de H₂S é relatada por Varga e colaboradores, nesse estudo é utilizado um canal duplo em um sistema de laser acoplado a uma fibra óptica com um comprimento de onda fixo em 1575,5 nm e uma potência de 40 mW. Com esse sistema foi possível detectar concentração de 0,5 mg L⁻¹ de H₂S (VARGA, BOZÓKI, *et al.*, 2006).

Por outro lado, existem sensores ópticos em que as respostas são mediadas pelos reagentes, ou seja, quando um analito não exibe uma resposta óptica espectroscópica conveniente, como absorção ou luminescência, a detecção pode ser alcançada pelo monitoramento da resposta óptica de uma espécie intermediária ou reagente, cuja resposta é modulada de alguma forma pela presença do analito.

2.2.3 Sensores baseados em dispositivos piezoelétricos

Os sensores baseados em dispositivos piezoelétricos têm suas configurações baseadas em respostas pela detecção de mudança de massa. Geralmente é utilizado um disco em ressonância com eletrodos de metal conectados a um fio condutor. O disco encontra-se em uma ressonância com uma frequência específica e quando o analito é absorvido pelo disco ocorre um aumento na massa do dispositivo fazendo com que altere a frequência de ressonância. Essa relação entre massa e frequência fornece a técnica sensibilidades que chegam até 1 ng. Ding e colaboradores desenvolveram novos eletrodos para a utilização em sensores baseados em dispositivos piezoelétricos, onde, no seu estudo inicial foi apresentada a sensibilidade do dispositivo ao gás de H₂S (DING, EROKHIN, *et al.*, 2000).

2.2.4 Sensores baseados em polímeros condutores

A ideia básica nos sensores baseados em polímeros condutores é uma combinação entre uma matriz condutora como, por exemplo, os nanotubos de carbono e sais de metais condutores, e uma matriz de polímero. Os materiais condutores têm como objetivo o caminho de condução, já o polímero tem como objetivo a seletividade de acordo com o gás analisado. Essa combinação fornece um valor de resistência elétrica podendo ser medida pelo multímetro, quando em contato com o gás aumenta o volume do polímero ocorrendo quebras de alguns caminhos de condução e com isso aumentando a resistência elétrica.

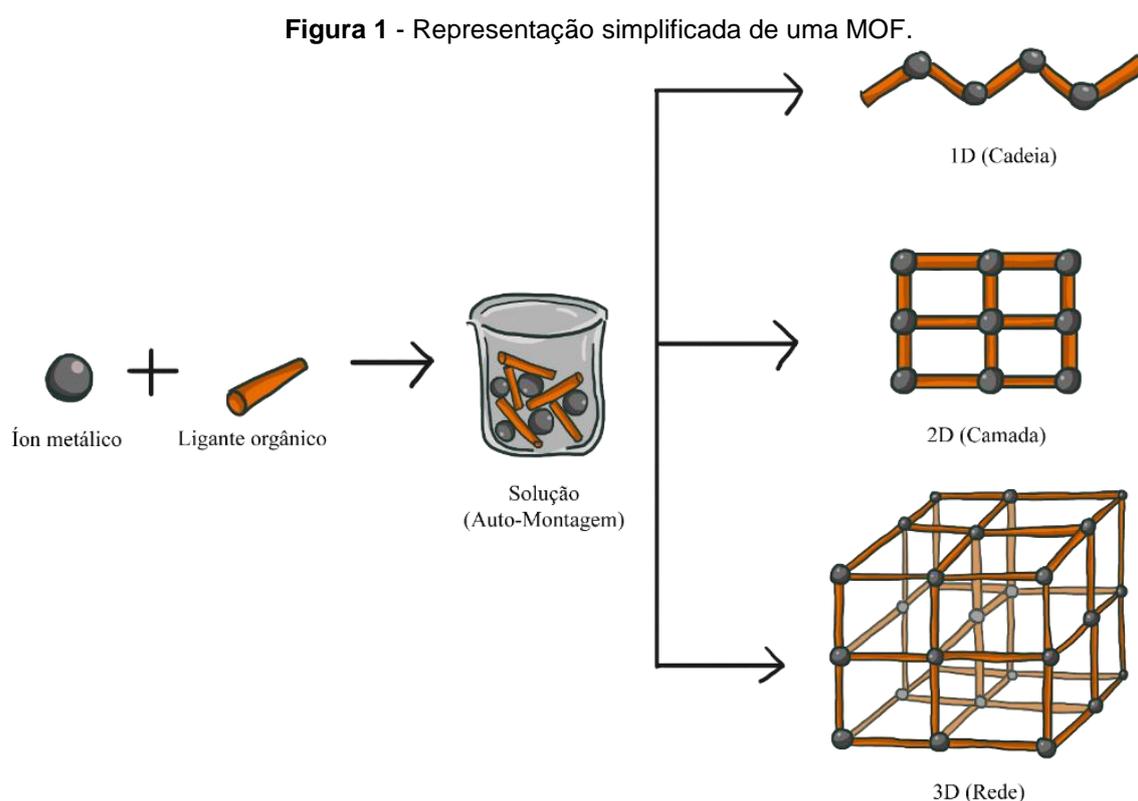
Virji e colaboradores desenvolveram um estudo comparando diferentes sais metálicos (ZnCl, CuCl e CdCl) formando compósitos com nanofibras de polianilina para a detecção de H₂S. Nesse trabalho o H₂S reage com o sal metálico formando o sulfeto metálico e sua resposta é relacionada com o valor de K_{ps} do semicondutor formado. Os resultados mostraram que quando utilizado os compósitos de nanofibras com os sais metálicos aumenta a detecção de H₂S em até quatro ordens de magnitude. Relataram que os sulfetos metálicos formados que tinham os menores valores de K_{ps} maior era a resistência elétrica, ou seja, Cu > Cd > Zn (VIRJI, FOWLER, *et al.*, 2005).

2.2.5 Sensores baseados redes metalorgânicas

No caso dos sensores baseados em redes metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks* – MOFs) para a detecção de H₂S são acopladas, majoritariamente, por técnicas como a cataluminescência, capacitância e principalmente luminescência, que apesar de eficientes, necessitam de equipamentos com alto custo para a quantificação do nível de H₂S (VIKRANT, KUMAR, *et al.*, 2018). Uma alternativa viável de baixo custo para o sensoriamento de H₂S são as técnicas de respostas colorimétricas e fototérmicas. As técnicas colorimétricas são promissoras na detecção de H₂S, por proporcionarem identificação visual da presença do analito, alta portabilidade, precisão e sensibilidade (CHEN, ZHAO, *et al.*, 2015). No tratamento das amostras, podem ser empregadas técnicas tradicionais, como a reflectância. Entretanto, a técnica de reflectância é pouco aplicada na análise quantitativa devido à dificuldade na obtenção de amostras homogêneas (MATIAS, VILA, *et al.*, 2003).

2.3 REDES METALORGÂNICAS

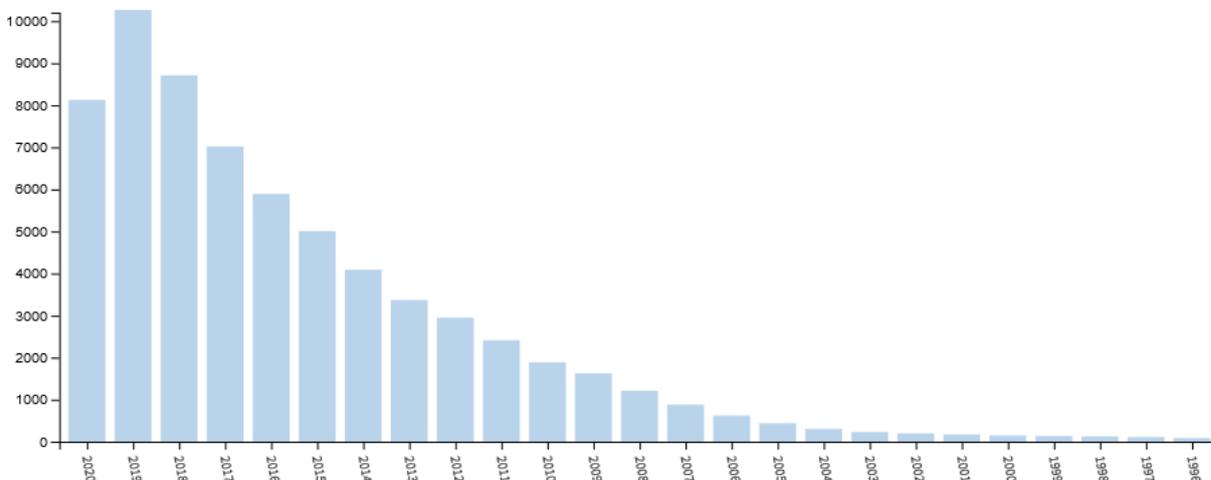
As MOFs são importantes ferramentas analíticas na detecção de espécies químicas, como o H_2S . As MOFs são sólidos híbridos cristalinos, constituídas por íons metálicos fortemente coordenados a monômeros orgânicos (ligantes) que através de uma polimerização coordenada produz redes unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais (Figura 1) (YAGHI, LI, 1995).



Fonte: O autor (2020)

Em 1995 Yang e colaboradores, relataram pela primeira vez as MOFs evidenciando a viabilidade na formação de estruturas com suas propriedades bem definidas, como seu crescimento geométrico e as interações específicas entre o íon metálico e os ligantes orgânicos. A partir desse trabalho inúmeros grupos de pesquisa colaboraram para o desenvolvimento de estudos e abordagens sobre estruturas, propriedades e aplicações das MOFs. Pesquisas envolvendo MOFs vem crescendo muito nos últimos anos. Milhares de publicações anuais vêm sendo registradas nos meios acadêmicos conforme evidencia a Figura 2. A enorme diversidade estrutural de MOFs reportadas reflete a alta intensidade de pesquisas neste campo (YAGHI, LI, 1995).

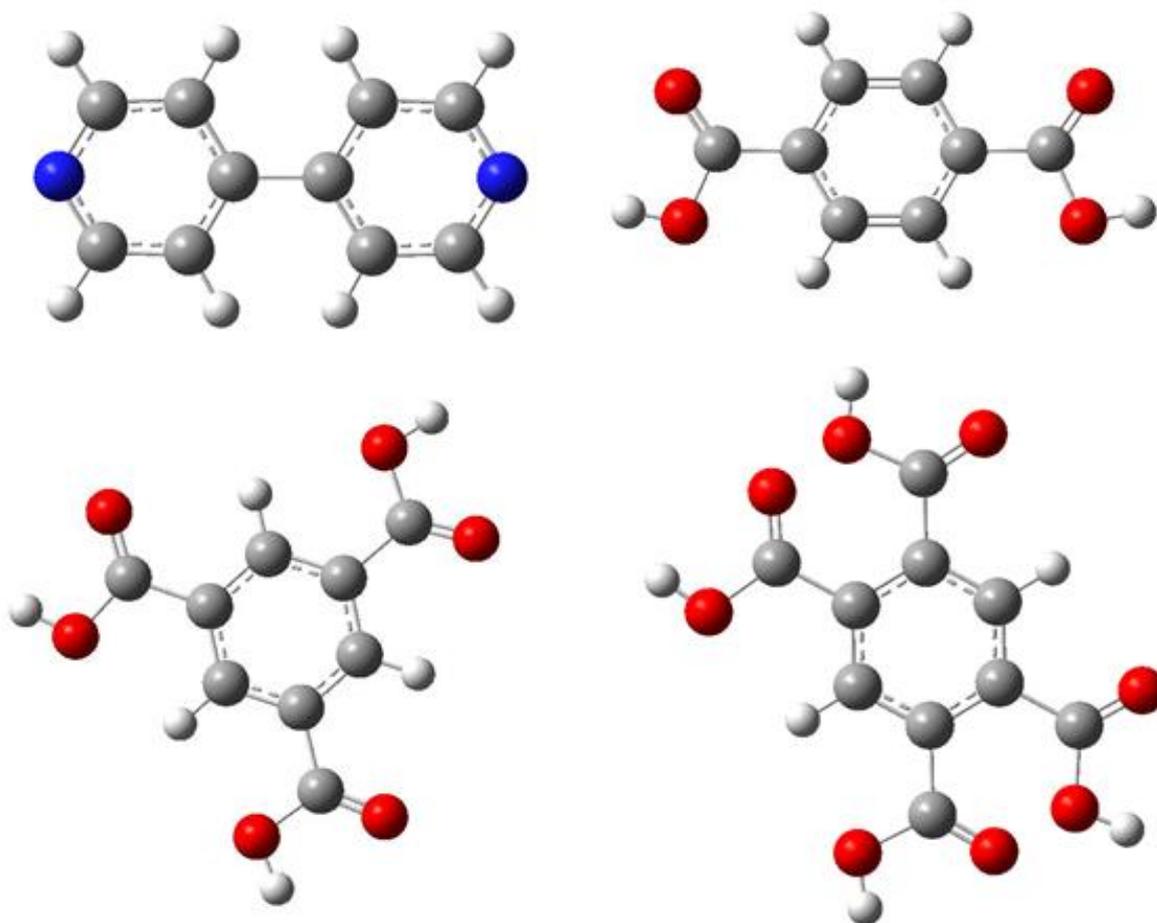
Figura 2 - Contagem dos artigos publicados nos últimos 25 anos com tópicos relacionados a “*Metal Organic Frameworks*”.



Fonte: *Web of science* (2020)

A automontagem de estruturas supramoleculares a partir de íons metálicos com ligantes orgânicos cujos grupos funcionais são nitrogenados, como a 4,4'-bipiridina (Bipy) (Figura 3A), fornece estruturas mais flexíveis e que em alguns casos acabam entrando em colapso, o que torna as MOFs menos estáveis. Já os ácidos benzeno-1,4-dicarboxílico (H₂BDC, Figura 3B), benzeno-1,3,5-tricarboxílico (H₃BTC, Figura 3C) e benzeno 1,2,4,5-tetracarboxílico (H₄BTC, Figura 3D), possuem ácidos carboxílicos como grupos funcionais, que coordenam de forma bidentada. Essa forma de coordenação permite a formação de estruturas mais rígidas, devido ao efeito quelato e também pela capacidade de formar grupos polinucleares inorgânicos entre o metal e o carboxilato (M-O-C). Esses grupos são conhecidos como unidades de construção secundárias (*Secondary Building Units* - SBUs), tornando as MOFs mecanicamente estáveis, evidenciando a viabilidade da formação de arquiteturas moleculares específicas preservando aspectos geométricos e direcionais dos centros metálicos e ligantes orgânicos presentes nas mesmas. Devido à grande variedade na geometria das SBUs, as MOFs podem ser construídas com a topologia desejada, o que leva a diversas aplicações, como o armazenamento de gases, transporte de fármacos, sensores analíticos, entre outras funcionalidades (CHAE, SIBERIO-PÉREZ, *et al.*, 2004, EDDAOUDI, LI, *et al.*, 2000, MOHAMED EDDAOUDI DAVID B. MOLER, YAGHI, 2001, SHAH, NAJAM, *et al.*, 2020).

Figura 3 - Estrutura dos ligantes orgânicos Bipy (A), H₂BDC (B), H₃BTC (C) e H₄BTC (D).



Fonte: Estruturas construídas através do software *GaussView 6* (2020).

2.3.1 Metodologias de síntese para MOFs

As MOFs podem ser produzidas através de variadas metodologias, como a solvotermal, assistida por micro-ondas, mecanoquímica, sonoquímica e eletroquímica. Para efeito de comparação das metodologias sintéticas, os parâmetros experimentais para a produção de MOFs de Cu-BTC estão ilustrados na Tabela 2.

A metodologia solvotermal possui como característica um longo tempo reacional, temperaturas acima do ponto de ebulição do solvente utilizado, e o sistema sob alta pressão. O longo tempo reacional está ligado ao número de mols do ligante orgânico utilizado (Tabela 2, entrada 1) (SCHLICHTE, KRATZKE, *et al.*, 2004). A metodologia assistida por micro-ondas apresenta altos rendimentos em pouco tempo reacional. Entretanto, a metodologia necessita de solventes orgânicos para a redução do ligante, utilização de sais como fonte de íons metálicos e de temperaturas altas que não favorecem o controle do crescimento dos cristais. Quando comparadas as

metodologias solvotermal e a assistida por micro-ondas, é possível observar uma grande redução do tempo reacional na síntese utilizando número de mols similar através de temperaturas mais brandas (Tabela 2, entradas 1 e 2) (BLANITA, BORODI, *et al.*, 2016).

A metodologia mecanoquímica não envolve o uso de solventes para a reação e utilizam-se reagentes sólidos. É um método simples, rápido e ambientalmente correto. Quando comparada com as metodologias já citadas, a mecanoquímica apresenta melhores resultados: (1) por não utilizar solventes, (2) mesmo tempo reacional que a metodologia assistida por micro-ondas, (3) e com temperatura ambiente (Tabela 2 entradas 1, 2 e 3) (KLIMAKOW, KLOBES, *et al.*, 2010). A metodologia sonoquímica obtém MOFs com baixos tempos reacionais, aquecimento extremamente altos e as condições extremas podem promover reações químicas pela formação imediata de um excesso de núcleos de cristalização, produzindo finos cristais. Porém, a metodologia necessita da utilização de sais como fonte de íons metálicos e de altas temperaturas. Apesar do baixo tempo reacional (30 min), a metodologia sonoquímica não apresenta destaque diante das outras metodologias já citadas, pois assim como a solvotermal apresenta temperaturas elevadas. Também emprega solventes considerados tóxicos, como o dimetilformamida (DMF), para a redução do ligante (Tabela 2, entradas 1 e 4) (ARMSTRONG, SENTHILNATHAN, *et al.*, 2017).

Tabela 2 - Produção de MOFs de Cu-BTC em diferentes metodologias sintéticas.

Entrada	Metodologia	Fonte Metálica	Solvente	Tempo (min)	n (mmol)	T (°C)	Ref.
1	Solvotermal	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	EtOH:H ₂ O	720	2,0	120	[1]
2	Micro-ondas	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	EtOH:H ₂ O:DMF	10	1,8	70	[2]
3	Mecanoquímica	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	-	10	1,9	25	[3]
4	Sonoquímica	Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	DMF:H ₂ O	30	1,4	100	[4]
5	Eletroquímica	Cu ⁰	EtOH	120	2,4	25	[5]

[1]: (SCHLICHTE, KRATZKE, *et al.*, 2004); [2]: (BLANITA, BORODI, *et al.*, 2016); [3]: (KLIMAKOW, KLOBES, *et al.*, 2010); [4]: (ARMSTRONG, SENTHILNATHAN, *et al.*, 2017); [5]: (HARTMANN, KUNZ, *et al.*, 2008).

A metodologia eletroquímica de dissolução anódica, relatada pela primeira vez por Mueller e colaboradores, consiste na geração de íons cobre (Cu²⁺) através da redução de um eletrodo de sacrifício na solução eletrolítica contendo o ligante orgânico. A metodologia eletroquímica pode ocorrer através da aplicação de corrente

ou potencial constante, onde os íons metálicos gerados reagem imediatamente com os ligantes orgânicos já desprotonados para a formação das MOFs próximas a superfície do eletrodo (MUELLER, SCHUBERT, *et al.*, 2006). A metodologia eletroquímica é pouco explorada e fornece grandes vantagens quando comparadas às demais, como a seletividade, baixo custo, segurança operacional, baixo tempo reacional e fácil automação. Quando comparada com as outras metodologias, a eletroquímica tem uma grande vantagem, que é a injeção controlada dos íons metálicos no sistema reacional mediante a oxidação eletroquímica de um anodo de sacrifício, onde os íons formados reagem imediatamente com o ligante orgânico, tendo um maior controle no crescimento dos cristais. Assim como a mecanoquímica, a metodologia eletroquímica apresenta condições brandas de síntese, não havendo necessidade de aquecimento durante a reação (Tabela 3) (FRONTANA-URIBE, LITTLE, *et al.*, 2010, HARTMANN, KUNZ, *et al.*, 2008).

A cinética da polimerização ocorre de maneira controlada sem a necessidade de sais, tratamentos térmicos, atmosfera controlada ou altas pressões, otimizando a cristalinidade das MOFs obtidas. O processo apresenta baixo custo e grande aplicabilidade para a produção em escala industrial (DEY, KUNDU, *et al.*, 2014). Exemplos dos metais já explorados na produção de MOFs através da metodologia eletroquímica de dissolução anódica, assim como parâmetros sintéticos utilizados (eletrodos, solventes e o tempo reacional) estão ilustrados na tabela 2. MOFs de Fe, Tb, Gd, Ni, Cu, Mg e Zn foram produzidas via eletroquímica, através de baixos tempos reacionais (15 – 150 min) e utilizando de eletrodos das mais diferentes morfologias, como placas, folhas, pastilhas e espumas (Tabela 3). Diante das vantagens apresentadas pela metodologia eletroquímica e tendo em vista a grande variedade de metais disponíveis, pode-se afirmar que a síntese por dissolução anódica ainda é muito pouco explorada.

Tabela 3 - Diferentes metais explorados na metodologia eletroquímica de dissolução anódica na produção de MOFs.

Entrada	MOF	Eletrodo	Solvente	Tempo (min)	Ref.
1	Fe-BTC	Placas	EtOH:H ₂ O	45 min	[1]
2	Tb-BTC	Folhas	EtOH:H ₂ O	15 min	[2]
3	Gd-BTC	Folhas	EtOH:H ₂ O	15 min	[3]
4	Ni-BTC	Espuma	EtOH:H ₂ O	60 min	[4]
5	Cu-BTC	Placas	MeOH	150 min	[5]
6	Mg-BTC	Placas	EtOH:H ₂ O	90 min	[6]
7	Zn-BDC	Pastilha	DMF	30 min	[7]

[1](CAMPAGNOL, VAN ASSCHE, *et al.*, 2013); [2](CAMPAGNOL, SOUZA, *et al.*, 2014); [3](CAMPAGNOL, SOUZA, *et al.*, 2014); [4](JABARIAN, GHAFARINEJAD, 2019); [5](MUELLER, SCHUBERT, *et al.*, 2006); [6](WAHYU LESTARI, SHAHAB, *et al.*, 2019); [7] (YANG, SONG, *et al.*, 2014)

2.4 CHUMBO

O chumbo é um metal, de coloração cinza-azulada, pertencente ao grupo 14 da tabela periódica, com ponto de ebulição de 1749 °C e densidade de 11,34 g cm⁻³, quando comparado com a água, possui densidade e ponto de ebulição extremamente elevadas. O seu ponto de fusão de 327,5 °C favorece a utilização do metal para formação de peças em temperaturas mais brandas quando comparado aos metais de transição. Além disso, o chumbo quando em contato com o ar, se oxida formando o óxido de chumbo, o qual forma uma camada na superfície do metal protegendo o metal de oxidações posteriores. Devido a essa alta resistência à corrosão, o chumbo é um dos materiais mais utilizados na construção civil (BOLDYREV, 2018).

O chumbo normalmente é encontrado na crosta terrestre, devido aos minerais de chumbo serem relativamente leves quando comparados com outros minerais. O principal mineral portador de chumbo é a galena (PbS), são encontrados na companhia de minerais de quartzo (SiO₂), esfalerita (ZnS) e a fluorita (CaF₂) (DAVIDSON, RYMAN, *et al.*, 2014).

Devido a sua densidade de 11,34 g cm⁻³, seu ponto de fusão de 327,5 °C e sua ductilidade, materiais de chumbo têm grande valor econômico, eles são utilizados como munições de armamento (HOLLERMAN, FACKLER, *et al.*, 1990), cintos de peso de mergulho autônomo, para neutralizar a flutuabilidade do mergulhador (BOLDYREV, 2018), como suporte de sustentação para base de edificações, como no caso da base da Torre Inclinada de Pisa (CROCI, 2000), bainha de revestimentos

de cabos subaquáticos (BRINSER, 1976), como material de proteção contra radiação, estabelecido na ciência nuclear e em salas de raios-X, (HAYRE, BLACKMAN, *et al.*, 2018) e em baterias de chumbo ácido (LIU, Kang, TAN, *et al.*, 2020).

2.4.1 Baterias de chumbo ácido

As baterias de chumbo ácido são uma importante fonte energética para veículos automotores, sistemas energéticos de backup armazenados em baterias e em aplicações industriais (LIU, Jun, ZHANG, *et al.*, 2013) (*Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1–9.). Apesar das baterias de chumbo ácido serem classificadas como um sistema seguro e de baixo custo de aquisição, quando comparado com outros sistemas (Li-ion, Na-S-based and redox flow batteries) possuem baixo ciclo de vida (LIU, Jun, ZHANG, *et al.*, 2013), sendo milhões de baterias de chumbo ácido gastas e substituídas anualmente. É estimado que cerca de 95% das baterias utilizadas são recicladas, devido ao valor agregado ao metal e ao potencial tóxico da bateria em seu pós uso (SULLIVAN, GAINES, 2012). O descarte inapropriado e a reciclagem sem as devidas precauções causam um grande impacto ao meio ambiente (LIU, Kang, TAN, *et al.*, 2020). Em plantas de reciclagem de baterias que não possuem proteção contra a emissão aérea de óxidos de chumbo, ocorre a contaminação de solo e poeira, causando sérios problemas à saúde humana (DE FREITAS, DE CAPITANI, *et al.*, 2007, GOTTFELD, WERE, *et al.*, 2018).

As baterias de chumbo após o desgaste são constituídas majoritariamente de grades e eletrodos esponjosos de chumbo (Pb), uma pasta de chumbo contendo óxidos e eletrólito (PbO, PbO₂ e PbSO₄) e polipropileno (PP) da embalagem da bateria (SULLIVAN, GAINES, 2012). A pasta da bateria requer processos altamente energéticos e de alto custo em seu processo de reciclagem, enquanto os eletrodos de chumbo possuem composição estável e facilmente fundidos a baixas temperaturas (RADA, S., CUIBUS, *et al.*, 2018). A pasta de chumbo é descrita como o produto de maior valor das baterias de chumbo ácido gastas (LIU, Kang, TAN, *et al.*, 2020) e é amplamente estudada na produção de sais (LI, Cong, ZHU, *et al.*, 2020) e micro/nanomateriais (LIU, Kang, TAN, *et al.*, 2020). Já os eletrodos de chumbo, são investigados na melhoria de sua performance, através da dopagem com óxidos metálicos, como o MgO₂ ou V₂O₅ em altas temperaturas (RADA, M., POPA, *et al.*, 2019, RADA, S., CUIBUS, *et al.*, 2018).

2.5 SENSORIAMENTO DE H₂S UTILIZANDO MOFS

O sensoriamento de H₂S utilizando as MOFs é amplamente explorado por diversas técnicas tradicionais, como a cataluminescência, capacitância e principalmente luminescência, que apesar de eficientes, necessitam de técnicas experimentais específicas para a quantificação do nível de H₂S (VIKRANT, KUMAR, *et al.*, 2018). Uma alternativa viável de baixo custo para o sensoriamento de H₂S são as técnicas de respostas colorimétricas e fototérmicas. As técnicas colorimétricas são promissoras na detecção de H₂S, por proporcionarem identificação visual da presença do analito, alta portabilidade, precisão e sensibilidade (CHEN, ZHAO, *et al.*, 2015). O sensoriamento de H₂S podem ser empregadas ferramentas tradicionais, como a reflectância. Entretanto, a reflectância é pouco aplicada na análise quantitativa devido à dificuldade selecionar a área de análise no porta amostra, por se tratar de uma área pequena (MATIAS, VILA, *et al.*, 2003).

O sistema metalorgânico baseado em chumbo mais próximo das MOFs descritas nesse trabalho é baseado em nanotubos metalorgânicos de chumbo/ciclodextrina (CD-MONT-2), que utiliza do método fluorimétrico para a detecção do Na₂S em solução. Este sistema apresenta instrumentação mais sofisticada o que eleva o custo atrelado a análise (XIN, DAI, *et al.*, 2017, XIN, WANG, *et al.*, 2016). MOFs baseadas em Eu e Fe, mesmo trabalhando em faixas inferiores, apresentam limite de detecção próximo (Tabela 4, entrada 3) ao método colorimétrico desenvolvido neste trabalho (CAO, GUO, *et al.*, 2017, WANG, Zirui, WANG, *et al.*, 2019). Na mesma faixa de trabalho aplicada neste trabalho, MOFs de Zr e Ce (Tabela 4, entrada 5 - 7) apresentam limites de detecção próximo ou superior quando comparados aos métodos colorimétricos com a MOF de Pb-BTC (BURAGOHAIN, BISWAS, 2016, NAGARKAR, DESAI, *et al.*, 2015).

Tabela 4 - Comparação dos sensores de MOF de Pb-BTC para H₂S.

Entrada	Método	Sensor	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Faixa linear	Referência
1	Fluorescência	CD-MONT-2	0,058	0 - 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[1]
2	Fluorescência	CD-MONT-2	0,78	0 - 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[2]
3	Fluorescência	MIL-140	7,43	0 - 140 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[3]
4	Fluorescência	Fe ^{III} -MIL-88-NH ₂	10,0	0 - 110 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[4]
5	Fluorescência	Zr-UIO-66@NO ₂	188	0 - 4,0 mmol L ⁻¹	[5]
6	Fluorescência	Ce-UIO-66-N ₃	12,2	0 - 3,5 mmol L ⁻¹	[6]
7	Fluorescência	Ce-UIO-66-NO ₂	34,8	0 - 3,5 mmol L ⁻¹	[7]

[1] (XIN, WANG, et al., 2016); [2] (XIN, DAI, et al., 2017); [3] (WANG, Zirui, WANG, et al., 2019); [4] (CAO, GUO, et al., 2017); [5] (NAGARKAR, DESAI, et al., 2015); [6] (BURAGOHAIN, BISWAS, 2016); [7] (BURAGOHAIN, BISWAS, 2016)

Por outro lado, a utilização de imagens digitais tem se mostrado uma ferramenta promissora para a quantificação de analitos cuja concentração apresenta uma relação direta com a intensidade de cor na região do visível. Devido a possibilidade de selecionar uma área específica dos pixels da imagem registrada, esta ferramenta é interessante na análise de amostras heterogêneas. Além disso, o registro do sinal analítico pode ser obtido por instrumentos de baixo custo, como câmeras digitais ou smartphones, ampliando a capacidade de obtenção de respostas em tempo real e de análise em campo. A ferramenta também minimiza a demanda por equipamentos complexos ou operadores altamente qualificados para obtenção das respostas analíticas desejadas, reduzindo custos. A única menção a colorimetria no sensoriamento de H₂S utilizando MOFs foi publicado por Dalapati e colaboradores, onde MOFs de Zr são aplicadas como sensores através do aumento de intensidade de luminescência, mas a colorimetria não chega a ser explorada, fazendo dessa uma área praticamente inexplorada utilizando MOFs (DALAPATI, BALAJI, et al., 2017).

2.6 QUIMIOMETRIA NA ANÁLISE DE IMAGENS DIGITAIS

O termo quimiometria é utilizado quando aplicados métodos estatísticos ou matemáticos em dados de origem química. Ela tem como objetivo processar os dados de forma rápida e eficiente gerando reconhecimentos de padrão no sistema utilizado. Com o avanço da tecnologia, a quimiometria passou a ser usada para melhorar as formas dos estudos químicos, como por exemplo: o planejamento experimental,

processamento de sinais, reconhecimento de padrões e classificação, métodos de inteligência artificial, calibração multivariada, entre outros (HIBBERT, MINKKINEN, *et al.*, 2009). Os métodos de calibração multivariada ganham destaques, tendo em vista que quando há muitas variáveis no registro de uma medida química, é possível que essas apresentem alguma relação. Com isso, faz sentido tratar múltiplas medições simultaneamente em todo o processo de análise dos dados (ESCANDAR, DAMIANI, *et al.*, 2006).

Para resolver os problemas, como analisar dados espectrais, os métodos multivariados se destacam, pois os algoritmos estatísticos ou matemáticos possibilitam criar correlações entre as variáveis presentes no espectro, fazendo com que ocorra as transformações das variáveis reais em variáveis latentes. Essas variáveis latentes diminui a dimensionalidade dos dados, guardando apenas informações que consigam descrever melhor o modelo quimiométrico (SJÖSTRÖM, WOLD, *et al.*, 1983).

Os métodos multivariados são escolhidos de acordo com os objetivos de pesquisa, dentre os métodos ocorrem a regressão das variáveis temos a egressão por componentes principais (*Principal Component Regression – PCR*) e a regressão usando mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares – PLS*). Essas metodologias descartam as informações irrelevantes presente nos dados analisados, usando apenas os dados que apresentam correlações entre si. Dentre os diversos modelos quimiométricos de calibração utilizados, um dos principais é a PLS. A PLS é um método que consiste em uma análise multivariada que transforma as propriedades químicas de interesse (matriz Y) e os dados espectrais (matriz X) em um número reduzido de combinações lineares, onde dados com forte correlação, que possui a vantagem da modelagem indireta, ou seja, possibilita contornar as interferências de outros constituintes ao incluí-lo no conjunto de calibração (GELADI, KOWALSKI, 1986).

Os dados espectrais podem ser obtidos de diversas formas, como por exemplo, a partir de imagens digitais. O uso das imagens digitais tem eficácia comprovada em aplicações que antes eram restritas a equipamentos específicos, como colorímetros, espectrofotômetros e fluorímetros. Os recentes avanços no processamento de imagens por aplicativos moveis tornou-se possível por meio de ferramentas quimiométricas de imagens multivariadas, que são quadros constituídos por um

número determinado de pixels, e cada um contendo uma série de variáveis espectrais. Essas variáveis espectrais são subdivididas em três grupos com diferentes picos de sensibilidade situados em torno do vermelho (*red, R*), verde (*green, G*) e azul (*blue, B*). Após a aquisição do espectro, várias técnicas de processamento podem ser aplicadas para o modelo quimiométrico de regressão (ANTONELLI, COCCHI, *et al.*, 2004).

2.7 FOTOTERMIA NA QUÍMICA ANALÍTICA

A interação do íon metálico com o H₂S pode produzir semicondutores de banda estreita, que absorvam radiação na região do infravermelho. Com isso, é possível converter a energia absorvida na região do visível e do infravermelho próximo em calor. Essa propriedade tem sido amplamente utilizada na terapia fototérmica do câncer, através de nanocristais de semicondutores (WANG, Zhaohui, MA, *et al.*, 2018). Essa propriedade também vem sendo estudada através da diferença de calor gerado devido à variação de concentração do analito, dando origem a sensores fototérmicos. Estes sensores requerem também aparato de baixo custo, como uma fonte de excitação no infravermelho e uma câmera que detecte o calor gerado. O baixo custo e sua fácil execução torna a técnica uma das ferramentas analíticas mais promissoras para o sensoriamento utilizando materiais fototérmicos (HE, HAI, *et al.*, 2019).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Reaproveitar eletrodos de chumbo provenientes de baterias de chumbo ácido para a obtenção de MOFs via eletroquímica. As MOFs obtidas serão aplicadas no desenvolvimento de um sensor colorimétrico para H₂S.

3.2 OBEJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar MOFs de chumbo a partir da barra pura e da placa de eletrodos de chumbo provenientes de baterias de chumbo ácido via eletroquímica;
- Utilizar o BTC como ligante orgânico na síntese das MOFs;
- Caracterizar estruturalmente as MOFs sintetizadas através das análises de Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (*thermogravimetric analysis, TGA*), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier transform infrared, FTIR*);
- Desenvolver um sensor para o H₂S baseado nas MOFs de Pb-BTC;
- Estudar o mecanismo de interação entre a MOF e o H₂S;
- Registrar os perfis analíticos gerados pela interação H₂S/MOF: refletância, imagens digitais e respostas fototérmicas;
- Avaliar a correlação entre os espectros de refletância e a concentração de analitos presentes nas amostras;
- Avaliar a correlação entre a resposta fototérmica e a concentração de analitos presentes nas amostras;
- Avaliar a correlação entre as imagens digitais e a concentração de analitos presentes nas amostras empregando a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS);

4 METODOLOGIA

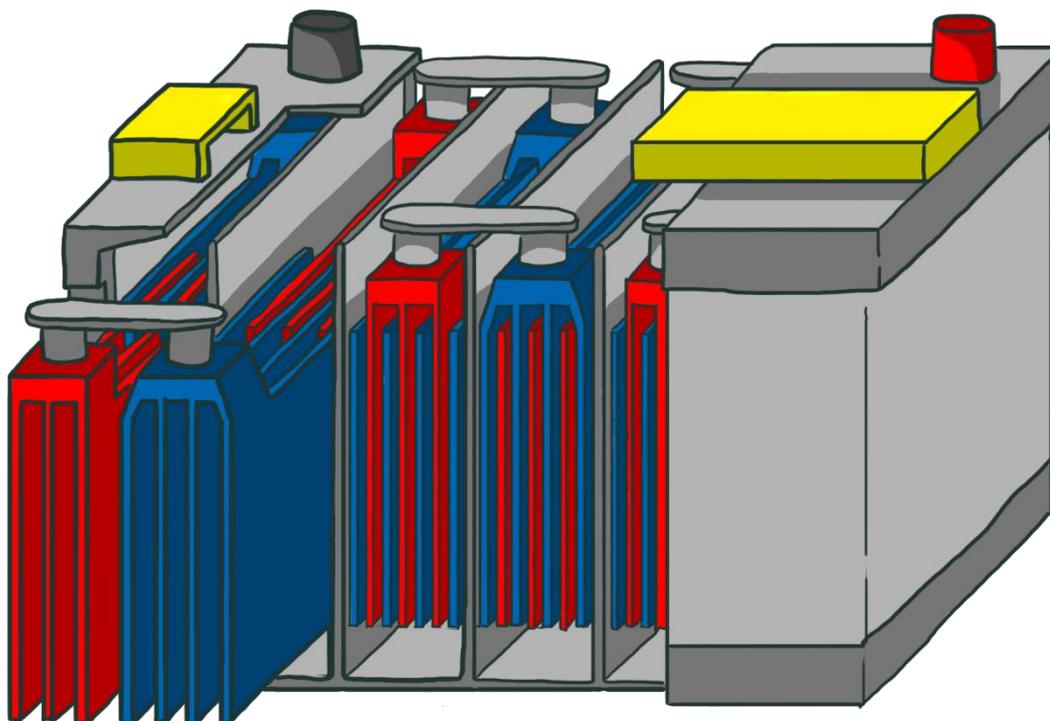
4.1 REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas utilizando solventes de alta pureza (destilados) e água deionizada de sistema Milli-Q Millipore® (EUA). Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (H_3BTC , 95%), nitrato de potássio (KNO_3 , $\geq 99,9\%$) e sulfeto de sódio nonahidratado ($Na_2S \cdot 9H_2O$, $\geq 99,0\%$) foram comprados da Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil. Álcool metílico, acetona e etanol foram adquiridos na Dinâmica, Brasil. As barras de chumbo, cádmio, níquel, cobalto e ferro foram obtidas através da Good fellow.

4.2 ELETROSSÍNTESE DAS MOFs de Pb-BTC

Para a produção das MOFs de chumbo, foram utilizados eletrodos de chumbo provenientes de baterias de chumbo ácido. Os eletrodos foram extraídos após abertura das baterias (Figura. 4), lavados com etanol e acetona em triplicata antes de seu uso nas eletrólises.

Figura 4 - Ilustração da bateria de chumbo ácida automotiva, os eletrodos de chumbo estão esquematizados em vermelho e azul.

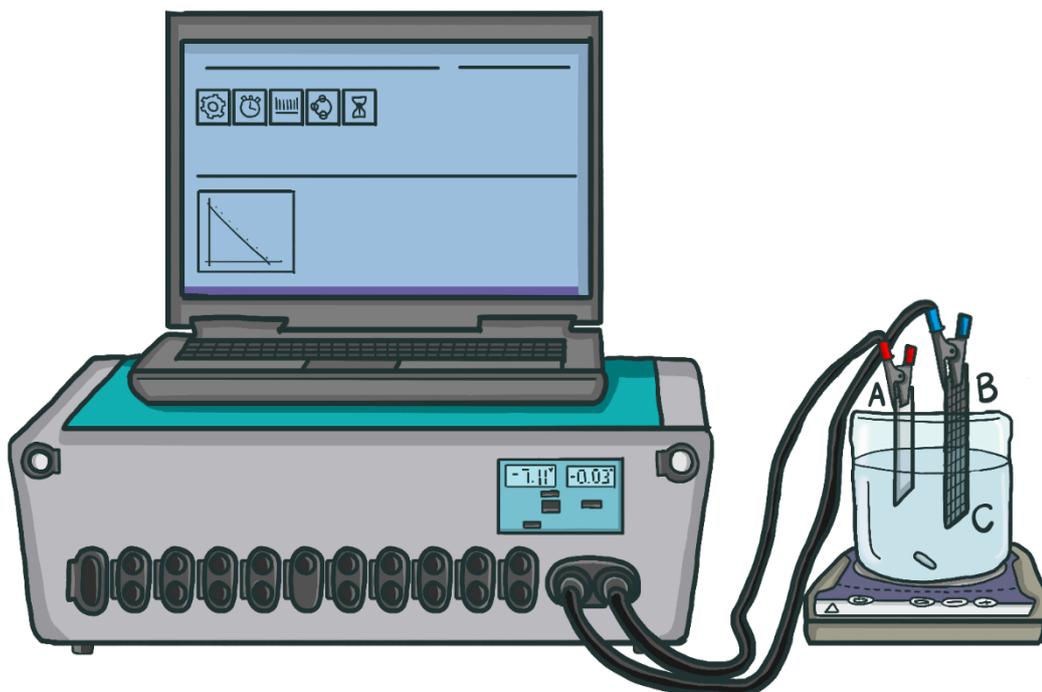


Fonte: O autor (2020)

A eletrólise foi realizada sob corrente constante numa célula eletroquímica de dois eletrodos (Figura 5), onde como eletrodo de trabalho foi utilizado o eletrodo de chumbo proveniente da bateria de chumbo-ácido gasta e como contra-eletrodo uma chapa de platina. O H₃BTC foi utilizado como ligante orgânico na síntese do Pb-BTC_(bat). A solução eletrolítica consistia em 50 mL de uma solução MeOH/H₂O (4:1), contendo o H₃BTC em concentração 0,02 mol·L⁻¹ e o KNO₃ como eletrólito de suporte em concentração 0,1 mol L⁻¹, previamente agitados por 15 minutos para total solubilização do H₃BTC. Uma fonte de potencial foi utilizada para a aplicação da corrente constante de 30 mA durante um período de 3 horas. Ao fim da eletrólise, é formado um precipitado branco em solução, referente ao Pb-BTC_(bat). A MOF de Pb-BTC_(bat) foi filtrada sob vácuo e lavada com água ultrapura e etanol, respectivamente. Posteriormente, a MOF de Pb-BTC_(bat) foi tratada termicamente, através de secagem durante 12 horas sob temperatura constante de 130 °C e ativada sob aquecimento de 170 °C por 2 horas.

O mesmo procedimento foi realizado utilizando uma barra de chumbo pura (Goodfellow, 99,9% de pureza) para verificar se as propriedades estruturais da MOF obtida eram dependentes da fonte de Pb utilizada na dissolução anódica.

Figura 5 - Configuração eletroquímica utilizada para a produção das MOFs. A configuração da célula consiste em um (A) eletrodo de platina e um (B) eletrodo de trabalho imersos em uma (C) solução de MeOH/H₂O com o H₃BTC, utilizando o sal KNO₃ como eletrólito.



Fonte: O autor (2020)

4.3 INTERAÇÃO DO H₂S COM AS MOFs

Um total de 100 mg de da MOF de Pb-BTC_(bat) foi adicionada em 4 tubos de ensaio. Em seguida, foram adicionados 2 mL de sulfeto de sódio (Na₂S) em concentrações de 0,5, 2,0, 3,5 e 5,0 mmol L⁻¹ em cada tubo sob agitação constante durante cinco minutos. Em seguida, o sobrenadante foi descartado e o precipitado foi tratado termicamente numa temperatura de 100°C para secagem. O material foi armazenado a temperatura ambiente na ausência de luz para as caracterizações ópticas, estruturais e aplicações analíticas.

4.4 ANALISE QUIMIOMÉTRICA

4.4.1 PhotoMetrix PRO

Todas as imagens foram obtidas com o aplicativo PhotoMetrix PRO usando a câmera do smartphone Xiaomi Mi A2 (abertura de f/1.8, distância focal 20 cm, 4000 × 3000 pixels, 12.0 MB), e convertidas nos histogramas RGB diretamente pelo aplicativo

PhotoMetrix PRO. Foi fixada uma área de 8×8 pixels com o foco central na amostra para aumentar a homogeneidade da imagem capturada. A imagem capturada decomposta em 768 canais (256 para cada cor RGB) para cada amostra. As 5 amostras de diferentes concentrações (0,0, 0,5, 2,0, 3,5 e 5,0 mmol L⁻¹ de Na₂S), foram fotografadas em 5 repetições para a construção do modelo PLS (HELPER, MAGNUS, *et al.*, 2017).

4.4.2 MATLAB

As imagens digitais foram obtidas usando a câmera do smartphone Xiaomi Mi A2 (abertura de f/1.8, distância focal de 20 cm, 4000 × 3000 pixels, 12,0 MB) no formato “jpg”. A conversão das imagens nos histogramas RGB e escala de cinza (*grayscale*, GS) foi realizado no MATLAB. Primeiramente, foi fixada uma área de 100 × 100 pixels com o foco central na amostra para aumentar a homogeneidade da imagem capturada. A imagem capturada decomposta em 1024 canais (256 para cada cor RGB e GS) para cada amostra. As 5 amostras de concentrações diferentes foram fotografadas em 5 repetições totalizando uma matriz X [25, 1024]. Uma matriz Y [25, 1] foi criada com os valores de concentrações preditas. A matriz X foi pré-processada utilizando uma extensão de alinhamento unidimensional, e com os dados centrados na média. Após o pré-processamento, o histograma foi utilizado para construção do modelo PLS com validação cruzada dos dados através de uma extensão acoplada ao MATLAB (ARAÚJO, PINTO, *et al.*, 2017, STONE M., 1974).

4.5 SENSORIAMENTO FOTOTERMAL DO H₂S UTILIZANDO AS MOFs

Uma câmera infravermelha FLIR E5 foi utilizada para medir os dados do efeito fototérmico. Para isso, 100 mg de MOF com Na₂S (utilizado como fonte de H₂S) em diferentes concentrações (0, 0,5, 2,0, 3,5 e 5,0 mmol L⁻¹ de Na₂S) foram colocados em uma placa de toque em porcelana e, em seguida, irradiados com lasers no infravermelho próximo ($\lambda_{exc} = 785$ nm) por 10 min, e a densidade de potência variando entre 400 mW.cm⁻² e 800 mW.cm⁻², com taxa crescente de 50 mW. A temperatura foi registrada em intervalos de 10 s usando a câmera infravermelha FLIR E5.

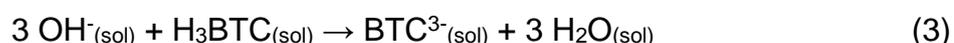
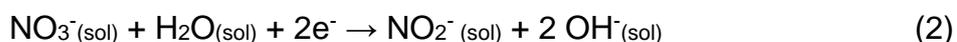
4.6 CARACTERIZAÇÕES GERAIS

Os padrões de difração de raios X do pó (PDRX) foram obtidos em um difratômetro de raios X Bruker modelo D8 Advance com uma radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e com a faixa 2θ de 5 a 70° (etapa de $0,02^\circ$). O espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi registrado no espectrômetro Perkin Eimer modelo Spectrum 400 usando pastilhas de KBr na faixa de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros de refletância difusa (DRIFTS) das amostras foram realizados em um espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis modelo UV-2600 equipado com uma esfera de integração. A faixa espectral foi de 200 a 1400 nm, com resolução de 1 nm. A morfologia foi investigada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo MIRA3 LMH Schottky FE-SEM (Tescan), utilizando potencial de aceleração de 30 kV sob diferentes ampliações para caracterização de superfícies poliméricas. As curvas termogravimétricas foram obtidas no TGA-50H (Shimadzu, Japão) sob N_2 atm ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, em cápsulas de platina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ELETROSSÍNTESE DAS MOFs DE Pb-BTC

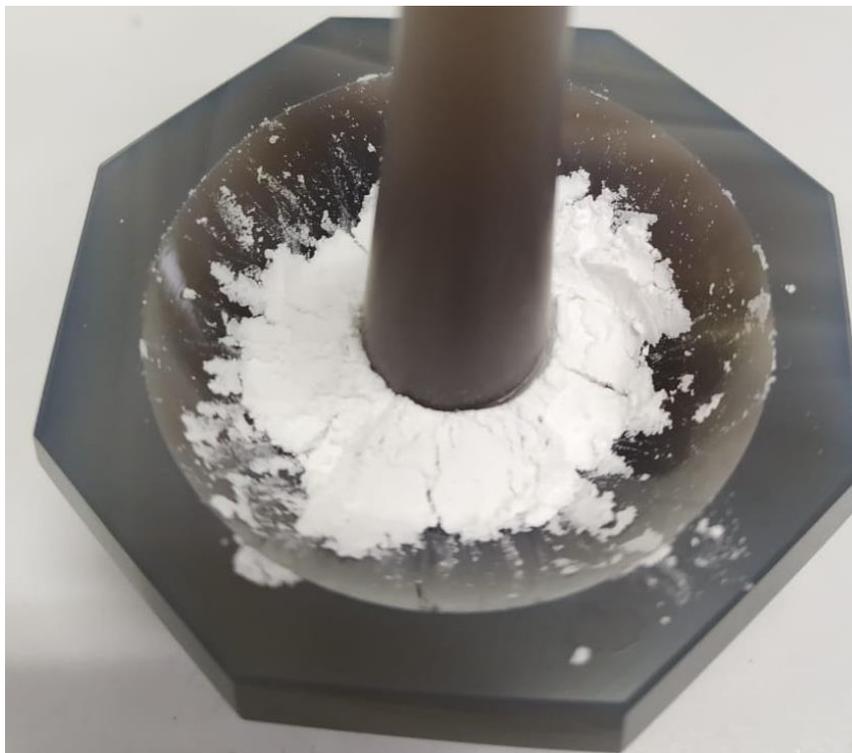
A metodologia eletroquímica mostra vantagens na produção de redes metalorgânicas devido ao controle do estado de oxidação dos íons produzidos através do potencial aplicado. Para as MOFs de Pb-BTC de bateria (Pb-BTC_(bat)) e da barra pura (Pb-BTC_(pura)), os íons metálicos foram disponibilizados *in situ* através da dissolução anódica do eletrodo de chumbo obtido através das baterias de chumbo ácida, gerando o mínimo de resíduos e garantindo a interação imediata com os ligantes (H₃BTC) presentes em solução (AL-KUTUBI, GASCON, *et al.*, 2015). O nitrato de potássio (KNO₃), eletrólito utilizado para a produção das MOFs de Pb-BTC, influencia na formação dos produtos por controlar a condutividade/mobilidade iônica do meio e atuar em um sistema de desprotonação redutiva. Ao início da dissolução anódica para a formação do Pb²⁺ (Eq. 1), o processo de redução do NO₃⁻ leva a formação do NO₂⁻ e ânions OH⁻ (Eq. 2). Os ânions OH⁻ são acumulados ao redor do eletrodo e formam um gradiente de concentração e de pH (LI, Minyuan, DINCĂ, 2011, VAN ASSCHE, DESMET, *et al.*, 2012). Em sequência, os grupos OH⁻ desprotonam os grupos ácidos do BTC (Eq. 3), levando a formação *in situ* das MOFs de Pb-BTC. O processo eletroquímico controlado pela carga sob corrente constante também se destaca pelo tempo utilizado durante a etapa da síntese, que é muito inferior (3 horas) quando comparado a métodos solvotermiais de síntese (3 dias). (ZHANG, LI, *et al.*, 2009)



Após o processo sintético, o material foi filtrado para a separação de fases e lavado com H₂O para a remoção de íons do eletrólito, e em seguida lavado com etanol para a remoção dos ligantes não coordenados ao Pb²⁺. Posteriormente, o material foi submetido a um tratamento térmico, por 12 horas na estufa e a 130 °C para secagem, e por 2 horas em um forno horizontal sob vácuo a 170 °C para a remoção das águas de coordenação. O produto reacional obtido apresenta-se como um sólido branco, como ilustrado na figura 6. Além de não existir na literatura nenhuma síntese de MOFs

de chumbo por dissolução anódica do eletrodo, a metodologia também promove a reciclagem de eletrodos provenientes de baterias para a obtenção dos precursores metálicos da síntese.

Figura 6 - Amostra de Pb-BTC_(bat) por via eletroquímica.



Fonte: O autor (2020)

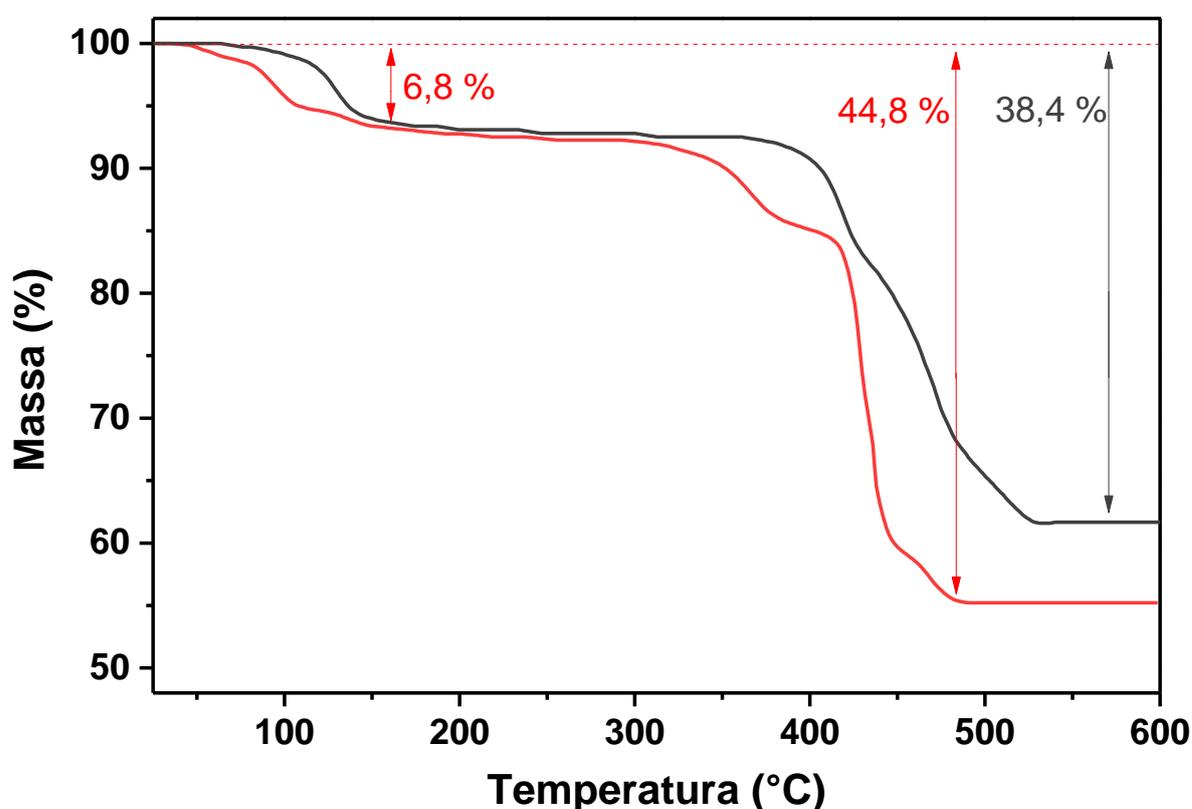
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MOFs

5.2.1 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) (Figura 7) foram obtidas a partir de cerca de 4 mg de massa das MOFs da Pb-BTC, com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica das MOFs de Pb-BTC. Tanto para a Pb-BTC_(bat) como a Pb-BTC_(pura) a primeira perda de massa ocorre entre 25 e 160°C (6,8%), decorrente da perda de gases adsorvidos e moléculas de água não-coordenadas. A degradação do BTC ocorre em três etapas: perda de água coordenada entre 290 °C e 450 °C para a Pb-BTC_(bat) (38,0%) e entre 370 °C e 450 °C para a Pb-BTC_(pura), seguida da formação do intermediário PbCO₃.2PbO e por fim a saída das moléculas de CO₂ (AL-NUBI, HAMISU, *et al.*, 2019, HU, LIN, *et al.*, 2017, SAJADI, ALAMOLHODA, 2006). A total decomposição térmica da Pb-BTC leva à formação de PbO (44,8 e 38,4% de perda total de massa para as MOFs de Pb-BTC_(bat) e Pb-BTC_(pura), respectivamente). É

possível observar que para a $\text{Pb-BTC}_{(\text{pura})}$ o decaimento relacionado as águas de coordenação só acontece próximo aos 400 °C, o que pode indicar a ausência de água coordenada ao material. Esse resultado corrobora com a decomposição final do material, pois diferente da $\text{Pb-BTC}_{(\text{bat})}$ a massa final contém cerca de 61,6% da massa inicial. Como a $\text{Pb-BTC}_{(\text{pura})}$ não apresenta água de coordenação e a massa inicial para as duas MOFs foram a mesma, a massa final de PbO é relativamente maior para a $\text{Pb-BTC}_{(\text{pura})}$. Mas as MOFs apresentam grandes semelhanças em seus termogramas de decomposição.

Figura 7 - Termograma das MOFs de $\text{Pb-BTC}_{(\text{bat})}$ (—) e $\text{Pb-BTC}_{(\text{pura})}$ (—).

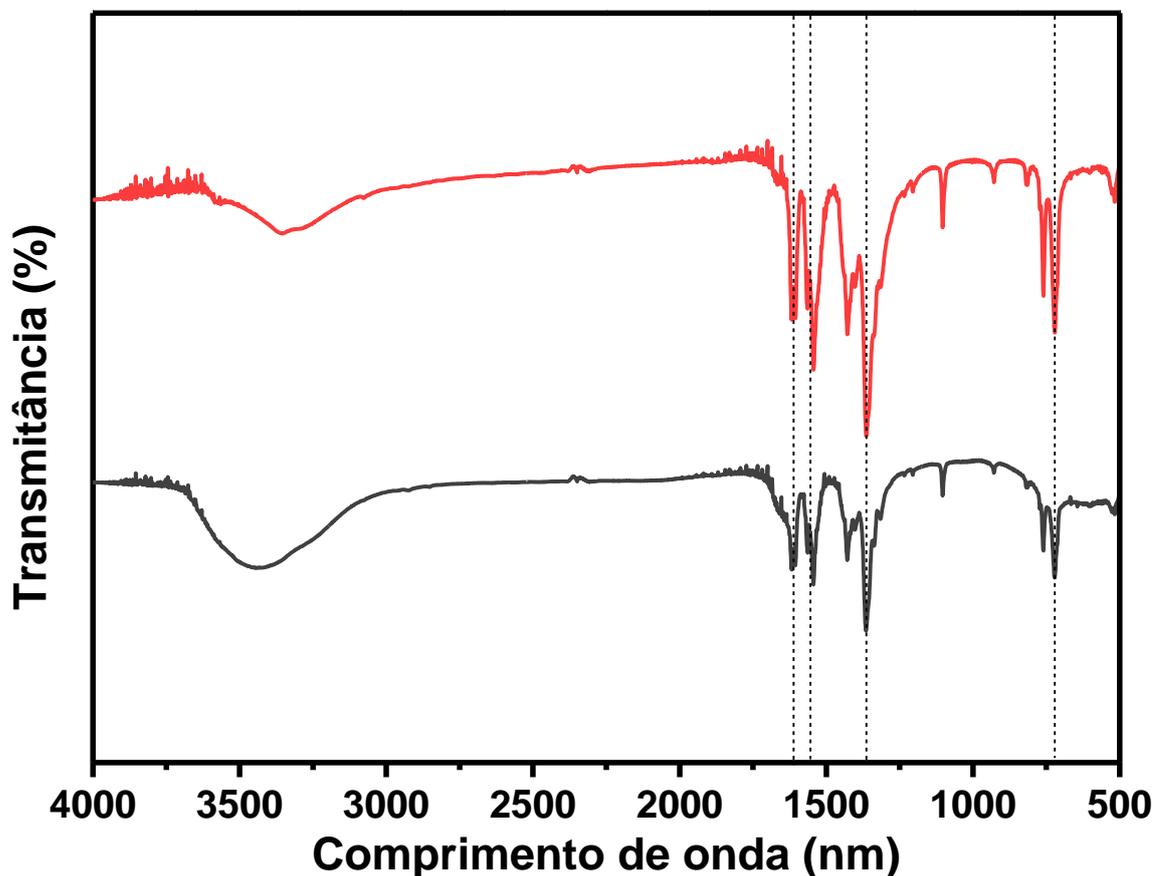


Fonte: O autor (2020)

5.2.2 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das MOFs de $\text{Pb-BTC}_{(\text{bat})}$ e $\text{Pb-BTC}_{(\text{pura})}$ (Figura 8) apresentam um padrão de acordo com os relatados na literatura (ZHANG, LI, *et al.*, 2009), e com os picos relativamente semelhantes entre si, o que indica uma grande similaridade estrutural independente da fonte de chumbo aplicada para a metodologia eletroquímica de síntese da MOF.

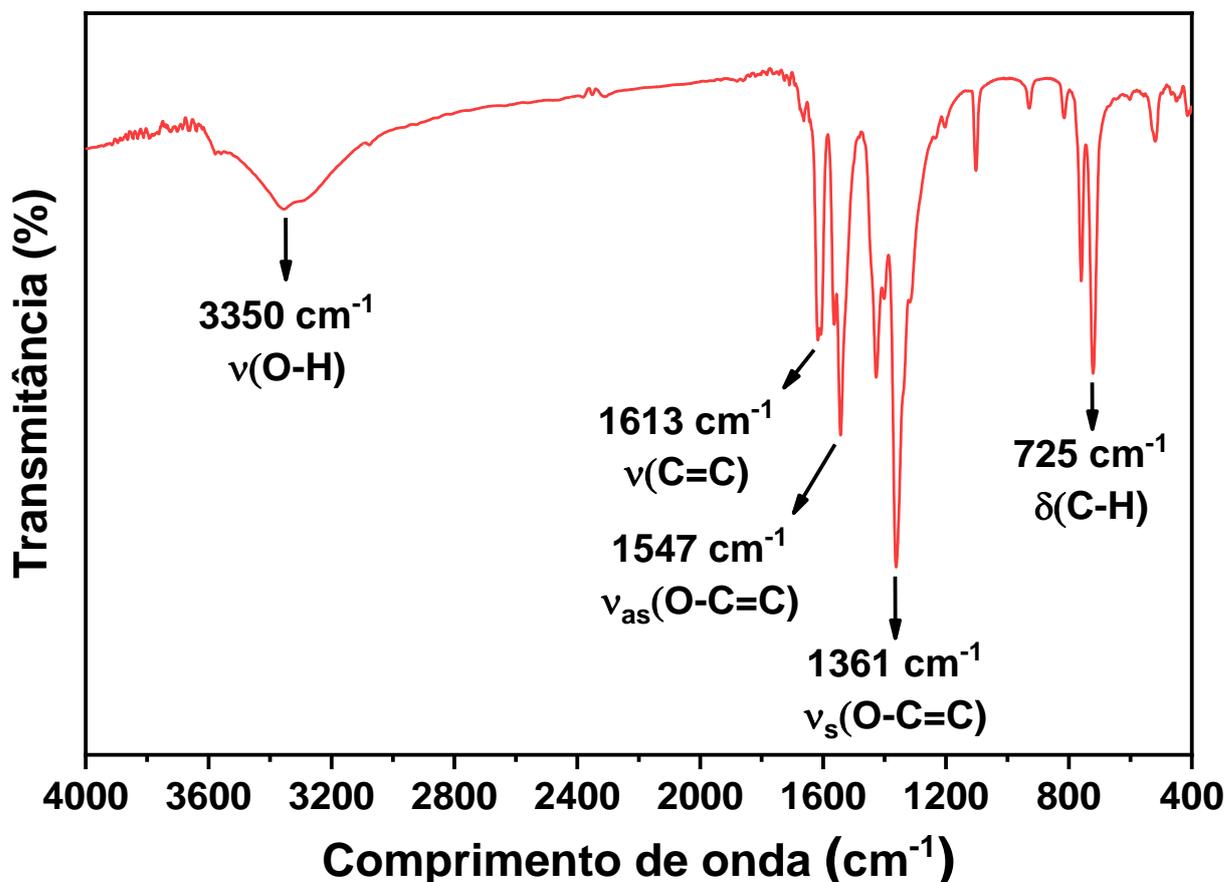
Figura 8 - Comparação dos padrões apresentados pelos espectros de FTIR das MOFs de Pb-BTC_(bat) (—) e Pb-BTC_(pura) (—).



Fonte: O autor (2020)

Analisando o espectro da Pb-BTC_(bat) (Figura 9), os estiramentos na região entre 1700 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} , estão relacionados aos estiramentos assimétricos dos grupos carboxilatos [$\nu_{\text{as}}(\text{O-CO})$] e os estiramentos em 1100 cm^{-1} e 725 cm^{-1} , estão relacionados as vibrações do C-H no plano e fora do plano (MARX, KLEIST, *et al.*, 2011). A ausência dos estiramentos e deformações relacionados aos grupos carboxila protonados do ácido benzeno-1,3,5- tricarboxílico ($\nu_{\text{O-H}}$, 3085 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$, 1714 cm^{-1} ; $\delta_{\text{C=O}}$, 537 cm^{-1}) e dos oxissulfatos (1068 , 974 , 598 e 461 cm^{-1}) permitem afirmar que o produto final está puro, com os ligantes totalmente consumidos (ALAMMAR, HLOVA, *et al.*, 2018, TRETTEHNAHN, NAUER, *et al.*, 1993).

Figura 9 - Espectro no infravermelho da MOF de Pb-BTC_(bat).

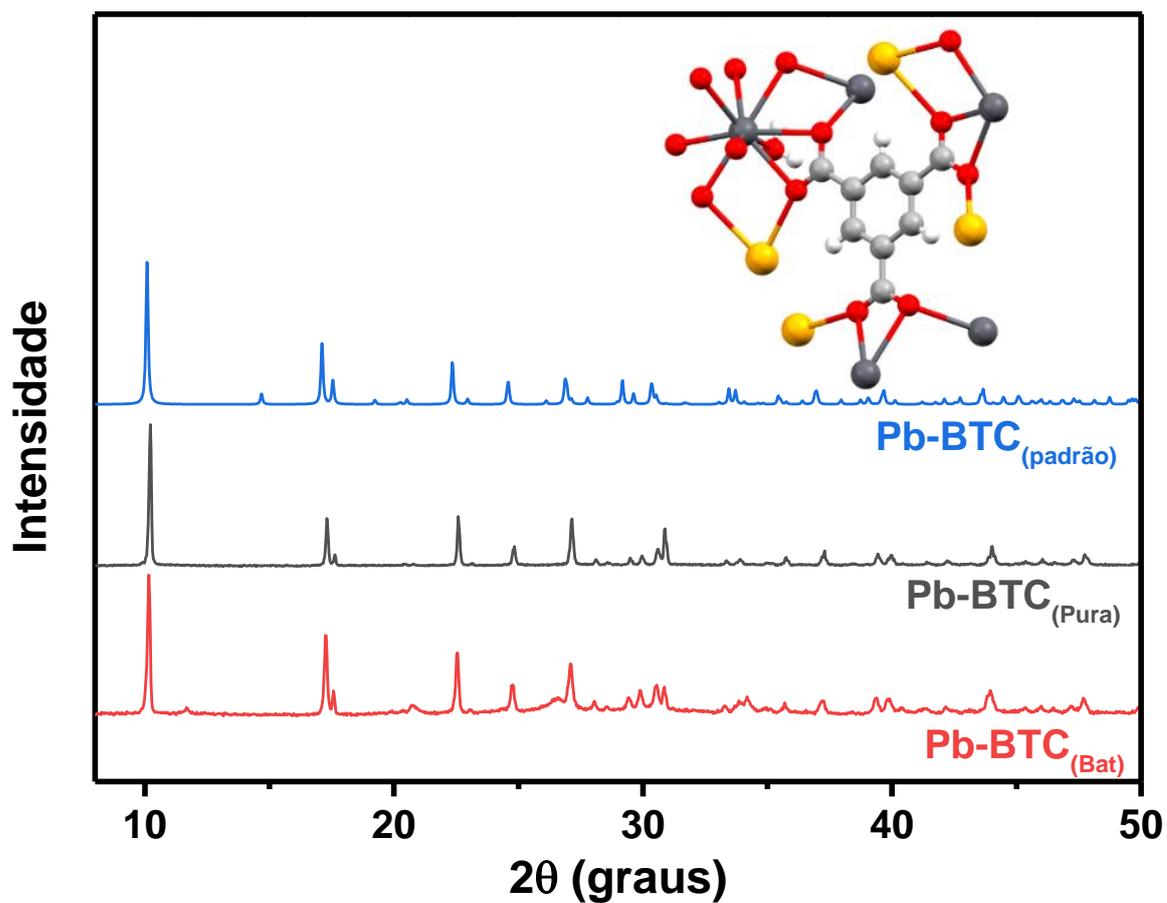


Fonte: O autor (2020)

5.2.3 Difração de raios-X

Os difratogramas para as MOFs de Pb-BTC_(bat) e Pb-BTC_(pura) (Figura 10) apresentam mesmo padrão de difração. Na preparação da amostra as MOFs foram maceradas para deixar o pó mais fino e homogêneo. As MOFs apresentam estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *Pnma*. Em sua estrutura, a MOF de Pb-BTC apresenta o íon Pb²⁺ coordenado com nove oxigênios, sendo oito provenientes do BTC e um da molécula de água coordenada (Figura 10). Apresenta também, cátions K⁺ provenientes da solução eletrolítica coordenados em sua estrutura cristalina, apresentando fórmula [KPb(BTC)H₂O]_n (ZHANG, LI, *et al.*, 2009).

Figura 10 - DRX para as MOFs de Pb-BTC_(bat) (—), Pb-BTC_(pura) (—) e Pb-BTC_(padrão) (—).

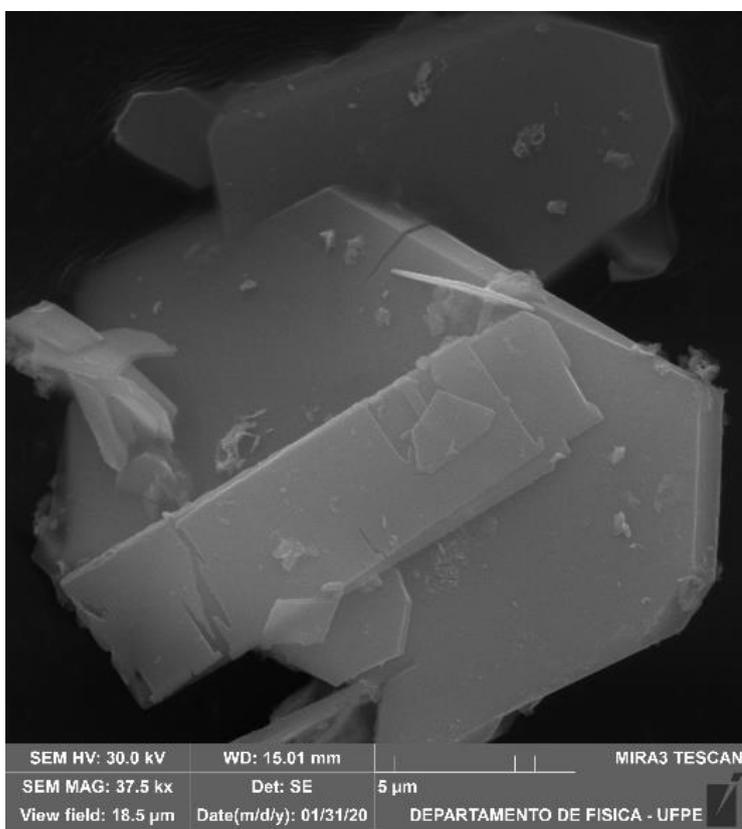
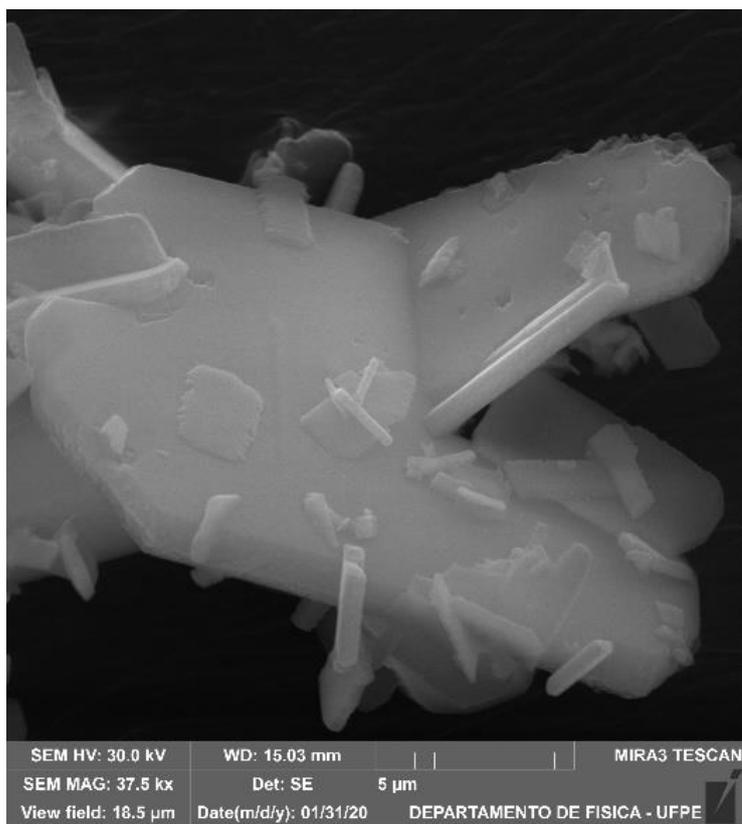


Fonte: O autor (2020)

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A partir das imagens de MEV das MOFs de Pb-BTC_(bat) e Pb-BTC_(pura) (Figura 11), são observados cristais com formas de pastilhas hexagonais estendidas, com arestas e vértices bem definidos, com tamanhos variando no intervalo entre 10 e 20 μm .

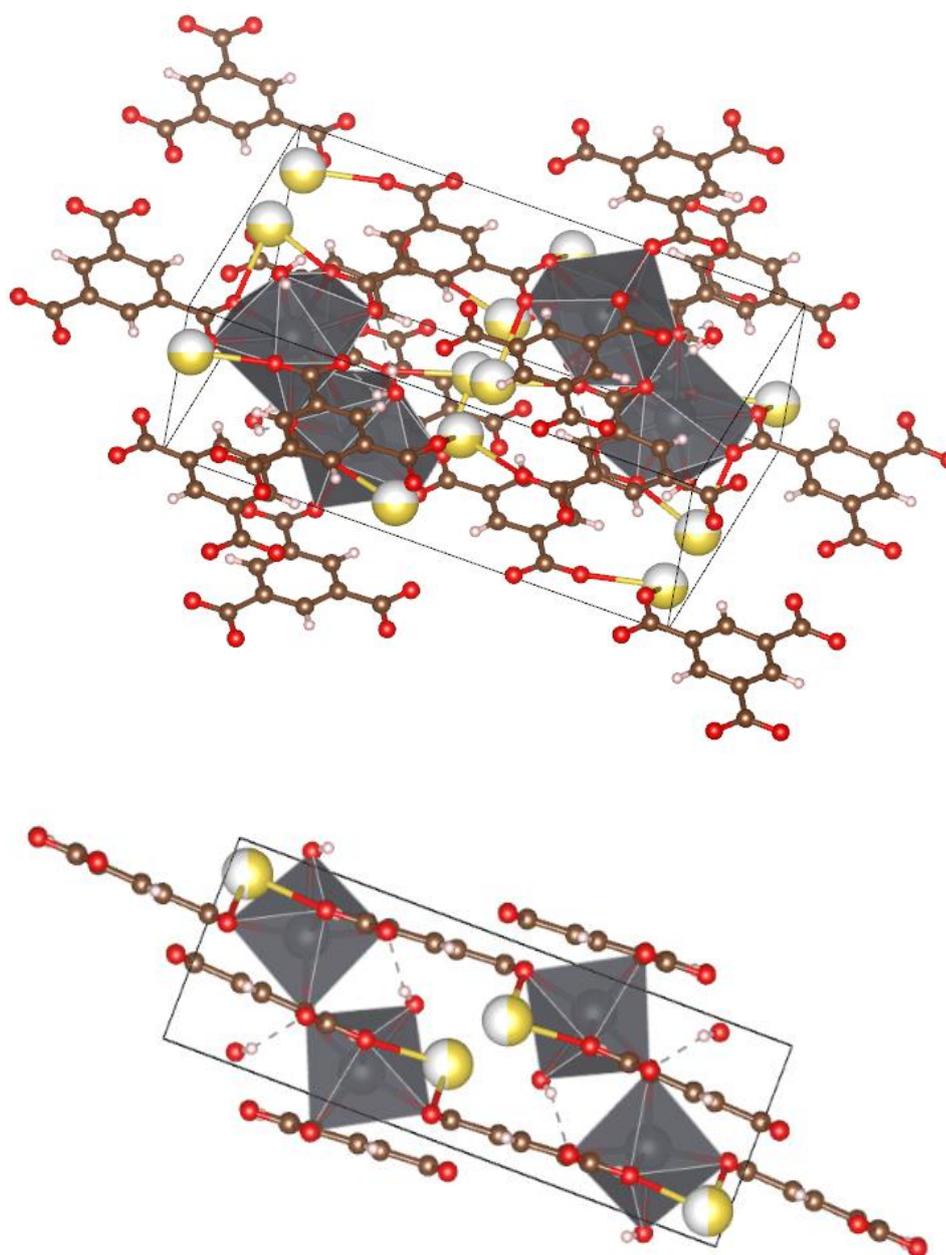
Figura 11 - Imagem de MEV das MOFs de Pb-BTC_(bat) e Pb-BTC_(pura).



Fonte: O autor (2020)

As morfologias das MOFs apresentadas na figura acima seguem a orientação de crescimento determinado por Zhang e colaboradores, que pode ser observada pela representação geométrica de coordenação das MOFs, como mostra a figura 12. (ZHANG, LI, *et al.*, 2009) A simulação foi construída pelo *software Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA)*.(MOMMA, IZUMI, 2008).

Figura 12 - Representação geométrica do ambiente de coordenação apresentado pelas MOFs de Pb-BTC em (A) 3D e (B) 2D.

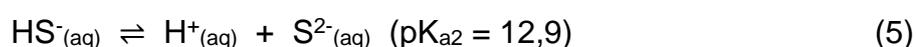


Fonte: (ZHANG, LI, *et al.*, 2009)(MOMMA, IZUMI, 2008)

5.3 INTERAÇÃO DO Pb-BTC_(bat) EM SOLUÇÃO DE Na₂S

Satisfatoriamente, as caracterizações ópticas e estruturais apresentaram similaridade entre as MOFs produzidas utilizando os eletrodos de chumbo provenientes das baterias e também para a barra de chumbo pura. Dessa forma, para a construção dos sensores de H₂S foram utilizadas apenas as MOFs de Pb-BTC_(bat).

O H₂S comporta-se como um ácido fraco em solução aquosa, e suas etapas de solubilização e dissociação da substância são apresentadas nas Eq. (4) e (5).



O valor do pKa para os equilíbrios de dissociação do H₂S é de 7,0 e 12,9. Ou seja, variações de pH entre pH = 6 e pH = 12 a espécie HS⁻ é predominante.

Em solução temos que a interação do íon Pb²⁺ com o íon S²⁻ é governada pela constante de produto de solubilidade (K_{ps}), Eq. (6).



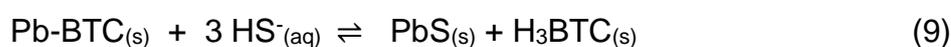
No entanto, a formulação da Eq. (6) não é conveniente para o tratamento de sulfetos, pois o íon S²⁻ geralmente não está presente em concentrações significativas. Isto é devido à reação de hidrólise, quando da dissolução de Na₂S em meio aquoso, que é fortemente deslocada para a direita, exceto em soluções muito básicas. Eq. (7).



Além disso, a constante de equilíbrio para esta reação, que depende da segunda constante de ionização de H₂S, é pouco conhecida. Portanto, é mais útil no caso de sulfetos definir um produto de solubilidade diferente K_{psa} com base na Eq. (8).

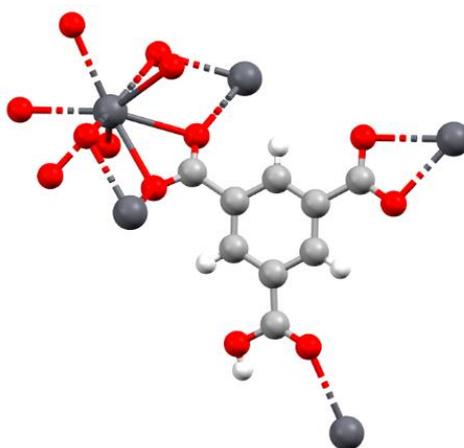
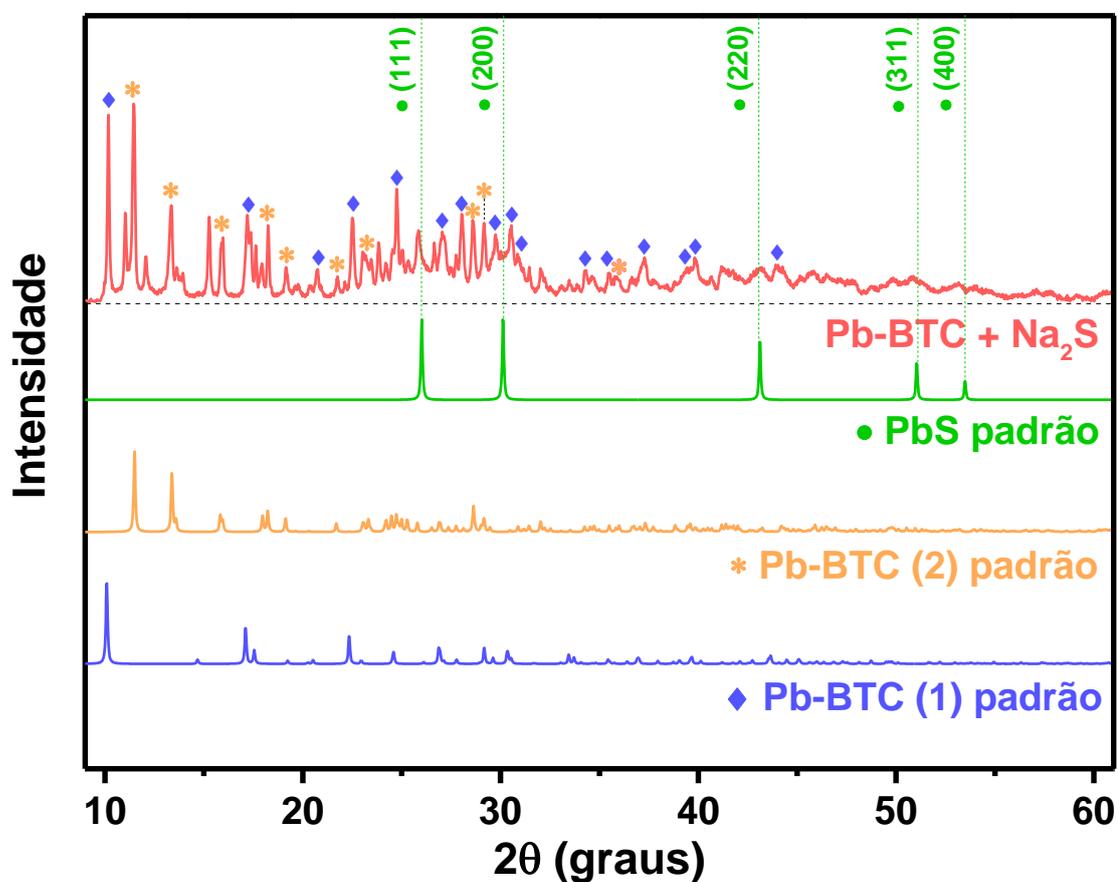


A interação da MOF Pb-BTC com o íon hidrogenossulfeto ocorre através da Eq. (9).



A interação da MOF de Pb-BTC_(bat) com H₂S resulta em alterações estruturais, onde o produto reacional é denominado MOF@PbS. A difração de raios X (DRX) da MOFs de Pb-BTC_(bat) antes e após a interação com H₂S estão representados na Figura 13. O produto da reação entre a MOF Pb-BTC_(bat) e o H₂S proporciona uma alteração no padrão de difração de raios-X, sendo identificadas três estruturas presentes simultaneamente. São observados picos característicos da MOF de Pb-BTC_(bat) e um alargamento pronunciado dos picos em 26.0° e 30.2° e mais discreto para os picos em 43.2° e 51.1°, referentes aos planos de difração (111), (200), (220) e (311) da fase cúbica do PbS (TAN, ZHOU, *et al.*, 2017). Uma terceira estrutura é identificada no difratograma, associada ao polímero de fórmula estrutural {[Pb₂(BTC)₂(H₂O)₄·H₂O]_n (Pb-BTC **2**, Figura 13) A mudança estrutural parcial, seguida de hidratação ocorre devido ao meio aquoso na qual Pb-BTC_(bat) é submetida durante a reação com o H₂S. A MOF Pb-BTC **2** possui estrutura triclínica pertencente ao grupo espacial *P1* (DENG, LI, 2006).

Figura 13 - (A) Padrão de difração apresentado pelo MOF@PbS e difratogramas simulados para as estruturas do Pb-BTC_(bat), PbS e Pb-BTC 2. (B) Estrutura simulada da MOF Pb-BTC 2.

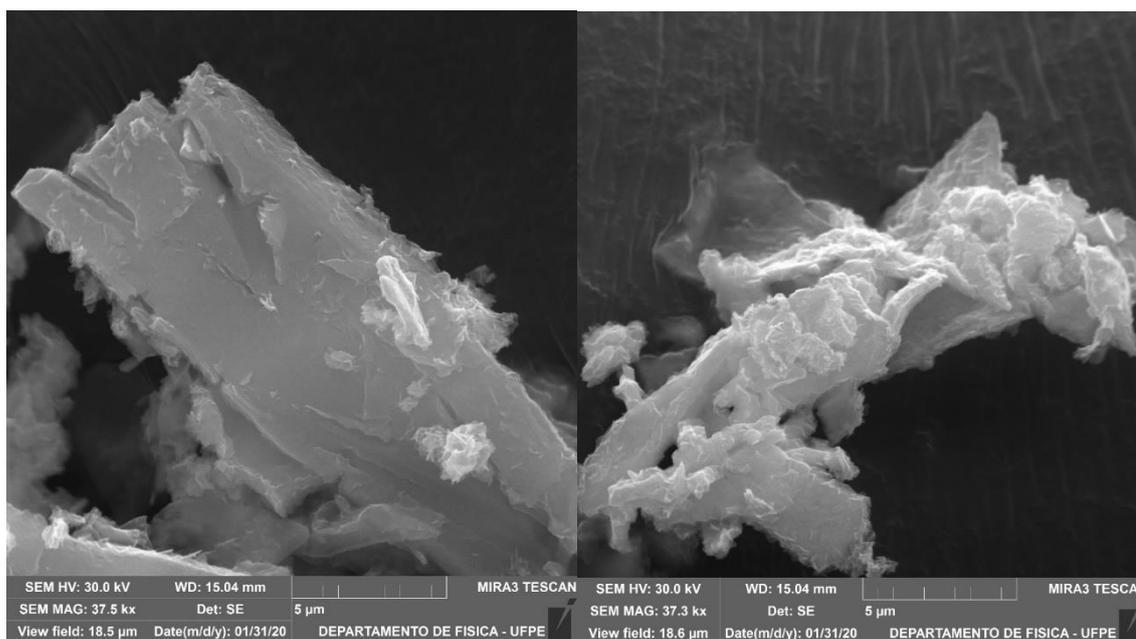


Fonte: O autor (2020)

Após interação com o H₂S, as imagens de MEV (Figura 14) apresentam grande mudança na superfície dos cristais. É observada uma superfície desgastada e floculada, resultado da quebra parcial do ambiente de coordenação dos íons Pb²⁺ com o BTC. Essa quebra produz o semiconductor PbS e o polímero Pb-BTC 2 ainda na

presença da MOF de Pb-BTC_(bat), como observado no DRX (Figura 13). A forte interação do H₂S com o Pb²⁺ é prevista devido ao caráter de base mole do H₂S e dura dos ácidos carboxílicos (RCOO⁻) segundo a definição de Pearson (PEARSON, 1968). Para comparação, o acetato de chumbo (II) apresenta K_{ps} igual a 2,75, enquanto o PbS apresenta valor de $7,0 \cdot 10^{-29}$, mostrando a efetiva interação entre o H₂S e o Pb²⁺ frente a ácidos carboxílicos.

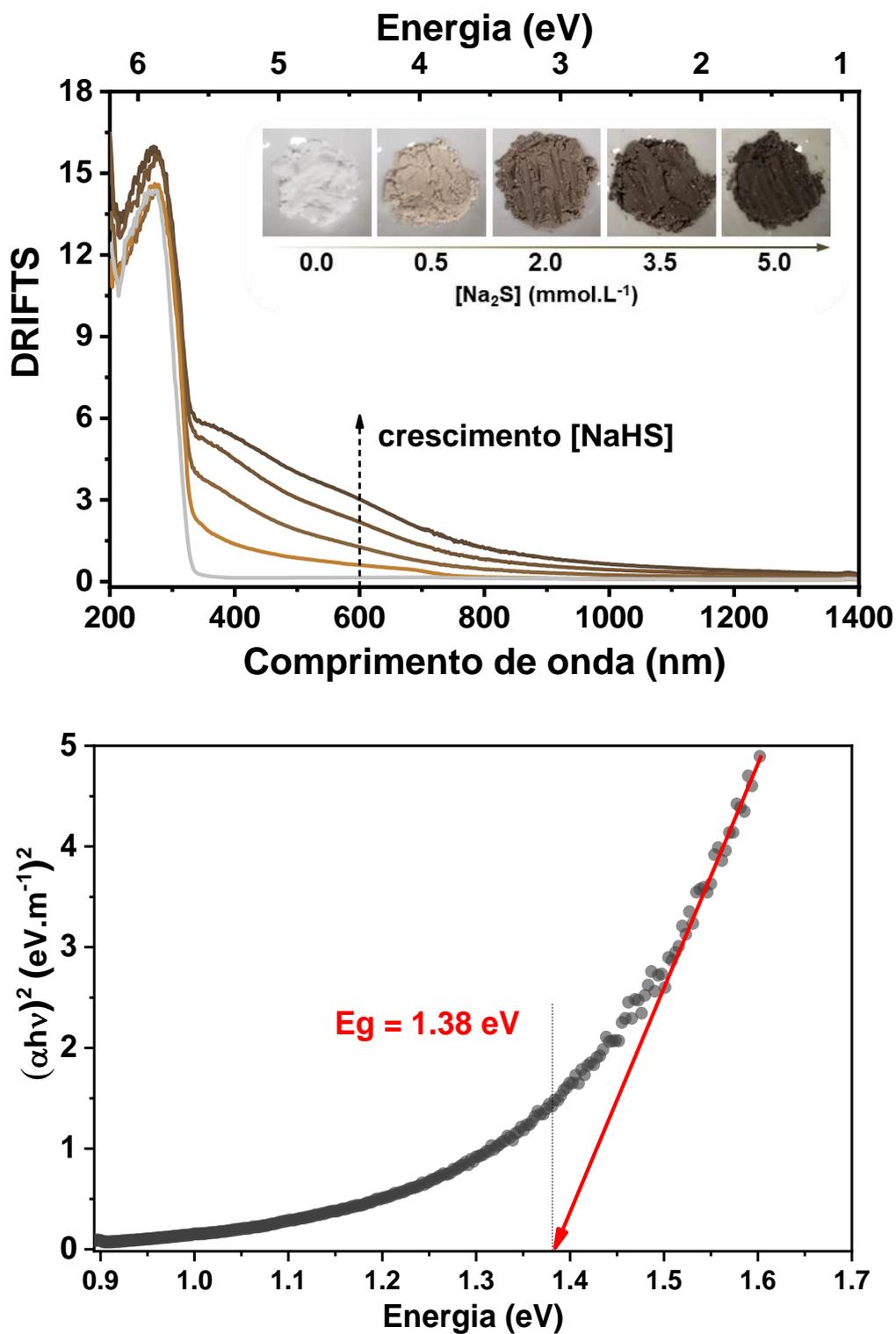
Figura 14 - Imagens de MEV da superfície da MOF@PbS.



Fonte: O autor (2020)

Mudança de coloração ocasionada pela reação da MOF de Pb-BTC_(bat) com o Na₂S produz um promissor sensor colorimétrico. A moderada adição do Na₂S a MOF de Pb-BTC_(bat) provoca a mudança gradual da coloração (Figura 15) do branco para o marrom, decorrente da mudança de composição do material. O espectro de refletância difusa (DRIFTS) esclarece as mudanças espectrais ocasionadas pela interação, onde a MOF de Pb-BTC apresenta absorção na região entre 200 e 325 nm (Figura 15), referente ao ácido benzeno-1,3,5- tricarboxílico. (WU, YANG, *et al.*, 2017) Após a reação entre o H₂S e a MOF de Pb-BTC são observadas bandas em 403 nm e 600 nm, junto a um contínuo de absorção que chega a 1.400 nm devido a formação do PbS. A energia de banda apresentada pelo PbS, que possui transição direta permitida, foi calculada através da relação de Tauc baseada na amostra de Na₂S de maior concentração (5,0 mmol L⁻¹), com valor de 1,38 eV (Figura 15).

Figura 15 – (A) Espectro de reflectância das MOFs@PbS em diferentes concentrações. (B) Gráfico de Tauc da MOF@PbS e imagens digitais MOF@PbS em diferentes concentrações de Na₂S.



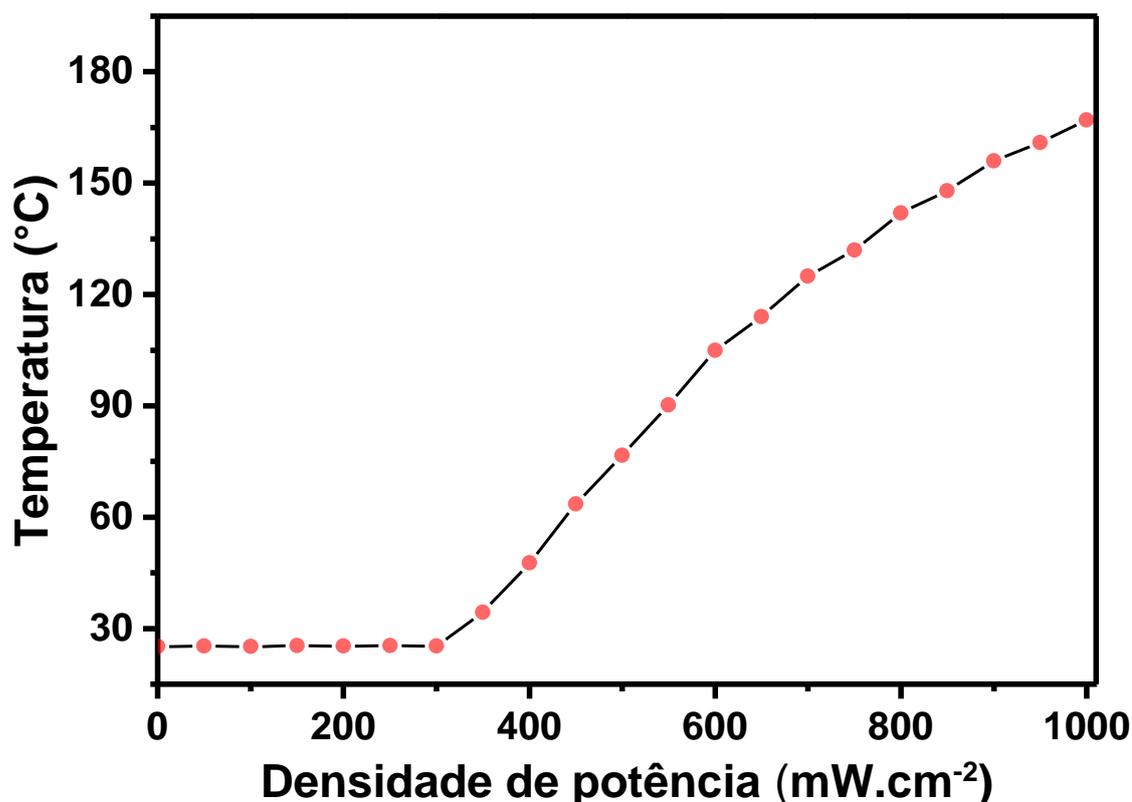
Fonte: O autor (2020)

5.4 RESPOSTAS FOTOTÉRMICAS

Com o aumento da concentração do Na₂S a absorção de energia próxima ao infravermelho também aumentava, indicando que Pb-BTC@PbS é um material promissor para respostas fototérmicas. Com isso, a partir do Pb-BTC@PbS, foram realizados estudos para avaliar o desempenho fototérmico induzido por irradiação com o laser no infravermelho próximo ($\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$) e registrado a partir de uma câmera térmica digital. O estudo foi realizado utilizando o Pb-BTC@PbS com a maior concentração de Na₂S (5,0 mmol L⁻¹).

O primeiro estudo realizado foi alterando a densidade de potência de 0 (sem irradiação) até 1000 mW cm⁻², com intervalos de 50 mW cm⁻² (Figura 16), com o objetivo de obter uma faixa de linearidade para o desenvolvimento de um sensor fototérmico.

Figura 16 - Curva de aquecimento fototérmico alterando a densidade de potência de 0 até 1000 mW cm⁻², variando 50 mW cm⁻².



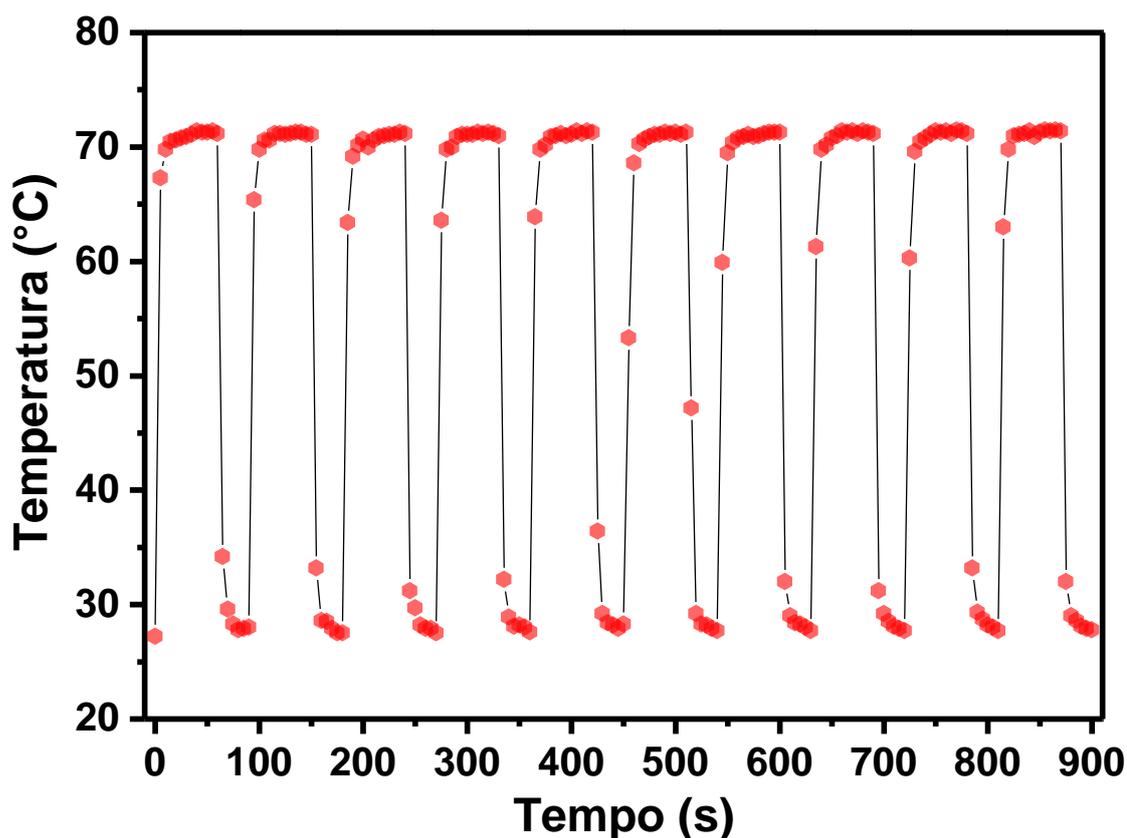
Fonte: O autor (2020)

O estudo fototérmico foi iniciado à temperatura ambiente (28 °C) e permaneceu nessa temperatura até a irradiação sob potência de 300 mW.cm⁻². A partir de 350

$\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, o Pb-BTC@PbS começa a aquecer registrando uma temperatura de $34,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. O aumento da temperatura permaneceu linear até $600\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, registrando $105,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após $600\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ o aumento da densidade de potência apresenta tendência a saturação, atingindo a temperatura de $167\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A partir da amostra de Pb-BTC@PbS preparada com maior concentração de Na_2S ($5,0\text{ mmol L}^{-1}$) e utilizando intensidade de irradiação de $500\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, foi realizado um estudo para avaliar a reversibilidade do comportamento fototérmico do sistema. Curvas de aquecimento e resfriamento sucessivas com tempo de irradiação de 60 segundos e descanso de 30 segundos foram estudadas durante 10 ciclos (Figura 17). Com esse experimento é possível analisar a degradação do material a partir da identificação da variação máxima e mínima ao decorrer dos ciclos.

Figura 17 - Curva fototérmica da MOF de Pb-BTC_(bat) com 10 ciclos de aquecimento e resfriamento sucessivos.



Fonte: O autor (2020)

O comportamento fototérmico manteve-se constante após 10 ciclos de aquecimento e resfriamento. A Pb-BTC@PbS preparada com solução Na_2S $5,0\text{ mmol L}^{-1}$ atingiu a temperatura máxima ($\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) quase instantaneamente após a irradiação,

mostrando que o material tem um tempo de ativação rápido quando comparado com outros trabalhos. Materiais, como o óxido de grafeno, mostram curvas de aquecimento que para chegar a temperatura máxima necessitam de aproximadamente 6 minutos ao serem irradiadas por um laser (ROBINSON, TABAKMAN, *et al.*, 2011).

Além de conseguir o máximo de temperatura quase que instantaneamente, o Pb-BTC@PbS também consegue resfriar a temperatura ambiente de forma muito eficiente. Nanopartículas de CuFeS₂ levam em média 50 minutos para chegar a temperatura ambiente após serem irradiadas por um laser (ROBINSON, TABAKMAN, *et al.*, 2011).

As variações de temperatura durante os 10 ciclos foram semelhantes entre si com a ativação e desativação do laser. Este resultado confirma a estabilidade fototérmica da MOF@PbS sob irradiação do laser, tornando o material promissor para aplicações fototérmicas.

5.5 SENSORIAMENTO DO H₂S

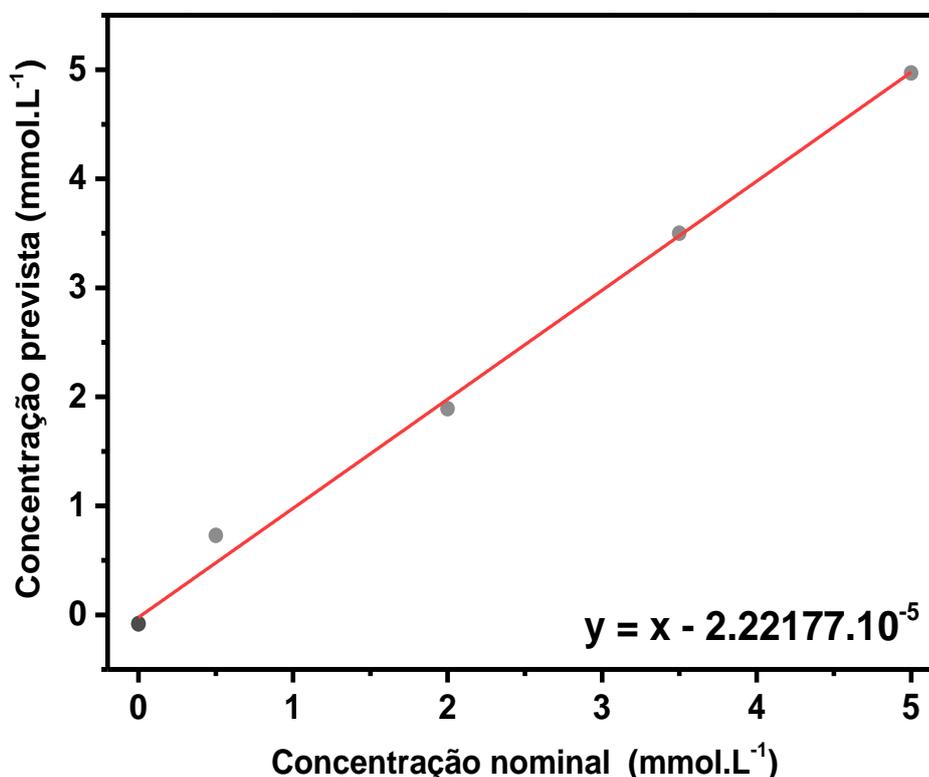
Foram escolhidas três estratégias para o sensoriamento do H₂S. A primeira, baseada na reflectância do sólido produzido após interação, consiste na análise do sinal produzido em um comprimento de onda fixo, sendo classificada como univariada. A segunda estratégia aplicada para o sensoriamento de H₂S com a MOF de Pb-BTC_(bat) consiste na análise de imagens digitais em duas plataformas, diretamente no smartphone pelo usando o aplicativo PhotoMetrix PRO[®] e exportando as imagens obtidas pelo mesmo smartphone para o software MATLAB[®]. Em ambas plataformas foi utilizada a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Já terceira estratégia consiste em analisar o desempenho fototérmico induzido por irradiação com o laser no infravermelho próximo ($\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$) e registrado a partir de uma câmera térmica digital.

5.5.1 Reflectância difusa para o sensoriamento do H₂S

A curva analítica para a técnica de reflectância (Figura 18) foi elaborada fixando o comprimento de onda de 600 nm, referente a primeira transição excitônica observadas no espectro (Figura 15) para as amostras de maior concentração de enxofre. A partir da curva, foi possível observar uma boa relação linear, com coeficiente de correlação linear (R) de 0.9999 em uma faixa de concentração de Na₂S

(0, 0,5, 2,0, 3,5 e 5,0 mmol L⁻¹). A raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) mostra um alto ajuste do modelo para a quantificação do H₂S com a MOF de Pb-BTC_(bat), com valor de $1,11 \times 10^{-4}$ mmol L⁻¹.

Figura 18 - Gráfico de concentrações previstas versus concentração medida baseado na reflectância.



Fonte: O autor (2020)

Os valores de concentração previstos deram próximos dos valores reais, o que levaram a um R² de 0,997, mostrando que os valores de concentração estão bem próximo do modelo. Levando em conta a menor concentração usada para calibração como 0,5 mmol L⁻¹, o valor limite imposto pela equação de Horwitz foi de 10.43% (HORWITZ, ALBERT, 2006). Valores inferiores a 10.43% indicam que o método proposto apresenta exatidão adequada para quantificações, assim um valor de REP de 4.72% indica a elevada precisão do método de reflectância. Além disso, a técnica de reflectância apresenta o limite de detecção (LD) de 5,81 μmol L⁻¹ (Tabela 5), o que se mostra viável para quantificações de concentrações baixas.

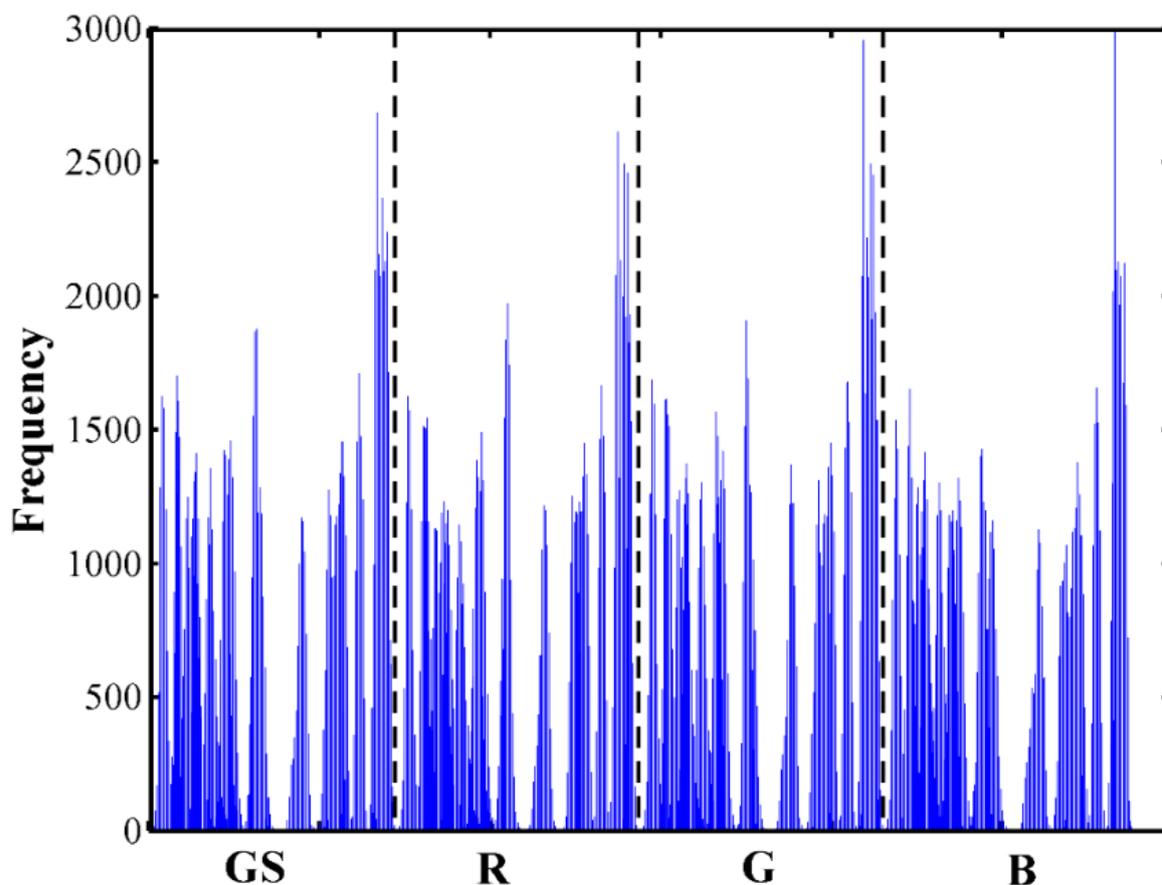
5.5.2 Sensoriamento de H₂S baseado na análise de imagens digitais

A estratégia aplicada para o sensoriamento dos H₂S com a MOF de Pb-BTC_(bat) a partir de análises de imagens digitais consiste na utilização de duas plataformas,

diretamente no smartphone pelo usando o aplicativo PhotoMetrix PRO® e exportando as imagens obtidas pelo mesmo smartphone para o software MATLAB®. Em ambas plataformas foi utilizada a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) que possui a vantagem da modelagem indireta, ou seja, possibilita contornar as interferências de outros constituintes ao incluí-lo no conjunto de calibração. Outra vantagem do uso de histogramas em conjunto com a modelagem quimiométrica é poder identificar a presença de interferentes nas amostras, esta conhecida como vantagem de primeira ordem.(OLIVIERI, 2008, 2014)

Os dados espectrais (matriz X) e as propriedades químicas de interesse (matriz Y) são decompostos e correlacionados simultaneamente. Dessa forma, são definidos como loadings para os dados espectrais e scores nas propriedades químicas de interesse. O produto dos vetores gerados da matriz X e matriz Y fornece como resultado as variáveis latentes (VL), que tem como função descrever a direção máxima da variância. A calibração a partir das imagens digitais se dá início pela sua conversão em histogramas com coordenadas referentes ao red (R), green (G), azul (B) e escala de cinza (GS) (Figura 19), com os dados centrados na média, sendo a calibração realizada através de uma validação cruzada.(GELADI, KOWALSKI, 1986, WOLD, SJÖSTRÖM, *et al.*, 2001)

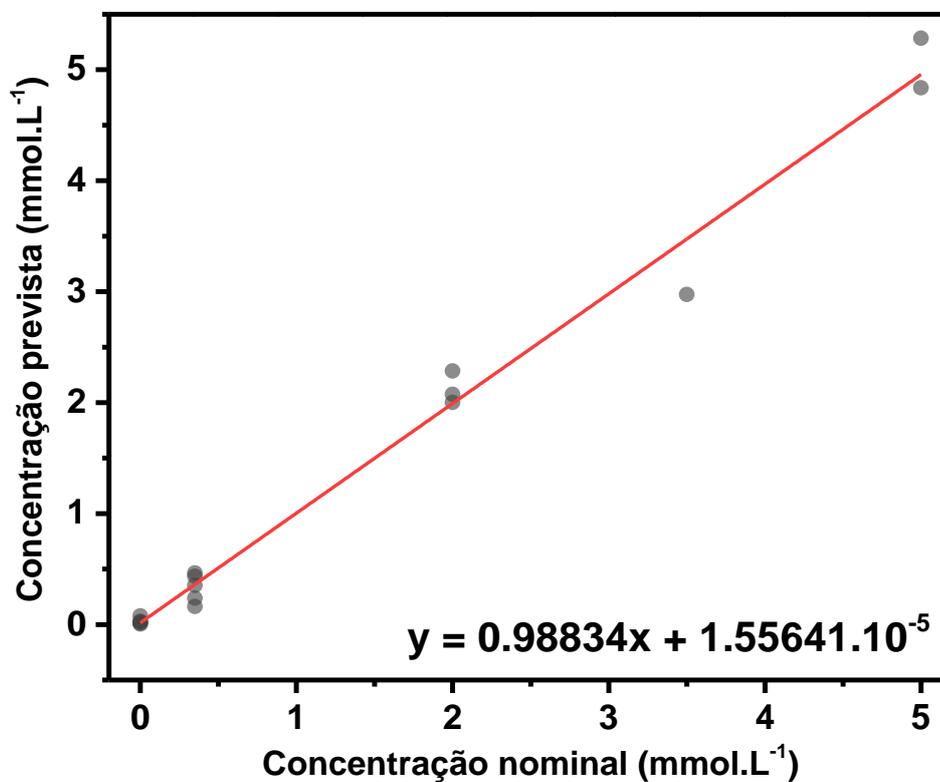
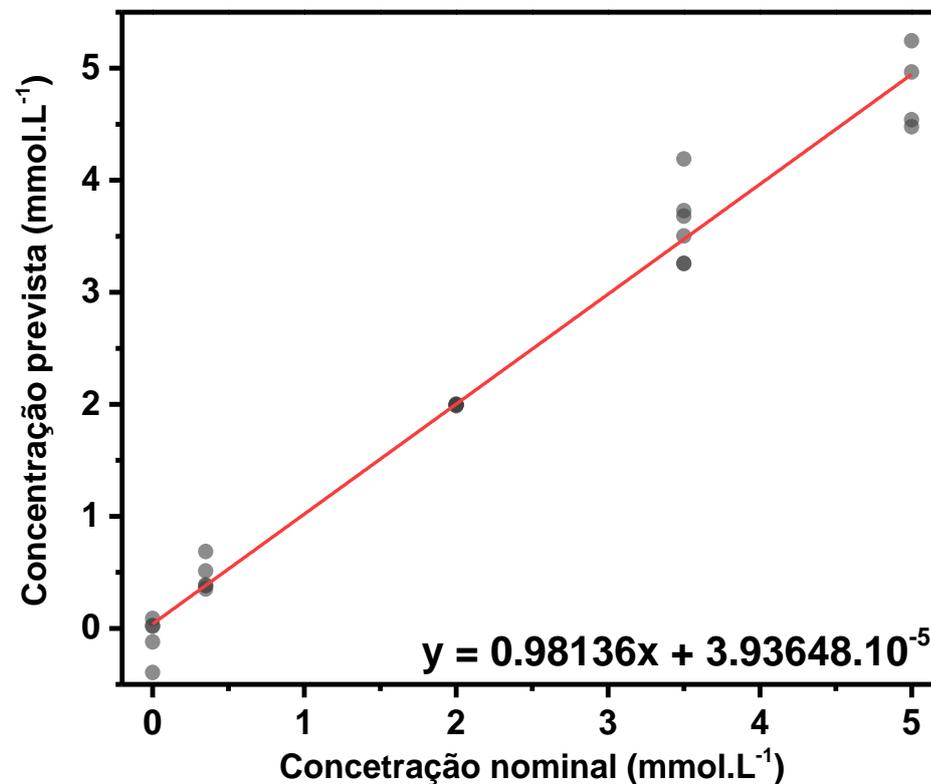
Figura 19 - Histograma dos canais RGB e em escala de cinza (GS) da amostra MOF@PbS .



Fonte: O autor (2020)

As curvas analíticas para a determinação de H_2S por imagens digitais através dos métodos PhotoMetrix PRO[®] e MATLAB[®] estão descritos na Figura 20. A variância explicada (VE) reflete o quão elucidado é o modelo a partir das VLs utilizadas, 2 com o método PhotoMetrix PRO[®] e 3 fazendo a modelagem MATLAB[®]. A calibração por PLS apresentou variância explicada de 98.14% (PhotoMetrix PRO[®]) e de 99.86% (MATLAB[®]). O modelo se mostra ajustado, mesmo com o baixo número de VL utilizado, como demonstrado através dos valores obtidos para a RMSE, de $2.48 \cdot 10^{-4}$ (PhotoMetrix PRO[®]) e $2.05 \cdot 10^{-4}$ (MATLAB[®]).

Figura 20 - Gráfico de concentrações previstas versus concentração medida para o PhotoMetrix PRO® e MATLAB® respectivamente.



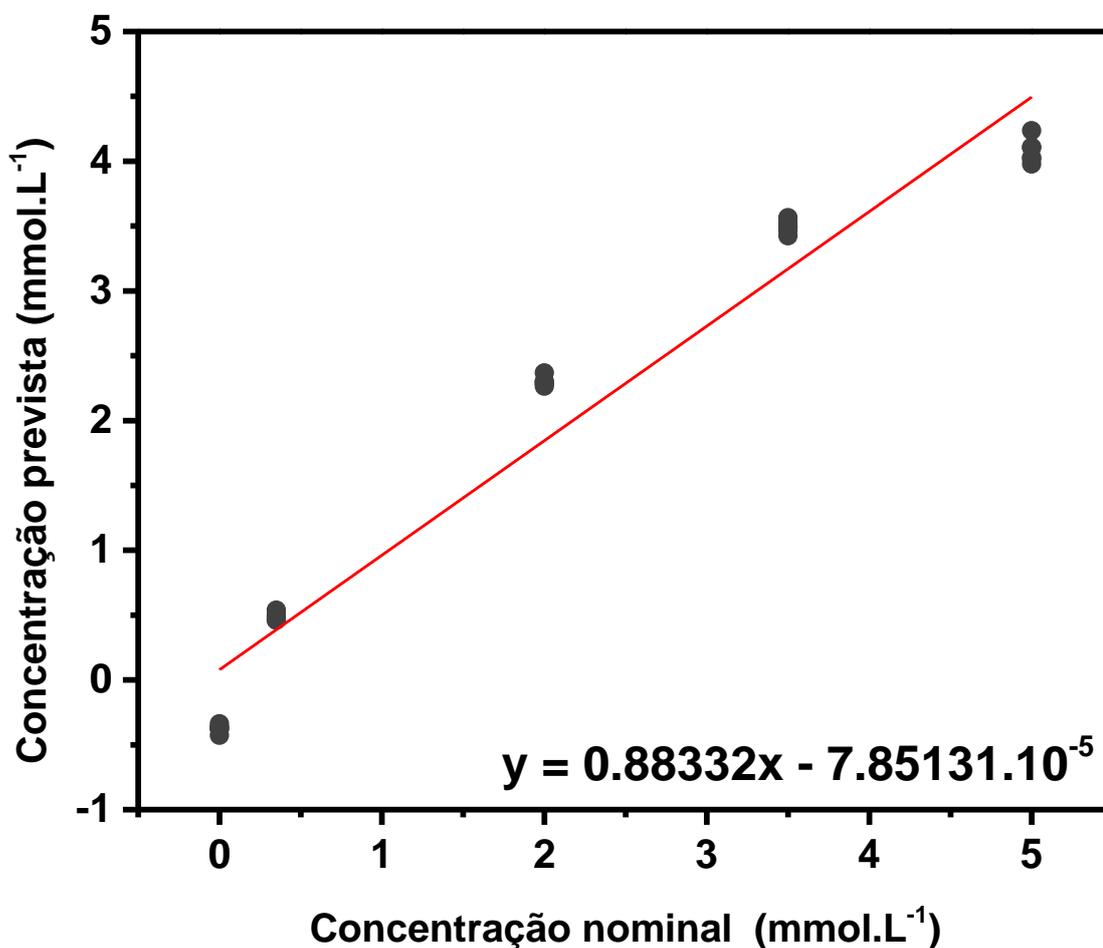
Fonte: O autor (2020)

O alto valor do R^2 , em conjunto com os baixos valores de RMSE expressa concordância significativa entre os valores preditos e mensurados nos métodos calibrados por PLS (Figura 18). O REP apresenta valores de 9.94 e 8.21%, indicando que os métodos de análise de imagens digitais são precisos. (WOLD, SJÖSTRÖM, *et al.*, 2001) A análise de imagens digitais apresentou LD com diferença em uma ordem de grandeza, de $0,21 \text{ mmol L}^{-1}$ para o modelo MATLAB®. No PhotoMetrix PRO® não é possível calcular essa figura de mérito pois o aplicativo não fornece dados suficientes para o cálculo.

5.5.3 Propriedades fototérmicas no sensoriamento do H_2S

Para construção da curva analítica a partir das respostas de temperatura, foram utilizadas as 5 amostras com diferentes concentrações (0, 0,5, 2,0, 3,5 e 5,0 mmol L^{-1} de Na_2S) registrando a temperatura cinco vezes para cada amostra irradiando com a potência de 500 mW.cm^{-2} (Figura 21). Após a obtenção das temperaturas foi construída uma curva analítica de valores da concentração referência *versus* a temperatura, e a partir da equação da reta foram calculadas as concentrações previstas construindo o gráfico de concentração nominal *versus* concentração prevista.

Figura 21 - Gráfico de concentrações previstas versus concentração medida baseado no sensor fototérmico.



Fonte: O autor (2020)

Os valores de concentração previstos deram distantes dos valores reais, o que levaram a um r^2 de 0,953, mostrando que os valores de concentração estão bem distantes do modelo. O erro relativo médio (REP), com valor de 18,92% está acima do aceitável imposto pela equação de Horwitz foi de 10.43% (HORWITZ, ALBERT, 2006). Valores inferiores a 10.43% indicam que o método proposto apresenta exatidão adequada para quantificações, assim o valor de 18,92% indica que os resultados imprecisos. A raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) mostra baixo ajuste do modelo para a quantificação de H₂S com o Pb-BTC_(bat), com o valor de $4,73 \times 10^{-4}$ mmol L⁻¹. Além disso, a técnica de reflectância apresenta o limite de detecção (LD) de 1,19 μmol L⁻¹.

5.5.4 Comparação das técnicas de sensoriamento aplicadas

Dentre as estratégias usadas, o aplicativo acoplado ao smartphone se mostra uma ferramenta simples, versátil, de baixo custo, rápida de ser usada para análise da concentração de Na₂S e apresenta exatidão aceitáveis para os níveis de concentração analisado. Porém, não é possível completar a validação usando esta ferramenta por não ser possível calcular os valores de limite de detecção. Porém, ao exportar as imagens registradas pelo mesmo smartphone no método MATLAB[®], foi possível realizar a validação completa e a seleção da região de interesse foi feita com maior precisão. Os valores de limite de detecção obtido usando as imagens digitais foi maior que usando a reflectância e as respostas fototérmicas, porém se mostrou mais preciso e exato como indicado pela área da elipse e o valor de REP, respectivamente. A melhor exatidão da estratégia usando as imagens digitais se deve pela melhor homogeneidade do registro do sinal de amostras heterogêneas, uma vez que é usada a média dos pixels registrados para toda amostra e não só um ponto específico na instrumentação usando a reflectância. Essa vantagem pode ser vista também ao comparar os valores de REP para a estratégia usando os métodos MATLAB[®] e PhotoMetrix PRO[®]. O maior valor de REP no app é atrelado a menor região selecionada (8x8 pixels) quando comparado a imagem usada na modelagem MATLAB[®] (100 x 100 pixels).

Tabela 5 - Resultados obtidos em técnicas univariadas e multivariadas. Raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE), Erro relativo médio (REP), Coeficiente de correlação (R²) e Limite de detecção (LD).

Method	RMSE (x 10 ⁻⁴)	REP (%)	R ²	LD (mmol L ⁻¹)
Fototérmica	4,73	18,92	0,95	1,19
Reflectancia ^[a]	1,18	4,72	0,99	0,11
PhotoMetrix PRO [®]	2,48	9,94	0,98	-
MATLAB [®]	0,63	2,52	0,99	0,21

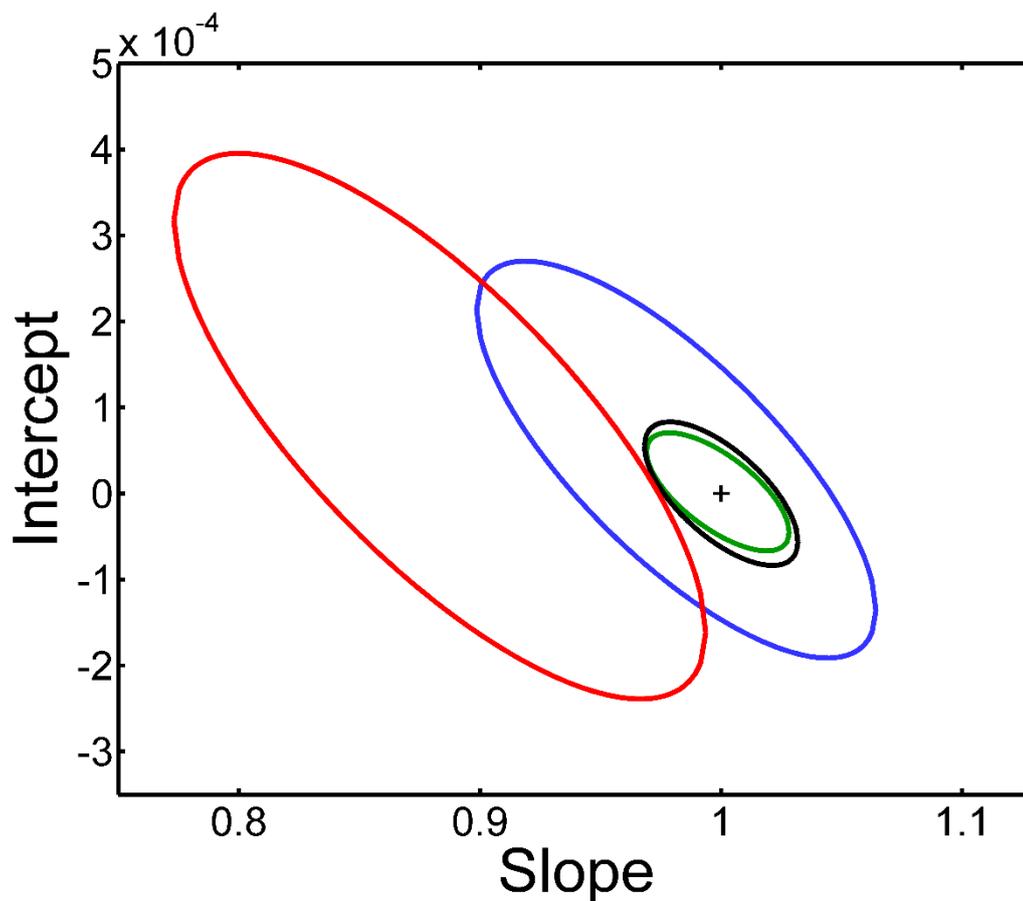
Fonte: O autor (2020)

[a] Resultados obtidos após de remoção de *outlier* na concentração de 0,5 mmol L⁻¹

Uma região elíptica de confiança conjunta (EJCR) foi calculada, após remoção de amostras anômalas, para avaliar a inclinação e interceptar a regressão da referência e prever os valores a um intervalo de confiança de 95%, comprovado pelas elipses (Figura 22) que possuem o ponto ideal (1,0) para todos os modelos, com

exceção da metodologia utilizando as respostas fototérmicas, como é possível verificar na figura 19, não contempla o ponto teórico de referência. Isto se deve a curva de calibração com muitos pontos fora do modelo previsto.

Figura 22 - Região elíptica de confiança conjunta (EJCR) para a Slope e intercept da regressão linear da concentração prevista vs. concentração medida para fototérmica (—), refletância (—), PhotoMetrix PRO® (—) e MATLAB® (—).



Fonte: O autor (2020)

O sistema metalorgânico baseado em chumbo mais próximo das MOFs descritas nesse trabalho é baseado em nanotubos metalorgânicos de chumbo/ciclodextrina (CD-MONT-2), que utiliza do método fluorimétrico para a detecção do Na₂S em solução. Este sistema apresenta instrumentação mais sofisticada o que eleva o custo atrelado a análise. (XIN, DAI, *et al.*, 2017, XIN, WANG, *et al.*, 2016) MOFs baseadas em Eu e Fe, mesmo trabalhando em faixas inferiores, apresentam limite de detecção próximo (Tabela 6, entrada 3) ao método colorimétrico desenvolvido neste trabalho. (CAO, GUO, *et al.*, 2017, WANG, Zirui, WANG, *et al.*, 2019) Na mesma faixa de trabalho aplicada neste trabalho, MOFs de Zr e Ce (Tabela

6, entrada 5 - 7) apresentam limites de detecção próximo ou superior quando comparados aos métodos colorimétricos com a MOF de Pb-BTC.(BURAGOHAIN, BISWAS, 2016, NAGARKAR, DESAI, *et al.*, 2015) Com isso, é possível afirmar que os sensores colorimétricos baseados nas MOFs de Pb-BTC_(bat) apresentaram excelente performance, o que possibilita sua aplicação para quantificação usando técnicas de detecção simples como os baseados em imagens digitais, de baixo custo, sem necessidade de pré-tratamentos das amostras.

Tabela 6 - Comparação dos sensores de MOF de Pb-BTC para H₂S e alguns exemplos publicados.

Entrada	Método	Sensor	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Faixa linear	Referência
1	Fluorescência	CD-MONT-2	0,058	0 - 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$	(XIN, WANG, <i>et al.</i> , 2016)
2	Fluorescência	CD-MONT-2	0,78	0 - 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$	(XIN, DAI, <i>et al.</i> , 2017)
3	Fluorescência	MIL-140	7,43	0 - 140 $\mu\text{mol L}^{-1}$	(WANG, Zirui, WANG, <i>et al.</i> , 2019)
4	Fluorescência	Fe ^{III} -MIL-88-NH ₂	10,0	0 - 110 $\mu\text{mol L}^{-1}$	(CAO, GUO, <i>et al.</i> , 2017)
5	Fluorescência	Zr-UIO-66@NO ₂	188	0 - 4,0 mmol L ⁻¹	(NAGARKAR, DESAI, <i>et al.</i> , 2015)
6	Fluorescência	Ce-UIO-66-N ₃	12,2	0 - 3,5 mmol L ⁻¹	(BURAGOHAIN, BISWAS, 2016)
7	Fluorescência	Ce-UIO-66-NO ₂	34,8	0 - 3,5 mmol L ⁻¹	(BURAGOHAIN, BISWAS, 2016)
8	Fototérmica	Pb-BTC	1190	0 - 5,0 mmol L⁻¹	Neste trabalho
9	Reflectância	Pb-BTC	5,8	0 - 5,0 mmol L⁻¹	Neste trabalho
10	MATLAB®	Pb-BTC	96,2	0 - 5,0 mmol L⁻¹	Neste trabalho

Fonte: O autor (2020).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi reportado a primeira metodologia eletroquímica para MOFs de chumbo, utilizando o BTC como ligante. A aplicação de reaproveitamento de eletrodos de chumbo obtidos de baterias de chumbo ácido mostrou-se efetiva na obtenção das MOFs, que apresentaram estrutura ortorrômbica e perfil trimensional. Quando em contato com o H₂S, os íons Pb²⁺ interagem fortemente devido ao caráter de base mole/ácido de fronteira de Pearson das espécies, formando o PbS de coloração escura com propriedades fototérmicas e provocando a mudança parcial na estrutura cristalina do material para triclinica. Através dos DRX, foram identificados simultaneamente tanto o PbS, como a MOF Pb-BTC_(bat) e Pb-BTC **2**, comprovando o mecanismo sugerido. As técnicas fototérmicas, colorimétricas de reflectância e de imagens digitais foram aplicadas na detecção de H₂S, onde as estratégias propostas se mostraram sensíveis, exatas e precisas, com exceção da fototérmica. Ao aliar as imagens digitais com ferramentas de análise estatística foi possível a construção de um modelo multivariado que pode ser usado para quantificação de H₂S com exatidão, evidenciado pelo REP de 2.52%. O método PhotoMetrix PRO[®], apesar de apresentar resultados de exatidão inferiores à técnica de reflectância e ao método MATLAB[®], pode ser utilizado na quantificação com exatidão satisfatória diretamente no smartphone sem o intermédio de computadores e softwares específicos de análise de dados. Assim, demonstramos neste trabalho MOFs de Pb-BTC_(bat) preparadas a partir de chumbo reciclado de baterias de chumbo ácido, e sua aplicação no sensoriamento de H₂S utilizando técnicas de análise rápida, simples, de baixo custo, portátil, exatas e robusta.

REFERÊNCIAS

- AL-KUTUBI, H., GASCON, J., SUDHÖLTER, E. J. R., *et al.* "Electrosynthesis of Metal-Organic Frameworks: Challenges and Opportunities", **ChemElectroChem**, v. 2, n. 4, p. 462–474, abr. 2015. DOI: 10.1002/celec.201402429. .
- AL-NUBI, M. A. A., HAMISU, A. M., WARDANA, F. Y., *et al.* "Lead–Organic Frameworks Containing Trimesic Acid: Facile Dissolution–Crystallization and Near-White Light Emission", **Crystal Growth & Design**, v. 19, n. 11, p. 6274–6282, nov. 2019. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00759. .
- ALAMMAR, T., HLOVA, I. Z., GUPTA, S., *et al.* "Luminescence properties of mechanochemically synthesized lanthanide containing MIL-78 MOFs", **Dalton Transactions**, v. 47, n. 22, p. 7594–7601, 2018. DOI: 10.1039/C7DT04771A. .
- ANTONELLI, A., COCCHI, M., FAVA, P., *et al.* "Automated evaluation of food colour by means of multivariate image analysis coupled to a wavelet-based classification algorithm", **Analytica Chimica Acta**, v. 515, n. 1, p. 3–13, jul. 2004. DOI: 10.1016/j.aca.2004.01.005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267004000339>.
- ARAÚJO, L., PINTO, F., COSTA, T., *et al.* "Diagnosis of Urological Cancer by 1H NMR Based Metabonomics Urinalysis: A Pilot Study", **British Journal of Medicine and Medical Research**, v. 19, n. 3, p. 1–8, 10 jan. 2017. DOI: 10.9734/BJMMR/2017/30340. Disponível em: <http://www.sciencedomain.org/abstract/17230>.
- ARMSTRONG, M. R., SENTHILNATHAN, S., BALZER, C. J., *et al.* "Particle size studies to reveal crystallization mechanisms of the metal organic framework HKUST-1 during sonochemical synthesis", **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 365–370, jan. 2017. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417716302085>.
- BLANITA, G., BORODI, G., LAZAR, M. D., *et al.* "Microwave assisted non-solvothermal synthesis of metal–organic frameworks", **RSC Advances**, v. 6, n. 31, p. 25967–25974, 2016. DOI: 10.1039/C5RA26097C. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA26097C>.

BOLDYREV, M. "Lead: properties, history, and applications", **WikiJournal of Science**, v. 1, n. 2, p. 7, 3 jul. 2018. DOI: 10.15347/wjs/2018.007. Disponível em: https://en.wikiversity.org/wiki/WikiJournal_of_Science/Lead:_properties,_history,_and_applications.

BRINSER, H. "Submarine Power Cables". 1976. **Anais [...]** [S.l.], IEEE, 1976. p. 79–82. DOI: 10.1109/OCEANS.1976.1154191. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1154191/>.

BURAGOHAİN, A., BISWAS, S. "Cerium-based azide- and nitro-functionalized UiO-66 frameworks as turn-on fluorescent probes for the sensing of hydrogen sulphide", **CrystEngComm**, v. 18, n. 23, p. 4374–4381, 2016. DOI: 10.1039/C6CE00032K. .

CAMPAGNOL, N., SOUZA, E. R., DE VOS, D. E., *et al.* "Luminescent terbium-containing metal–organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives", **Chem. Commun.**, v. 50, n. 83, p. 12545–12547, 2014. DOI: 10.1039/C4CC05742B. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CC05742B>.

CAMPAGNOL, N., VAN ASSCHE, T., BOUDEWIJNS, T., *et al.* "High pressure, high temperature electrochemical synthesis of metal–organic frameworks: films of MIL-100 (Fe) and HKUST-1 in different morphologies", **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 19, p. 5827, 2013. DOI: 10.1039/c3ta10419b. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta10419b>.

CAO, Y.-Y., GUO, X.-F., WANG, H. "High sensitive luminescence metal-organic framework sensor for hydrogen sulfide in aqueous solution: A trial of novel turn-on mechanism", **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 243, p. 8–13, maio 2017. DOI: 10.1016/j.snb.2016.11.085. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516318834>.

CHAE, H. K., SIBERIO-PÉREZ, D. Y., KIM, J., *et al.* "A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals", **Nature**, v. 427, n. 6974, p. 523–527, fev. 2004. DOI: 10.1038/nature02311. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nature02311>.

CHEN, C., ZHAO, D., LU, L., *et al.* "A simple and rapid colorimetric sensor for sulfide

anion detection based on redox reaction of ABTS with Au (III)", **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, n. lii, p. 1247–1253, dez. 2015. DOI: 10.1016/j.snb.2015.07.044. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.044>.

CROCI, G. "General methodology for the structural restoration of historic buildings: the cases of the Tower of Pisa and the Basilica of Assisi", **Journal of Cultural Heritage**, v. 1, n. 1, p. 7–18, jan. 2000. DOI: 10.1016/S1296-2074(99)00119-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1296207499001193>.

DALAPATI, R., BALAJI, S. N., TRIVEDI, V., *et al.* "A dinitro-functionalized Zr(IV)-based metal-organic framework as colorimetric and fluorogenic probe for highly selective detection of hydrogen sulphide", **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 245, p. 1039–1049, jun. 2017. DOI: 10.1016/j.snb.2017.02.005. .

DAVIDSON, A., RYMAN, J., SUTHERLAND, C. A., *et al.*, "Lead". **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. p. 1–55. DOI: 10.1002/14356007.a15_193.pub3. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a15_193.pub3.

DE FREITAS, C. U., DE CAPITANI, E. M., GOUVEIA, N., *et al.* "Lead exposure in an urban community: Investigation of risk factors and assessment of the impact of lead abatement measures", **Environmental Research**, v. 103, n. 3, p. 338–344, mar. 2007. DOI: 10.1016/j.envres.2006.09.004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935106002192>.

DENG, H.-J., LI, X.-H. "Poly[[tetraaquabis(μ 5 -1-carboxybenzene-3,5-dicarboxylato)dilead(II)] monohydrate]", **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 62, n. 10, p. m2467–m2469, out. 2006. DOI: 10.1107/S1600536806034829. .

DEY, C., KUNDU, T., BISWAL, B. P., *et al.* "Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function", **Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 70, n. 1, p. 3–10, 1 fev. 2014. DOI: 10.1107/S2052520613029557. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S2052520613029557>.

DHAKSHINAMOORTHY, A., LI, Z., GARCIA, H. "Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks", **Chem. Soc. Rev.**, v. 7, n. 22, p. 8134–8172, 2018. DOI: 10.1039/c8cs00256h. .

DING, H., EROKHIN, V., KUMAR RAM, M., *et al.* "Detection of hydrogen sulfide: the role of fatty acid salt Langmuir–Blodgett films", **Materials Science and Engineering: C**, v. 11, n. 2, p. 121–128, nov. 2000. DOI: 10.1016/S0928-4931(00)00195-8. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493100001958>.

EDDAOUDI, M., LI, H., YAGHI, O. M. "Highly Porous and Stable Metal–Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties", **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 7, p. 1391–1397, fev. 2000. DOI: 10.1021/ja9933386. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja9933386>.

ESCANDAR, G. M., DAMIANI, P. C., GOICOECHEA, H. C., *et al.* "A review of multivariate calibration methods applied to biomedical analysis", **Microchemical Journal**, v. 82, n. 1, p. 29–42, jan. 2006. DOI: 10.1016/j.microc.2005.07.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X05000846>.

FRONTANA-URIBE, B. A., LITTLE, R. D., IBANEZ, J. G., *et al.* "Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry", **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2099, 2010. DOI: 10.1039/c0gc00382d. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0gc00382d>.

FURUKAWA, H., CORDOVA, K. E., KEEFFE, M. O., *et al.* "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks The Chemistry and Applications of", **Science**, v. 341, p. 1230444, 2013. DOI: 10.1126/science.1230444. .

GELADI, P., KOWALSKI, B. R. "Partial least-squares regression: a tutorial", **Analytica Chimica Acta**, v. 185, p. 1–17, 1986. DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0003267086800289>.

GOTTESFELD, P., WERE, F. H., ADOGAME, L., *et al.* "Soil contamination from lead battery manufacturing and recycling in seven African countries", **Environmental Research**, v. 161, p. 609–614, fev. 2018. DOI: 10.1016/j.envres.2017.11.055. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935117317243>.

HARTMANN, M., KUNZ, S., HIMSL, D., *et al.* "Adsorptive Separation of Isobutene and Isobutane on Cu₃(BTC)₂", **Langmuir**, v. 24, n. 16, p. 8634–8642, ago. 2008.

DOI: 10.1021/la8008656. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la8008656>.

HAYRE, C. M., BLACKMAN, S., CARLTON, K., *et al.* "Attitudes and perceptions of radiographers applying lead (Pb) protection in general radiography: An ethnographic study", **Radiography**, v. 24, n. 1, p. e13–e18, fev. 2018. DOI:

10.1016/j.radi.2017.07.010. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1078817417301256>.

HE, S., HAI, J., SUN, S., *et al.* "Palladium Coordination Polymers Nanosheets: New Strategy for Sensitive Photothermal Detection of H₂S", **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 16, p. 10823–10829, 20 ago. 2019. DOI: 10.1021/acs.analchem.9b02468.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.9b02468>.

HELPER, G. A., MAGNUS, V. S., BÖCK, F. C., *et al.* "PhotoMetrix: An Application for Univariate Calibration and Principal Components Analysis Using Colorimetry on Mobile Devices", **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 2, p. 328–335, 2017. DOI: 10.5935/0103-5053.20160182. Disponível em:

<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0103-5053.20160182>.

HAWKING, Stephen. **Uma breve história do tempo**. Rio de Janeiro: Editora Intrínseca Ltda, 2001.

HIBBERT, D. B., MINKKINEN, P., FABER, N. M., *et al.* "IUPAC project: A glossary of concepts and terms in chemometrics", **Analytica Chimica Acta**, v. 642, n. 1–2, p. 3–5, maio 2009. DOI: 10.1016/j.aca.2009.02.020. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267009002694>.

HILDEBRANDT, T. M., GRIESHABER, M. K. "Three enzymatic activities catalyze the oxidation of sulfide to thiosulfate in mammalian and invertebrate mitochondria",

FEBS Journal, v. 275, n. 13, p. 3352–3361, jul. 2008. DOI: 10.1111/j.1742-

4658.2008.06482.x. Disponível em: [http://doi.wiley.com/10.1111/j.1742-](http://doi.wiley.com/10.1111/j.1742-4658.2008.06482.x)

[4658.2008.06482.x](http://doi.wiley.com/10.1111/j.1742-4658.2008.06482.x).

HOLLERMAN, J. J., FACKLER, M. L., COLDWELL, D. M., *et al.* "Gunshot wounds:

1. Bullets, ballistics, and mechanisms of injury.", **American Journal of Roentgenology**, v. 155, n. 4, p. 685–690, out. 1990. DOI:

10.2214/ajr.155.4.2119095. Disponível em:

<http://www.ajronline.org/doi/10.2214/ajr.155.4.2119095>.

HORWITZ, W., ALBERT, R. "The Horwitz ratio (HorRat): A useful index of method performance with respect to precision", **Journal of AOAC International**, v. 89, n. 4, p. 1095–1109, 2006. .

HU, L., LIN, X.-M., MO, J.-T., *et al.* "Lead-Based Metal–Organic Framework with Stable Lithium Anodic Performance", **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 8, p. 4289–4295, abr. 2017. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02663. .

JABARIAN, S., GHAFFARINEJAD, A. "Electrochemical Synthesis of NiBTC Metal Organic Framework Thin Layer on Nickel Foam: An Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction", **Journal of Inorganic and Organometallic**

Polymers and Materials, v. 29, n. 5, p. 1565–1574, 28 set. 2019. DOI:

10.1007/s10904-019-01120-4. Disponível em:

<http://link.springer.com/10.1007/s10904-019-01120-4>.

KARAMI, H., MASOOMI, B., ASADI, R. "Recovery of discarded sulfated lead-acid batteries by inverse charge", **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 4, p. 893–898, abr. 2009. DOI: 10.1016/j.enconman.2009.01.010. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890409000028>.

KLIMAKOW, M., KLOBES, P., THÜNEMANN, A. F., *et al.* "Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas", **Chemistry of Materials**, v. 22,

n. 18, p. 5216–5221, 28 set. 2010. DOI: 10.1021/cm1012119. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm1012119>.

LI, C., ZHU, Z., WANG, Y., *et al.* "Lead acetate produced from lead-acid battery for efficient perovskite solar cells", **Nano Energy**, v. 69, p. 104380, mar. 2020. DOI:

10.1016/j.nanoen.2019.104380. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285519310948>.

LI, L., SUN, F., JIA, J., *et al.* "Growth of large single MOF crystals and effective

separation of organic dyes", **CrystEngComm**, v. 15, p. 4094–4098, 2013. DOI: 10.1039/c3ce40137e. .

LI, M., DINCĂ, M. "Reductive Electrosynthesis of Crystalline Metal–Organic Frameworks", **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 33, p. 12926–12929, ago. 2011. DOI: 10.1021/ja2041546. .

LIANG, X., HE, Y., LIU, F., *et al.* "Solid-state potentiometric H₂S sensor combining NASICON with Pr₆O₁₁-doped SnO₂ electrode", **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 125, n. 2, p. 544–549, ago. 2007. DOI: 10.1016/j.snb.2007.02.050. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400507001621>.

LIU, J., ZHANG, J.-G., YANG, Z., *et al.* "Materials Science and Materials Chemistry for Large Scale Electrochemical Energy Storage: From Transportation to Electrical Grid", **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 8, p. 929–946, 25 fev. 2013. DOI: 10.1002/adfm.201200690. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201200690>.

LIU, K., TAN, Q., LIU, L., *et al.* "From Lead Paste to High-Value Nanolead Sulfide Products: A New Application of Mechanochemistry in the Recycling of Spent Lead–Acid Batteries", **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 9, p. 3547–3552, 9 mar. 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b07055. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.9b07055>.

MARX, S., KLEIST, W., BAIKER, A. "Synthesis, structural properties, and catalytic behavior of Cu-BTC and mixed-linker Cu-BTC-PyDC in the oxidation of benzene derivatives", **Journal of Catalysis**, v. 281, n. 1, p. 76–87, 2011. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.04.004. .

MATIAS, F. A. A., VILA, M. M. D. C., TUBINO, M. "A simple device for quantitative colorimetric diffuse reflectance measurements", **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 88, n. 1, p. 60–66, jan. 2003. DOI: 10.1016/S0925-4005(02)00309-X. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540050200309X>.

MCDONAGH, C., BURKE, C. S., MACCRAITH, B. D. "Optical Chemical Sensors", **Chemical Reviews**, v. 108, n. 2, p. 400–422, fev. 2008. DOI: 10.1021/cr068102g. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr068102g>.

MOHAMED EDDAOUDI DAVID B. MOLER, H. L. I. B. C. T. M. R. M. O., YAGHI, O. M. "Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for Building Units as a Basis for Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks", **Acc. Chem. Res**, v. 34, n. 4, p. 319–330, 2001. .

MOMMA, K., IZUMI, F. "VESTA : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis", **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653–658, 1 jun. 2008. DOI: 10.1107/S0021889808012016. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889808012016>.

MOSELEY, P. T., RAND, D. A. J., GARCHE, J., "Lead–acid batteries for future automobiles". **Lead-Acid Batteries for Future Automobiles**, [S.l.], Elsevier, 2017. p. 601–618. DOI: 10.1016/B978-0-444-63700-0.00021-0. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444637000000210>.

MUELLER, U., SCHUBERT, M., TEICH, F., *et al.* "Metal–organic frameworks—prospective industrial applications", **J. Mater. Chem.**, v. 16, n. 7, p. 626–636, 2006. DOI: 10.1039/B511962F. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B511962F>.

NAGARKAR, S. S., DESAI, A. V., GHOSH, S. K. "A Nitro-Functionalized Metal-Organic Framework as a Reaction-Based Fluorescence Turn-On Probe for Rapid and Selective H₂S Detection", **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 28, p. 9994–9997, jul. 2015. DOI: 10.1002/chem.201501043. .

OLIVIERI, A. C. "Analytical Advantages of Multivariate Data Processing. One, Two, Three, Infinity?", **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 15, p. 5713–5720, ago. 2008. DOI: 10.1021/ac800692c. .

OLIVIERI, A. C. "Analytical Figures of Merit: From Univariate to Multiway Calibration", **Chemical Reviews**, v. 114, n. 10, p. 5358–5378, maio 2014. DOI: 10.1021/cr400455s. .

PANDEY, S. K., KIM, K.-H., TANG, K.-T. "A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide", **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 32, p. 87–99, fev. 2012. DOI: 10.1016/j.trac.2011.08.008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993611003153>.

PEARSON, R. G. "Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles", **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 9, p. 581, set. 1968. DOI: 10.1021/ed045p581. .

RADA, M., POPA, A., RADA, S., *et al.* "Recycled and vanadium-doped materials as negative electrode of the lead acid battery", **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 8, p. 2435–2445, 29 ago. 2019. DOI: 10.1007/s10008-019-04310-9. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-019-04310-9>.

RADA, S., CUIBUS, D., VERMESAN, H., *et al.* "Structural and electrochemical properties of recycled active electrodes from spent lead acid battery and modified with different manganese dioxide contents", **Electrochimica Acta**, v. 268, p. 332–339, abr. 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.135. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468618304407>.

RAJ, A., IBRAHIM, S., JAGANNATH, A. "Combustion kinetics of H₂S and other sulfurous species with relevance to industrial processes", **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 80, p. 100848, set. 2020. DOI: 10.1016/j.pecs.2020.100848. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128520300587>.

REIFFENSTEIN, R. J., HULBERT, W. C., ROTH, S. H. "Toxicology Of Hydrogen Sulfide", **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, v. 32, n. 1, p. 109–134, 1 jan. 1992. DOI: 10.1146/annurev.pharmtox.32.1.109. Disponível em: <http://pharmtox.annualreviews.org/cgi/doi/10.1146/annurev.pharmtox.32.1.109>.

ROBINSON, J. T., TABAKMAN, S. M., LIANG, Y., *et al.* "Ultrasmall Reduced Graphene Oxide with High Near-Infrared Absorbance for Photothermal Therapy", **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 17, p. 6825–6831, 4 maio 2011. DOI: 10.1021/ja2010175. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja2010175>.

SAJADI, S. A. A., ALAMOLHODA, A. A. "Synthesis and properties of lead oxide carbonate", **Inorganic Materials**, v. 42, n. 10, p. 1099–1103, out. 2006. DOI: 10.1134/S0020168506100098. .

SCHLICHTER, K., KRATZKE, T., KASKEL, S. "Improved synthesis, thermal stability

and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1–2, p. 81–88, ago. 2004. DOI: 10.1016/j.micromeso.2003.12.027. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181104001374>.

SHAH, S. S. A., NAJAM, T., ASLAM, M. K., *et al.* "Recent advances on oxygen reduction electrocatalysis: Correlating the characteristic properties of metal organic frameworks and the derived nanomaterials", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, p. 118570, jul. 2020. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118570. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337319313165>.

SHANMUGARAJ, K., ILANCHELIAN, M. "Colorimetric determination of sulfide using chitosan-capped silver nanoparticles", **Microchimica Acta**, v. 183, n. 5, p. 1721–1728, 2016. DOI: 10.1007/s00604-016-1802-y. .

SJÖSTRÖM, M., WOLD, S., LINDBERG, W., *et al.* "A multivariate calibration problem in analytical chemistry solved by partial least-squares models in latent variables", **Analytica Chimica Acta**, v. 150, p. 61–70, 1983. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)85460-4. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267000854604>.

STONE M. "Cross-Validatory Choice and Assessment of Statistical Predictions", **Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)**, v. 36, n. 2, p. 111–147, 1974. .

SULLIVAN, J. L., GAINES, L. "Status of life cycle inventories for batteries", **Energy Conversion and Management**, v. 58, p. 134–148, jun. 2012. DOI: 10.1016/j.enconman.2012.01.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890412000179>.

TAN, L., ZHOU, Y., REN, F., *et al.* "Ultrasmlal PbS quantum dots: a facile and greener synthetic route and their high performance in luminescent solar concentrators", **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 21, p. 10250–10260, 2017. DOI: 10.1039/C7TA01372H. .

TRETTENHAHN, G. L. J., NAUER, G. E., NECKEL, A. "Vibrational spectroscopy on the PbO-PbSO_4 system and some related compounds", **Vibrational Spectroscopy**,

v. 5, n. 1, p. 85–100, abr. 1993. DOI: 10.1016/0924-2031(93)87058-2. .

VAN ASSCHE, T. R. C., DESMET, G., AMELOOT, R., *et al.* "Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 158, p. 209–213, ago. 2012. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.03.029. .

VARGA, A., BOZÓKI, Z., SZAKÁLL, M., *et al.* "Photoacoustic system for on-line process monitoring of hydrogen sulfide (H₂S) concentration in natural gas streams", **Applied Physics B**, v. 85, n. 2–3, p. 315–321, 26 nov. 2006. DOI: 10.1007/s00340-006-2388-6. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00340-006-2388-6>.

VIKRANT, K., KUMAR, V., OK, Y. S., *et al.* "Metal-organic framework (MOF)-based advanced sensing platforms for the detection of hydrogen sulfide", **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 263–281, ago. 2018. DOI: 10.1016/j.trac.2018.05.013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993618301729>.

VIRJI, S., FOWLER, J. D., BAKER, C. O., *et al.* "Polyaniline Nanofiber Composites with Metal Salts: Chemical Sensors for Hydrogen Sulfide", **Small**, v. 1, n. 6, p. 624–627, jun. 2005. DOI: 10.1002/smll.200400155. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/smll.200400155>.

WAHYU LESTARI, W., SHAHAB, S., HIKMA NOVITA, T., *et al.* "Electrosynthesis of coordination polymers containing magnesium(II) and benzene 1,3,5-tricarboxylate: the influence of solvents and electrolytes toward the dimensionality", **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 509, p. 012149, 3 maio 2019. DOI: 10.1088/1757-899X/509/1/012149. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/509/1/012149>.

WANG, Zhaohui, MA, Y., YU, X., *et al.* "Targeting CXCR4-CXCL12 Axis for Visualizing, Predicting, and Inhibiting Breast Cancer Metastasis with Theranostic AMD3100-Ag₂S Quantum Dot Probe", **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 23, p. 1800732, jun. 2018. DOI: 10.1002/adfm.201800732. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201800732>.

WANG, Zirui, WANG, X., LI, J., *et al.* "Eu³⁺/TFA Functionalized MOF as Luminescent Enhancement Platform: A Ratiometric Luminescent Sensor for

Hydrogen Sulfide in Aqueous Solution", **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 29, n. 6, p. 2124–2132, nov. 2019. DOI: 10.1007/s10904-019-01171-7. .

WOLD, S., SJÖSTRÖM, M., ERIKSSON, L. "PLS-regression: a basic tool of chemometrics", **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, n. 2, p. 109–130, out. 2001. DOI: 10.1016/S0169-7439(01)00155-1. .

WU, R.-Z., YANG, X., ZHANG, L.-W., *et al.* "Luminescent lanthanide metal–organic frameworks for chemical sensing and toxic anion detection", **Dalton Transactions**, v. 46, n. 30, p. 9859–9867, 2017. DOI: 10.1039/C7DT01790A. .

XIN, X., DAI, F., LI, F., *et al.* "A visual test paper based on Pb(II) metal–organic nanotubes utilized as a H_2S sensor with high selectivity and sensitivity", **Analytical Methods**, v. 9, n. 21, p. 3094–3098, 2017. DOI: 10.1039/C7AY00627F. .

XIN, X., WANG, J., GONG, C., *et al.* "Cyclodextrin-Based Metal-Organic Nanotube as Fluorescent Probe for Selective Turn-On Detection of Hydrogen Sulfide in Living Cells Based on H_2S -Involved Coordination Mechanism", **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 21951, 25 abr. 2016. DOI: 10.1038/srep21951. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/srep21951>.

YAGHI, O. M., LI, H. "Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels", **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 41, p. 10401–10402, out. 1995. DOI: 10.1021/ja00146a033. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00146a033>.

YANG, H. M., SONG, X. L., YANG, T. L., *et al.* "Electrochemical synthesis of flower shaped morphology MOFs in an ionic liquid system and their electrocatalytic application to the hydrogen evolution reaction", **RSC Adv.**, v. 4, n. 30, p. 15720–15726, 2014. DOI: 10.1039/C3RA47744D. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3RA47744D>.

YOURONG, W., HEQING, Y., E'FENG, W. "The electrochemical oxidation and the quantitative determination of hydrogen sulfide on a solid polymer electrolyte-based system", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 497, n. 1–2, p. 163–167, fev.

2001. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00449-6. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072800004496>.

ZHANG, L., LI, Z.-J., LIN, Q.-P., *et al.* "Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Hybrid Inorganic–Organic Framework Materials Formed by Lead Aromatic Carboxylates: Inorganic Connectivity Variation from 0D to 3D", **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 14, p. 6517–6525, jul. 2009. DOI: 10.1021/ic900425r. .