UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, FÍSICO-QUÍMICA E INORGÂNICA

Isabela Fernanda Rossi

Automontagem de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) em escala nanométrica.

ARARAQUARA
2022

ISABELA FERNANDA ROSSI

Automontagem de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) em escala nanométrica.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profª. Drª. Regina Célia Galvão Frem

Araraquara

2022

R832a

Rossi, Isabela Fernanda
Automontagem de Metal-Organic Frameworks (MOFs) em escala nanométrica / Isabela Fernanda Rossi. -- Araraquara, 2022
89 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientadora: Regina Célia Galvão Frem

1. Nanopartículas. 2. Microondas. 3. Európio. 4. Lantanídeos. 5. Luminescência. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Automontagem de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) em escala nanométrica."

AUTORA: ISABELA FERNANDA ROSSI

ORIENTADORA: REGINA CÉLIA GALVÃO FREM

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Química, pela Comissão Examinadora:

gov.br
Documento assinado digitalmente
REGINA CELIA GALVAO FREM
Data: 25/11/2022 17:07:49-0300
Verifique em https://verificador.iti.br

Prof.ª Dr.ª REGINA CÉLIA GALVÃO FREM (Participaçao Virtual)
Departamento de Quimica Analitica, Fisico-Quimica e Inorganica / Instituto de Quimica - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. LEANDRO MARTINS (Participaçao Virtual)
Departamento de Engenharia, Fisica e Matematica / Instituto de Quimica - UNESP - Araraquara

Dr. RENAN LIRA DE FARIAS (Participaçao Virtual)
Departamento de Química / Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC - Rio de Janeiro

Araraquara, 16 de novembro de 2022

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Isabela Fernanda Rossi

Nome em citações bibliográficas: ROSSI, I. F.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Departamento de Analítica, Físico-Química e Inorgânica, Instituto de Química UNESP Araraquara.

Av. Prof. Francisco Degni, no 55, Jardim Quitandinha, Araraquara, SP, Brasil.

CEP: 14800-900

Endereço eletrônico: isabelafnrossi@gmail.com / isabela.rossi@unesp.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2020 - 2022 – Mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, Instituto de Química de Araraquara (Bolsista CAPES)

2020 - Atualmente – Bacharelado em Química Tecnológica, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, Instituto de Química de Araraquara.

2016 - 2020 – Bacharelado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, Instituto de Química de Araraquara.

Trabalho de Conclusão de Curso: Rossi, Isabela Fernanda. Análise de amidas de *Piper arboreum* por espectrometria de massas: uma comparação entre as técnicas *leaf-spray-EM* e CLAE-EM/EM. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2019.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2019 – Monitora na disciplina “Estatística” do curso de Bacharelado em Química.

Docente responsável: Prof. Dr. Jorge Manuel Vieira Capela.

2018 - 2019 - Iniciação científica em Química Orgânica

Projeto: Amidas de *P. arboreum*: isolamento e avaliação da bioatividade frente a bactérias multirresistentes.

Orientadora: Profª Drª Maysa Furlan.

2016 – 2017 - Projeto de extensão PROENC – Programa de Ensino de Ciências

Docente responsável: Profª Drª Vivian Vanessa França Henn.

ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS

2019 – 49ª Semana da Química do Instituto de Química da UNESP – Araraquara

2017 – 47ª Semana da Química do Instituto de Química da UNESP – Araraquara

Dedico este trabalho aos meus pais e minha irmã, e toda à minha família, por não terem medido esforços para que meu sonho se tornasse realidade, por sempre acreditarem em mim, e me apoiarem com muito amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida, minha saúde e, pela oportunidade e perseverança que me concedeu para que fosse possível realizar mais um dos meus sonhos.

Agradeço aos meus pais, Luís e Cecília, à minha irmã Maria Eduarda e aos meus avós, por sempre acreditarem em mim. Pelo apoio, amor, carinho, e todas as palavras de incentivo que sempre me deram nesses anos.

Agradeço à minha orientadora Profa. Dra. Regina Frem, pela oportunidade de realizar este trabalho, por sua confiança, paciência, incentivo, apoio e ensinamentos que ultrapassam a vida acadêmica. Lembrarei sempre da forma como me recebeu de braços abertos e com tanto carinho.

Aos meus amigos e colegas de laboratório: Guilherme, Caroline, Augusto, Renan Marson, Christian, Lucas, Laís, Marina, Emmanuel, Rafael, e a todos do grupo Organometálicos, por tanta troca, conversas e momentos especiais que passamos durante estes anos. Levarei sempre comigo.

Aos meus amigos: Ana, Laíze, Gabriel, Gabriela, Isabela, Larissa, Mayara, Thaís, Ysabela, Camila e Pedro por sempre me apoiarem, incentivarem e estarem comigo em todos os momentos.

A todos os professores do Instituto de Química de Araraquara, por todo ensinamento e conhecimento transmitido. E também a todos os funcionários por proporcionar o melhor ambiente para a realização de tantos trabalhos.

À todas as pessoas que fizeram parte da minha vida e contribuíram de forma direta ou indireta para que fosse possível chegar até aqui, me proporcionando crescimento profissional e pessoal.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

OBRIGADA A TODOS!

RESUMO

As Redes Metalorgânicas (em inglês, *Metal-Organic Frameworks* ou MOFs) são uma subclasse dos Polímeros de Coordenação. Características como alta cristalinidade, alta área específica, porosidade permanente, baixa densidade e altas estabilidades térmica e química, além da possibilidade de funcionalização, fazem das MOFs um alvo de grande interesse para aplicações em áreas como armazenamento e separação de gases, catálise, fotônica e *drug delivery*. Em algumas delas é necessário que as MOFs estejam em escala nanométrica e dentro desse contexto, a preparação de nanopartículas uniformes desse tipo de material poroso ainda é um grande desafio. Estratégias como o uso de moduladores de coordenação e/ou a utilização da rota sintética assistida por micro-ondas podem facilitar a formação desses materiais em nanoescala. Assim, esse trabalho propõe investigar o papel de alguns parâmetros de síntese na preparação de nanopartículas do material Eu-MOF, uma MOF luminescente baseada no íon Eu^{3+} e nos ligantes orgânicos ácido 2-aminotereftálico e 1,10-fenantrolina. Visando, então, um maior controle sobre o tamanho e a morfologia das partículas, os moduladores de coordenação piridina, ácido acético e ácido fórmico, em duas razões modulador/ligante distintas (*fator r = 20* e *60*), além de duas rotas sintéticas distintas, hidrotérmica convencional e hidrotérmica assistida por micro-ondas, foram utilizados. As partículas relacionadas aos compostos formados utilizando a piridina como modulador apresentaram-se na forma de bastões e em escala nanométrica (entre 64,0 – 400 nm), tanto na síntese pelo aquecimento convencional, quanto na assistida por micro-ondas. Entretanto, o padrão de raios X destes materiais diferem do padrão da MOF sem modulador, indicando a provável formação de uma segunda fase, ainda desconhecida. Já os compostos formados com a utilização dos moduladores ácidos, observou-se através dos espectros FTIR, difratogramas e imagens MEV que, em ambas as rotas sintéticas, há indícios de uma provável mistura entre a fase original do material e uma segunda fase, também desconhecida. Os compostos sintetizados com piridina foram utilizados para a obtenção de filmes que possuem como substrato o PMMA, um polímero inerte. Através de uma análise comparativa entre os espectros de luminescência das amostras na forma de pó e de filmes, o PMMA mostrou-se uma matriz adequada para o suporte das partículas em aplicações onde a utilização da MOF na forma de pó é inviável.

Palavras-chave: MOFs; nanopartículas; moduladores de coordenação; síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas; íons lantanídeos.

ABSTRACT

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are a subclass of Coordination Polymers. Characteristics such as high crystallinity, high specific area, permanent porosity, low density, and high thermal and chemical stabilities, as well as the possibility of functionalization, make MOFs a target of great interest for applications in some areas, such as storage and separation of gases, catalysis, photonics, and drug delivery. In some of them it is necessary MOFs in nanometer scale, thus the preparation of uniform nanoparticles of this type of porous material is still a challenge. Strategies such as the use of coordination modulators and/or the use of the microwave-assisted synthetic route can facilitate the formation of these materials at the nanoscale. From this perspective, the work proposes to investigate the role of some synthesis parameters in the preparation of nanoparticles of the Eu-MOF material, a luminescent MOF based on the Eu^{3+} ion and the organic ligands 2-aminoterephthalic acid and 1,10-phenanthroline. Therefore, aiming at greater control over the size and morphology of the particles, the coordination modulators pyridine, acetic acid and formic acid, in two different modulator/ligand ratios (factor r = 20 and 60), in addition to two different synthetic routes, conventional hydrothermal and microwave-assisted hydrothermal, were used. The particles related to the compounds formed using pyridine as modulator were obtained as nanometric rods (between 64,0 - 400 nm), both in conventional heating and microwave synthesis. However, the X-ray pattern of these materials differs from the pattern of the synthesized MOF without modulator, indicating the probable formation of a second phase, which is still unknown. For the compounds formed with the use of acid modulators in both synthetic routes, it was observed via FTIR spectra, diffractograms, and SEM images indications of a probable mixture between the original phase of the material and a second phase, which is also still unknown. The compounds synthesized with pyridine were also used to obtain films that have the inert polymer, PMMA, as substrate. By means of a comparative analysis between the luminescence spectra of the samples in the form of powder and films, PMMA proved to be an adequate matrix for supporting particles in applications where the use of MOF in powder form is unfeasible.

Keywords: MOFs; nanoparticles; coordination modulators; microwave-assisted hydrothermal synthesis; lanthanide ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquematização do comportamento estrutural das MOFs de diferentes gerações segundo o conceito hóspede (H) - hospedeiro (MOFs). 17
Figura 2 - Esquema gráfico da introdução de calor e distribuição de temperatura no meio reacional utilizando síntese solvotérmica convencional e assistida por micro-ondas. 19
Figura 3 – Representação esquemática da nucleação e crescimento de nanopartículas de acordo com o modelo de LaMer. 21
Figura 4 - Equilíbrios químicos que controlam o crescimento dos cristais de MOFs segundo o modelo cinético. 22
Figura 5 - Mecanismo proposto para explicar o papel do controle do pH em conjunto com o uso de moduladores químicos no ajuste do tamanho de partículas das MOFs. 23
Figura 6 - Tamanhos dos nanocristais de MIL-101(Cr) diminuindo com o aumento dos valores de pKa dos moduladores. 25
Figura 7 - Esquema do efeito da concentração de um modulador ácido no tamanho do cristal. 26
Figura 8 - Representação esquemática do efeito antena em compostos de coordenação de lantanídeos. 28
Figura 9 - Diagrama de energia do íon Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando os termos de repulsão inter-eletrônica, os níveis de acoplamento spin-órbita e os efeitos do campo cristalino. 29
Figura 10 - Ambiente de coordenação e geometria do Eu^{3+} na Eu-MOF (európio – vermelho; oxigênio – rosa; nitrogênio – azul; carbono – cinza; hidrogênio – amarelo) 30
Figura 11 - Diagrama ORTEP da unidade assimétrica da Eu-MOF. 31
Figura 12 - Modos de coordenação do ligante H_2atpt na Eu-MOF (M – európio). 32
Figura 13 - Eu-MOF bidimensional construída através da sua SBU e do ligante H_2atpt (európio – vermelho; oxigênio – rosa; nitrogênio – azul; carbono – cinza; hidrogênio – amarelo) 32
Figura 14 - Estruturas do ligante (a) Ácido 2-aminotereftálico (H_2atpt) e (b) 1,10-fenantrolina. 35
Figura 15 - Espectros FTIR dos ligantes orgânicos H_2atpt e fenantrolina. 41
Figura 16 - Espectros FTIR das amostras sintetizadas através da rota hidrotérmica convencional. 42
Figura 17 - Difratogramas de raios X (método de pó) das amostras de Eu-MOF sintetizadas a partir da rota hidrotérmica convencional e da Eu-MOF simulada. 48
Figura 18 - Imagens MEV da amostra Eu-MOF_SemModulador_Ht 49
Figura 19 - Imagens MEV das amostras (a-b) Eu-MOF_HAc(20)_Ht e (c-d) Eu-MOF_HAc(60)_Ht. 50
Figura 20 - Imagens MEV das amostras **Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht**. 51
Figura 21 - Imagens MEV das amostras (a-b) Eu-MOF_pyr(20)_Ht e (c-d) Eu-MOF_pyr(60)_Ht. 52
Figura 22 - Imagens MET das amostras (a-b) **Eu-MOF_pyr(20)_Ht**; (c-d) **Eu-MOF_pyr(60)_Ht**. 53
Figura 23 - Espectros EDS das amostras (a) **Eu-MOF_SemModulador_Ht**; (b) **Eu-MOF_HAc(20)_Ht**; (c) **Eu-MOF_HAc(60)_Ht**; (d) **Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht**; (e) **Eu-MOF_pyr(20)_Ht**; (f) **Eu-MOF_pyr(60)_Ht**. 55
Figura 24 - Espectros de excitação normalizados das amostras sintetizadas pela rota hidrotérmica convencional (λem = 616,5 nm). 56
Figura 25 - Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente e normalizados das amostras sintetizadas pela rota hidrotérmica convencional (λex = 367 nm). 57
Figura 26 - Espectros FTIR das amostras sintetizadas através da rota hidrotérmica assistida por micro-ondas. 59
Figura 27 - Difratogramas de raios X (método de pó) das amostras de Eu-MOF sintetizadas a partir da rota hidrotérmica assistida por micro-ondas e da Eu-MOF simulada. 66
Figura 28 - Imagens MEV da amostra **Eu-MOF_SemModulador_MW**. 68
Figura 29 - Imagens MEV da amostra **Eu-MOF_HAc(20)_MW**. 69

Figura 30 – Imagens MEV da amostra **Eu-MOF_HAc(60)_MW**. 70
Figura 31 - Imagens MEV da amostra **Eu-MOF_HFórmico(20)_MW**. 71
Figura 32 - Imagens MEV da amostra Eu-MOF_pyr(20)_MW. 72
Figura 33 - Imagens MEV da amostra **Eu-MOF_pyr(60)_MW**. 73
Figura 34 - Imagens MET das amostras (a-b) **Eu-MOF_pyr(20)_MW** e (c-d) **Eu-MOF_pyr(60)_MW**. . 74
Figura 35 – Espectros EDS das amostras (a) Eu-MOF_SemModulador_MW; (b) Eu-MOF_HAc(20)_MW; (c) Eu-MOF_HFórmico(20)_MW; (d) Eu-MOF_pyr(20)_MW; (e) Eu-MOF_pyr(60)_MW. 75
Figura 36 - Espectros de excitação normalizados das amostras sintetizadas pela rota hidrotérmica assistida por micro-ondas (λem = 616,5 nm). 76
Figura 37 - Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente e normalizados das amostras sintetizadas pela rota hidrotérmica assistida por micro-ondas (λex = 367 nm). 77
Figura 38 - Imagens MEV dos filmes **(a-b)** F_Eu-MOF_SemModulador_Ht; **(c-d)** F_Eu-MOF_pyr(20)_Ht **(e-f)** F_Eu-MOF_SemModulador_MW **(g-h)** F_Eu-MOF_pyr(20)_MW. 80
Figura 39 - Espectros de excitação normalizados dos filmes obtidos F_Eu-MOF_SemModulador_Ht; F_Eu-MOF_pyr(20)_Ht; F_Eu_MOF_pyr(20)_MW (λem = 616,5 nm). 81
Figura 40 - Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente e normalizados dos filmes F_Eu-MOF_SemModulador_Ht; F_Eu-MOF_pyr(20)_Ht; F_Eu-MOF_pyr(20)_MW (λex = 367 nm). ... 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais utilizados no estudo. 36
Tabela 2 - Nomenclatura das amostras obtidas via síntese hidrotérmica convencional com auxílio de moduladores. 37
Tabela 3 - Nomenclatura das amostras obtidas via síntese hidrotérmica convencional assistida por micro-ondas com auxílio de moduladores. 38
Tabela 4 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_SemModulador_Ht. 43
Tabela 5 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_HAc(20)_Ht 44
Tabela 6 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht 45
Tabela 7 - Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_pyr(20)_Ht 46
Tabela 8 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_pyr(60)_Ht 47
Tabela 9 - Transições intraconfiguracionais observadas das amostras sintetizadas via rota hidrotérmica convencional. 58
Tabela 10 - Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_SemModulador_MW. 60
Tabela 11 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_HAc(20)_MW. 61
Tabela 12 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_HAc(60)_MW. 62
Tabela 13 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_HFórmico(20)_MW. 63
Tabela 14 - Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_pyr(20)_MW. 64
Tabela 15 - Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_pyr(60)_MW. 65
Tabela 16 – Transições intraconfiguracionais observadas das amostras sintetizadas via rota hidrotérmica assistidas por micro-ondas. 78
Tabela 17 - Transições intraconfiguracionais observadas dos filmes obtidos. 83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C_{nuc} - concentração crítica de nucleação

C_{sat} - concentração de saturação

DRX - Difratometria de raios X

FTIR - *Fourier-transform infrared spectroscopy* (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)

H_2atpt - Ácido 2-aminotereftálico

HAc – ácido acético

HFórmico – ácido fórmico

Ht – método hidrotérmico convencional

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

Ln-MOF – *Lanthanide Metal-Organic Framework* (rede metalorgânica baseada em íons lantanídeos)

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV-FEG - *Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope* (microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo de alta resolução)

MOFs - *Metal-Organic Frameworks* (rede metalorgânica)

MW – *Microwave* (micro-ondas)

NPs - nanopartículas

PMMA – polimetilmetacrilato

Pyr – *pyridine* (piridina)

SBUs - *Secondary building unit* (unidades de construção secundária)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16

1.1 *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) 16

1.2 Síntese de MOFs 18

1.3 Controle sobre o crescimento das partículas de MOFs 20

1.4 LnMOFs (*Lanthanide Metal-Organic Frameworks*) 26

1.4.1 Eu-MOF 29

2 OBJETIVOS 34

2.1 Gerais 34

2.2 Específicos 34

3 MATERIAIS E MÉTODOS 35

3.1 Materiais 35

3.2 Sínteses 36

3.3 Obtenção de filmes contendo o sistema Eu-MOF e PMMA (polimetilmetacrilato) 38

3.4 Métodos Instrumentais 39

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 41

4.1 Síntese hidrotérmica convencional da Eu-MOF 41

4.1.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) 41

4.1.2 Difração de Raios X de pó (DRX) 47

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) 49

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 53

4.1.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) 54

4.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência 56

4.2 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas da Eu-MOF 58

4.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) 59

4.2.2 Difração de Raios X de pó (DRX) 66

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) 67

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 73

4.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva 74

4.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência 76

4.3 Filmes contendo o sistema Eu-MOF e o polímero PMMA 78

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) 79

4.3.2 Espectroscopia de Fotoluminescência 81

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS 84

REFERÊNCIAS 87

1 INTRODUÇÃO

1.1 *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)

As *Metal-Organic Frameworks* são uma subclasse dos polímeros de coordenação (sólidos de coordenação que se estendem em uma, duas ou três dimensões), construídas a partir da interação entre íons ou clusters metálicos e ligantes orgânicos polidentados, sendo estruturas bi- ou tridimensionais. Elas têm sua definição recomendada pela IUPAC como sendo “redes de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias”. (BATTEN et al., 2013; ZHOU; KITAGAWA, 2014).

Por conta de suas propriedades bem características, tais como: alta cristalinidade, alta área específica, porosidade permanente, baixa densidade e estabilidades térmica e química relativamente altas (comparadas aos compostos de coordenação de baixa nuclearidade) (ESCOBAR-HERNANDEZ et al., 2022), as MOFs têm sido alvo de grande interesse. Além disso, é possível funcionalizar os poros das MOFs, tornando-as ainda mais atrativas para diversas aplicações (FREM et al., 2018). Dessa forma, por conta dessas importantes propriedades, esses materiais apresentam uma vasta gama de aplicações em algumas áreas como armazenamento e separação de gases, catálise, fotônica, *drug delivery*, entre outras (WANG et al., 2018).

As MOFs são materiais que podem ser classificados como sendo de primeira, segunda, terceira ou quarta geração por conta de suas propriedades características conforme ilustra a Figura 1. A porosidade permanente confere às MOFs a possibilidade de remover completamente uma molécula (hóspede) de dentro da cavidade do material sem que ocorra o colapso da estrutura (hospedeiro) (CORMA; GARCIA; I XAMENA, 2010; LIU et al., 2014).

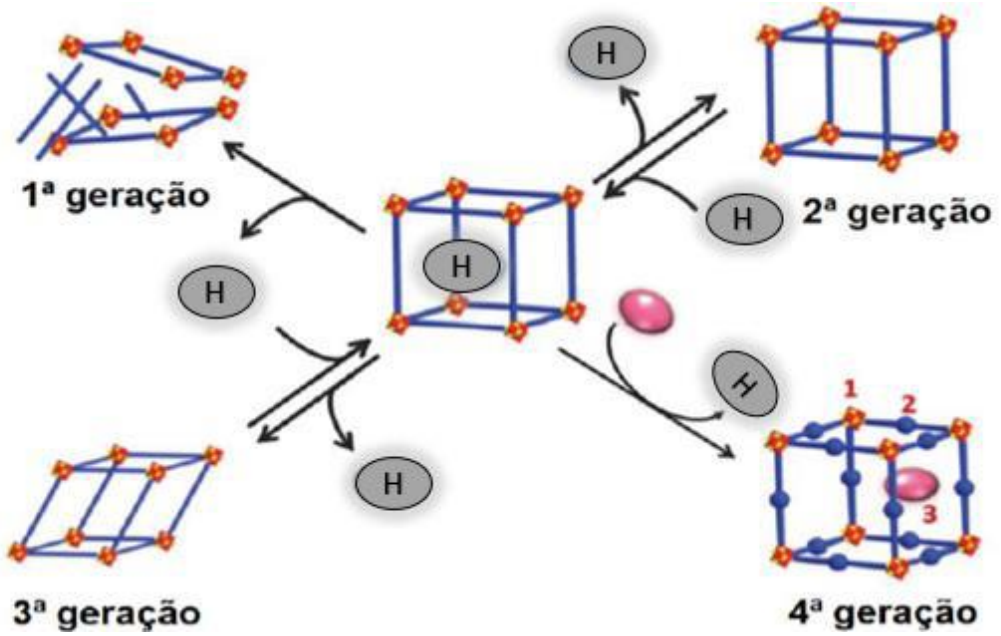


Figura 1 – Esquematização do comportamento estrutural das MOFs de diferentes gerações segundo o conceito hóspede (H) - hospedeiro (MOFs).
Fonte: Adaptado de LIU et al., 2014.

As MOFs de primeira geração englobam compostos nos quais apenas um íon metálico funciona como nó (vértice) da rede metalorgânica, trazendo como consequência o colapso estrutural após a remoção de moléculas hóspedes dos poros da matriz (em geral, moléculas de solvente). Ou seja, quando os vértices de uma MOF forem constituídos apenas por um íon metálico a estrutura pode se colapsar, sendo possível então, utilizá-la apenas uma única vez. Isto ocorre uma vez que a ligação entre um único íon e o ligante não apresenta força suficiente para conservar a estrutura rígida ao tentar remover as moléculas de solvente ocluídas nas cavidades, (LIU et al., 2014).

Já as MOFs de segunda geração são aquelas em que os vértices da estrutura são compostos pelas SBUs (*Secundary Building Units*), que são blocos de construção rígidos formados por clusters metálicos que conferem a estrutura da MOF uma maior estabilidade ao remover as moléculas de suas cavidades (FREM et al., 2018; LIU et al., 2014).

As MOFs de terceira geração são aquelas que apresentam uma certa flexibilidade estrutural (MOFs dinâmicas), fazendo com que a estrutura se deforme de forma reversível na presença de uma molécula hóspede. A estrutura também pode ser deformada em resposta a um estímulo externo, como pressão, luz e

temperatura mantendo-se a topologia, fase e porosidade do material (KITAGAWA; KONDO, 1998).

As MOFs de quarta geração são aquelas que podem sofrer modificações pós-sintéticas (funcionalizações) com o objetivo de reconhecimento molecular de sítios específicos, sendo que a substância introduzida por essas funcionalizações passa a fazer parte da estrutura do material e a MOF mantem sua topologia e integridade estrutural (FREM et al., 2018; LIU et al., 2014).

1.2 Síntese de MOFs

Muitas rotas e métodos sintéticos têm sido abordados e discutidos na literatura para a preparação de MOFs. A maior parte dessas abordagens são métodos que ocorrem com a mistura de íons metálicos e ligantes orgânicos em solução, como por exemplo: métodos solvotérmicos - ou hidrotérmico - (aquecimento elétrico convencional e assistido por micro-ondas), sonoquímico e difusão. Do ponto de vista ambiental, sínteses do estado sólido são mais apropriadas, destacando-se a síntese mecanoquímica (livre de solvente) (FREM et al., 2018).

Na síntese desses materiais, acontece o processo chamado *self-assembly* (automontagem), em que os componentes formam estruturas organizadas como consequência da interação entre eles. Este processo é regido pela termodinâmica com a formação de um material que apresenta energia menor do que dos seus precursores (DANTAS RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014).

O método solvotérmico convencional é o mais utilizado para a síntese da maioria das MOFs e consiste em uma abordagem que necessita de períodos prolongados de reação (dias), temperaturas relativamente altas (~400 K) e pressões elevadas, além do uso de solventes tóxicos e de alto ponto de ebulição, como a dimetilformamida (DMF). Há também algumas limitações dessa rota que prejudicam o processo de cristalização das MOFs, resultando em formação de fases impuras, e baixos rendimentos (CHEONG; MOH, 2018; FREM et al., 2018).

Como alternativa ao método solvotérmico convencional, a técnica assistida por micro-ondas permite um processo de nucleação rápido e uniforme o que leva a

distribuição de tamanho de partículas mais homogênea assim como fases mais puras (GIMÉNEZ-MARQUÉS et al., 2016; KHAN; JHUNG, 2015; ZHAO et al., 2022)

Como representado na Figura 2, na síntese solvotérmica convencional o calor vem de fora para dentro do meio reacional através de transferência por convecção (deixando as paredes do frasco muito quentes), enquanto que no método assistido por micro-ondas, a radiação atravessa a parede do frasco e aquece diretamente a mistura a nível molecular de forma mais homogenea (CHEONG; MOH, 2018).

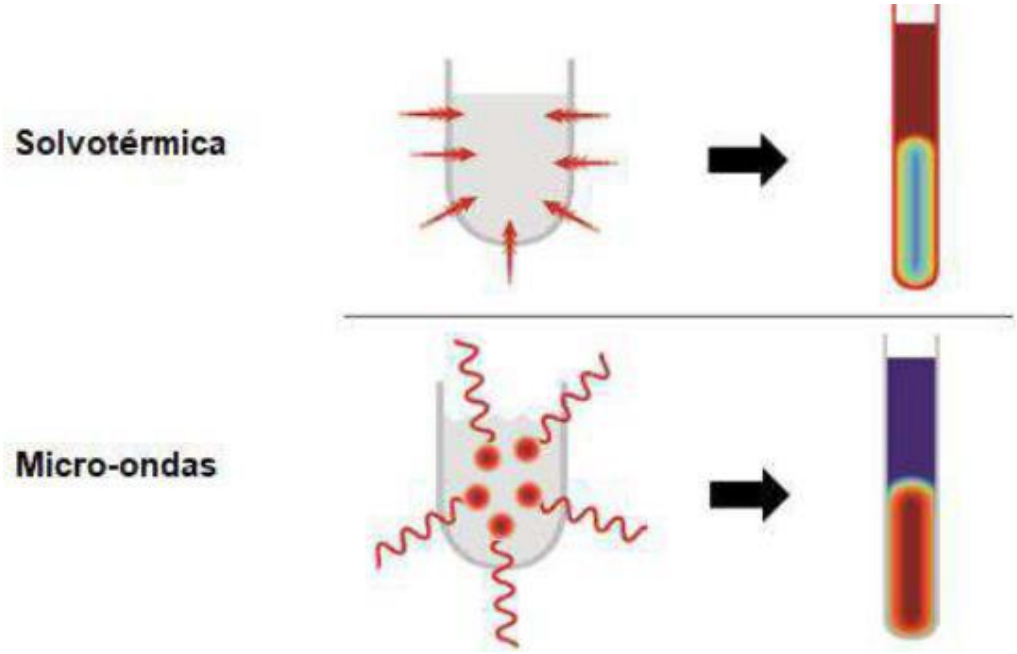


Figura 2 - Esquema gráfico da introdução de calor e distribuição de temperatura no meio reacional utilizando síntese solvotérmica convencional e assistida por micro-ondas.
Fonte: Adaptado de KAPPE, 2019.

Em relação à síntese sonoquímica, a reação ocorre devido à aplicação de ondas de ultrassom de alta intensidade (20 kHz – 15 MHz). Esse método é baseado na geração, crescimento e colapso de bolhas, conhecido como cavitação acústica, o que leva a um aquecimento local extremo, altas pressões e tempos de vida muito curtos. Além disso, a exposição do meio reacional ao ultrassom leva à uma nucleação mais rápida e um crescimento de cristais mais homogêneos (CHEONG; MOH, 2018; KHAN; JHUNG, 2015).

1.3 Controle sobre o crescimento das partículas de MOFs

Inicialmente, havia grande interesse na síntese de MOFs em escala *bulk* (grandes tamanhos de partículas – em geral maiores que 100 μm) para elucidação estrutural. Porém, recentemente, há interesse na síntese de nanopartículas de MOFs, o que levou à descoberta de propriedades antes não observadas em sistemas *bulk*. É possível citar como exemplo a cinética acelerada de adsorção/dessorção de substancias dos materiais pelo aumento da área específica (WANG et al., 2018). Assim, os avanços obtidos nos últimos anos em relação à síntese e funcionalização de nanoMOFs, bem como os mecanismos envolvidos em sua formação e crescimento foram essenciais para o avanço de estudos em diversas áreas como catálise heterogênea (KIYONAGA et al., 2015) e *drug delivery* (ZHUANG et al., 2014).

Apesar de sínteses de MOFs em nanoescala já terem sido relatadas, a preparação de nanopartículas (NPs) uniformes desses materiais ainda continua sendo um desafio. A termodinâmica da formação da MOF pode variar de forma expressiva dependendo da temperatura, natureza do solvente, pH, presença de modulador de coordenação e das diferentes combinações metal-ligante, sendo necessário, portanto, adaptar metodologias sintéticas para cada estrutura. Por outro lado, cineticamente, a formação das ligações que levam ao crescimento da MOF é muito lenta em relação à taxa de difusão do precursor em solução, resultando em longos períodos de nucleação homogênea e assim, a uma ampla distribuição de tamanho dos cristais. Essas variáveis levam a processos complexos de nucleação e crescimento que pode ser difícil de separar e controlar de forma independente (WANG et al., 2018).

Em decorrência desses estudos, torna-se necessário o uso de ferramentas que permitam compreender a formação das NPs de MOFs, como o modelo de crescimento de LaMer, que explica o processo de nucleação e crescimento em quatro etapas (ver Figura 3).

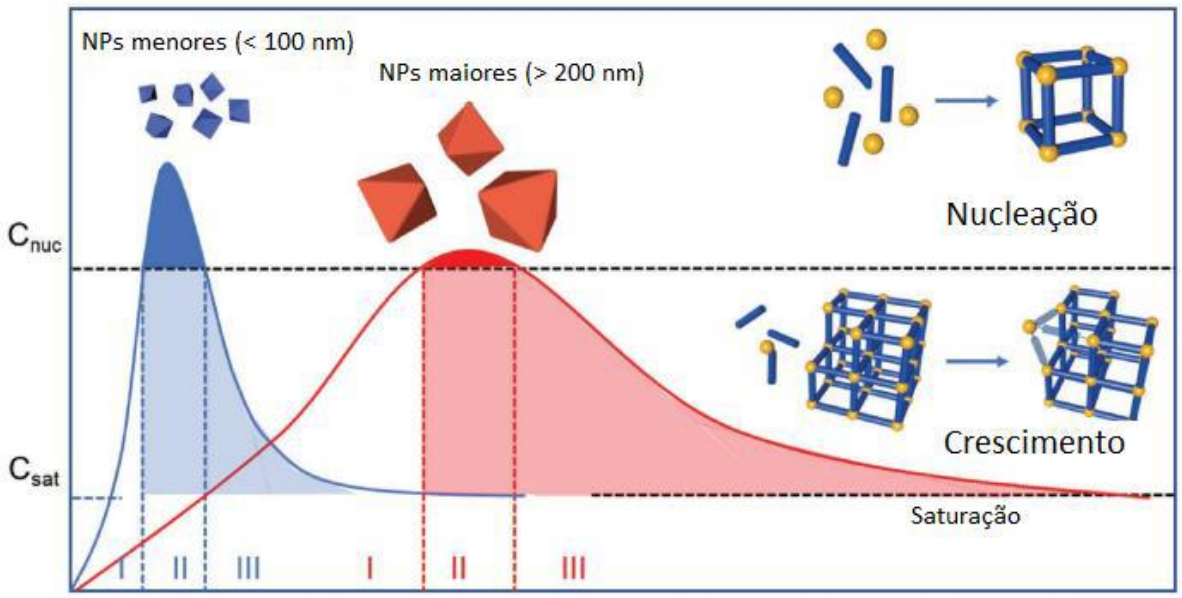


Figura 3 – Representação esquemática da nucleação e crescimento de nanopartículas de acordo com o modelo de LaMer.
Fonte: Adaptado de WANG et al., 2018.

Nesse modelo, o processo de nucleação e crescimento das partículas ocorre nas seguintes etapas sucessivas: **1)** rápido aumento na concentração de monômeros reativos em solução (estágio I – Figura 3); **2)** "explosão" de nucleação homogênea, já que a concentração de monômeros reativos excede a concentração de nucleação crítica (C_{nuc}); **3)** acelerada redução na concentração dos monômeros em solução, inibindo processos de nucleação futuros (estágio II – Figura 3); e **4)** crescimento do cristal até atingir a concentração de saturação (C_{sat}) (estágio III – Figura 3). Ou seja, o curto período de nucleação, que se separa do crescimento do cristal é crítico para a síntese de NPs uniformes. Portanto, para formar NPs pequenas e uniformes é imprescindível gerar uma "explosão" de núcleos e, em seguida, rapidamente terminar o processo de crescimento do cristal a partir do consumo de todos os precursores da solução (WANG et al., 2018).

O controle desses fatores e, portanto, do tamanho da NP, pode ser realizado por meio de algumas estratégias, como por exemplo, a nucleação rápida utilizando diferentes rotas sintéticas, e moduladores de coordenação (WANG et al., 2018).

Os moduladores de coordenação são geralmente ácidos monocarboxílicos e algumas vezes bases de Brønsted, que são adicionados ao meio reacional e formam uma relação competitiva com os ligantes pelo sítio do íon metálico, ou afetam o

equilíbrio de desprotonação dos mesmos, impactando no tamanho e/ou na forma das partículas por conta do controle do número de sítios de nucleação que são produzidos ao ligar-se preferencialmente a certas faces do cristal (JIANG et al., 2021; WANG et al., 2018).

Apesar de a termodinâmica ser fundamental para a compreensão dos processos de crescimento e nucleação das MOFs, os tamanhos das partículas são controlados por parâmetros químicos que alteram a cinética do processo de terminação do cristal, formando partículas menores e mais homogêneas. Para isto, são necessárias condições críticas que envolvam a diminuição da concentração local dos íons metálicos. Essas condições abrangem excesso de ligante ou modulador, reagentes em condições diluídas, forte ligação entre metal-ligante e baixa atividade de prótons (MARSHALL; STAUDHAMMER; BROZEK, 2019).

Como uma forma de compreender o modo de atuação dos moduladores de coordenação, um modelo cinético foi proposto por Marshall e colaboradores (MARSHALL; STAUDHAMMER; BROZEK, 2019), no qual o tamanho das nanoMOFs depende da competição entre quatro equilíbrios químicos (ver Figura 4), sendo eles: (1) desprotonação do ligante; (2) desprotonação do modulador; (3) coordenação do ligante e (4) terminação (MARSHALL; STAUDHAMMER; BROZEK, 2019).

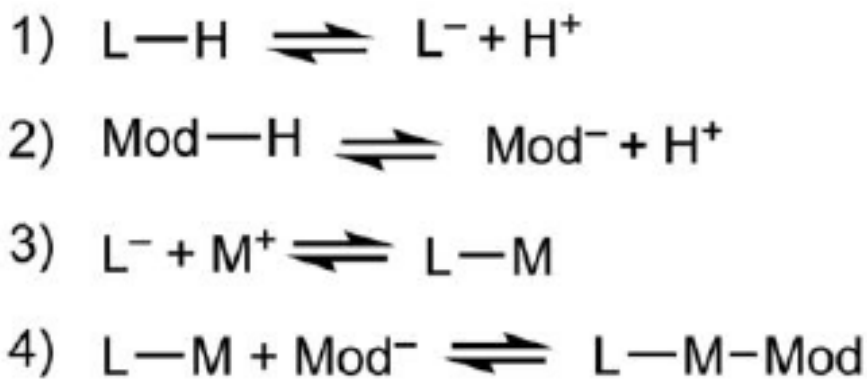


Figura 4 - Equilíbrios químicos que controlam o crescimento dos cristais de MOFs segundo o modelo cinético.
Fonte: MARSHALL; STAUDHAMMER; BROZEK, 2019.

De acordo com esse modelo, os ligantes (L) devem ser desprotonados antes de formar ligações metal (M) – ligante (eq. 1 na Figura 4). Os moduladores (Mod), na

maioria das vezes ácidos, também devem sofrer desprotonação (eq. 2). Logo em seguida, a complexação entre os íons metálicos e os ligantes orgânicos torna possível o crescimento da partícula (eq. 3). Finalmente, na etapa de terminação, os ligantes e moduladores competem pelos sítios de coordenação dos íons metálicos e esse processo continua até que a concentração de ligantes exceda muito a concentração dos metais, assim cessando o crescimento do cristal (eq. 4) (MARSHALL; STAUDHAMMER; BROZEK, 2019).

Alguns parâmetros como a concentração do modulador, seus valores de pKa, e a força de ligação entre metal-ligante, devem ser levados em consideração, pois influenciam na taxa de diminuição da concentração local de íons metálicos levando , portanto, à formação de partículas de tamanhos menores (MARSHALL; STAUDHAMMER; BROZEK, 2019).

Segundo Guo *et al*., 2012, o efeito sinérgico entre o controle do pH do meio reacional e a utilização de moduladores de coordenação no ajuste do tamanho de partículas parece ser um mecanismo bastante eficiente para a miniaturização de MOFs à nanoescala. Assim, o efeito do pH do meio reacional no processo de modulação também deve ser levado em consideração, como mostra a Figura 5.

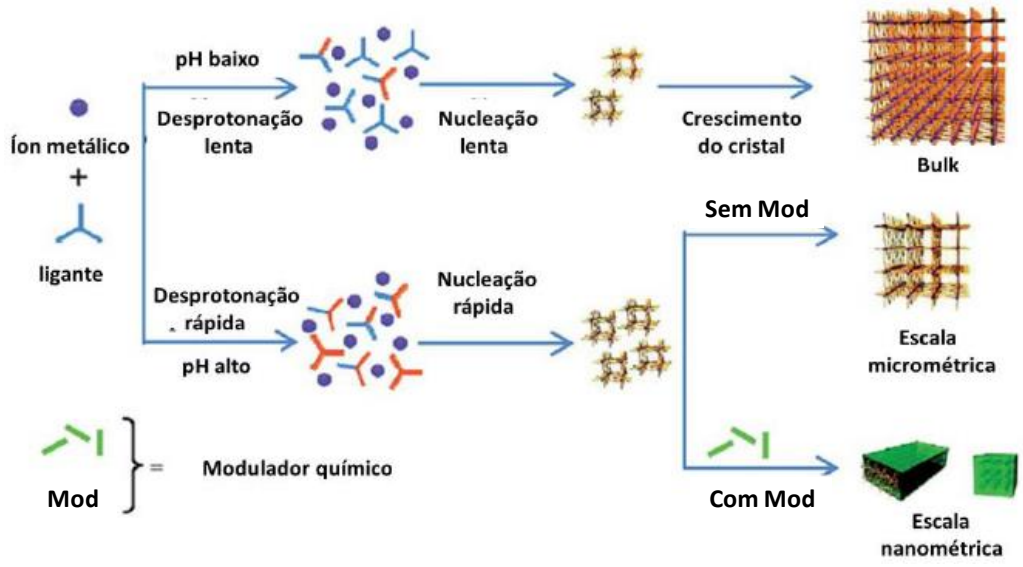


Figura 5 - Mecanismo proposto para explicar o papel do controle do pH em conjunto com o uso de moduladores químicos no ajuste do tamanho de partículas das MOFs.
Fonte: Adaptado de GUO et al., 2012.

Sendo assim, foi proposto que a desprotonação do ligante, por ocorrer mais rapidamente em pH mais elevado, induz uma nucleação mais rápida, produzindo

assim partículas monodispersas de tamanho reduzido. O mesmo se aplica aos valores de pKa dos moduladores; dessa forma, o tamanho da partícula é relacionado de forma inversa ao pKa do modulador que será utilizado na síntese (FORGAN, 2020).

Quando uma base de Brønsted é utilizada como modulador de coordenação, seu principal papel é interferir nos equilíbrios do modelo cinético (Figura 4), de forma a facilitar a desprotonação do ligante (eq. 1). Também aumenta a taxa de coordenação entre metal-ligante (eq. 3) em relação à taxa de difusão de íons metálicos e esgotando, assim, a concentração local dessas espécies formando pequenos nanocristais. Curiosamente, nanopartículas da MOF **MIL-101(Cr)** são sintetizadas sem a presença de nenhum modulador, apenas diminuindo a quantidade de ácido fluorídrico – que é utilizado como agente mineralizante na síntese tradicional da fase *bulk.* Porém, ao adicionar uma base forte na mistura reacional, no entanto, partículas ainda menores são formadas (MARSHALL; STAUDHAMMER; BROZEK, 2019).

Já quando ácidos monocarboxílicos são utilizados como moduladores, o tamanho do cristal pode aumentar ou diminuir dependendo se esse modulador irá agir impedindo a desprotonação do ligante (eq. 1) ou atuar como agentes de terminação (eq. 4). Ao interferir na desprotonação do ligante, a taxa de coordenação entre metal-ligante é retardada em relação à difusão de íons metálicos, resultando em tamanhos maiores de cristais. Logo, é importante observar que quanto menos ácido for o modulador (maior pKa), menor será a quantidade de prótons disponível no meio para protonar o ligante e assim, o equilíbrio da eq. 1 será deslocado para a direita. Por outro lado, esses moduladores podem se ligar a uma determinada face do cristal, impedindo o crescimento epitaxial. (MARSHALL; STAUDHAMMER; BROZEK, 2019).

Na Figura 6, observa-se o estudo feito por Jiang e colaboradores em 2011, no qual foi realizada a síntese de **MIL-101(Cr)** com 0,33 equivalentes de diferentes moduladores ácidos. É possível notar que a adição de ácidos mais fracos, ou seja, com maiores valores de pKa, como ácido 4-nitrobenzóico, ácido benzoico, ácido 4-metoxibenzóico e ácido esteárico, respectivamente, levou à formação de partículas com menores tamanhos.

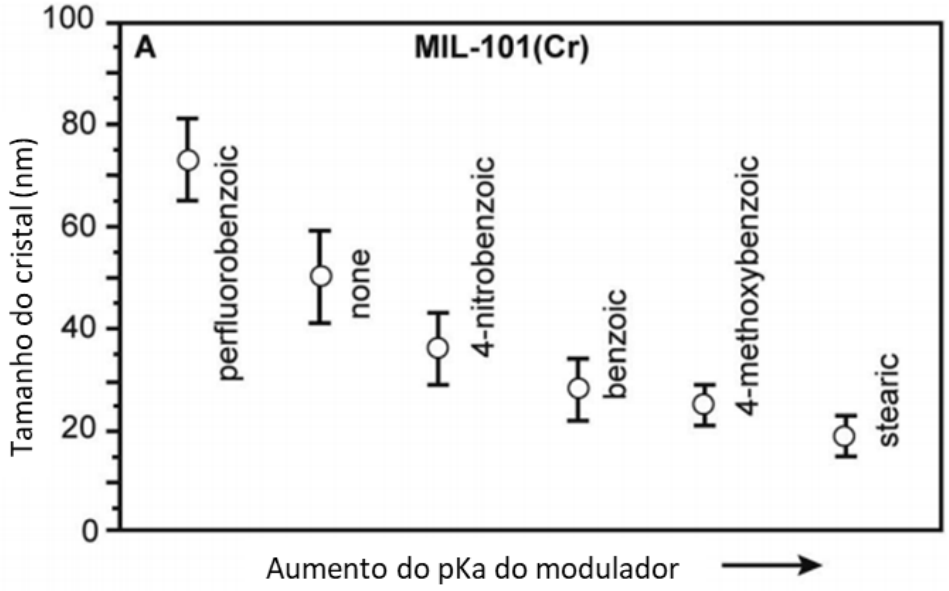


Figura 6 - Tamanhos dos nanocristais de MIL-101(Cr) diminuindo com o aumento dos valores de pKa dos moduladores.

Fonte: MARSHALL; STAUDHAMMER; BROZEK, 2019.

Outro parâmetro importante a ser considerado é a concentração de modulador no meio reacional. De modo geral, a adição de pequenas quantidades de moduladores ácidos diminui o tamanho das partículas até que a quantidade de prótons no meio atinja um limite que comece a interferir na desprotonação do ligante (eq.1), aumentando a partir de então o tamanho do cristal. Como pode ser observado na Figura 7, a alta concentração de modulador desacelerou o processo de nucleação do cristal, enquanto a baixa concentração do modulador promove a síntese de cristais de tamanhos menores através de uma nucleação mais rápida (JIANG et al., 2021; MARSHALL; STAUDHAMMER; BROZEK, 2019).

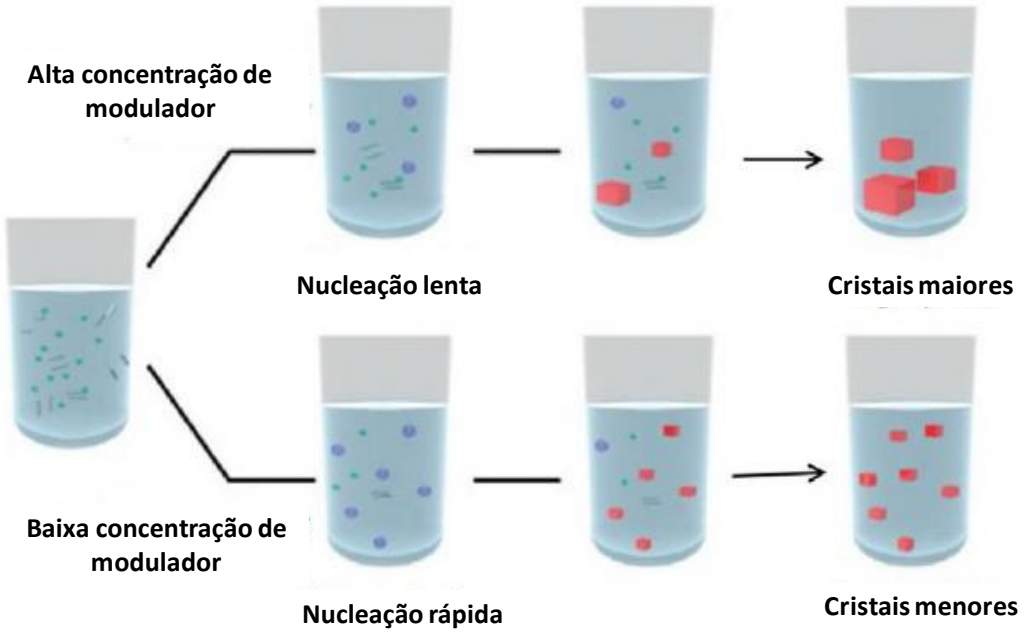


Figura 7 - Esquema do efeito da concentração de um modulador ácido no tamanho do cristal.
Fonte: Adaptado de JIANG et al., 2021.

Já em relação à força de ligação entre metal-ligante, uma forte interação favorece o tamanho pequeno da partícula, pois aumenta tanto a taxa de complexação (eq. 3) e nucleação, quanto a terminação (eq. 4) durante o crescimento das nanoMOFs, esgotando assim a concentração local de sítios metálicos em relação à ligantes ou moduladores (MARSHALL; STAUDHAMMER; BROZEK, 2019).

1.4 LnMOFs (*Lanthanide Metal-Organic Frameworks*)

Um tipo especial de MOFs, as MOFs de lantanídeos (Ln-MOFs), atrai atenção devido ao sinergismo entre as características desses íons e a das MOFs. Os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), por exemplo, podem adicionar propriedades únicas de luminescência, catalíticas e magnetismo a esses materiais (ROCHA et al., 2011).

Os Ln^{3+} possuem configuração eletrônica $[Xe]4f^n$ e os orbitais de valência *4f* são protegidos pelas camadas $5s^2$ e $5p^6$ dos orbitais mais externos. Dessa forma, os orbitais *4f* são pouco influenciados pelo campo cristalino (pouco influenciados pelos ligantes). Assim, as transições intraconfiguracionais *f-f* podem apresentar luminescência na região do visível com características únicas, como longos tempos

de vida do estado excitado e bandas finas de emissão (BINNEMANS, 2015; CUI; CHEN; QIAN, 2014).

As transições *f-f* são proibidas por regras de seleção de paridade (Regra de Laporte), e, portanto, apresentam baixa probabilidade de ocorrer. Assim, os íons Ln^{3+} exibem baixa absortividade molar e, consequentemente, a excitação direta do íon isolado leva a uma baixa intensidade de luminescência. Esse problema pode ser superado a partir da sensibilização do Ln^{3+}, utilizando, por exemplo, o efeito antena (CUI; CHEN; QIAN, 2014).

O efeito antena nada mais é do que a utilização de ligantes cromóforos orgânicos como “antenas” para transferir energia e popular os estados excitados dos Ln^{3+}, aumentando a probabilidade de transição. Estes ligantes possuem bandas de absorção intensas, de modo que podem absorver muito mais radiação de alta energia do que o íon Ln^{3+}. Após a absorção da luz, a energia de excitação é transferida do ligante para o íon via transferência de energia intramolecular. Porém, para que esta transferência seja eficiente, a diferença de energia entre os estados excitados do ligante e do íon lantanídeo(III), deve estar entre 2500-3000 cm^{-1} (BINNEMANS, 2015).

O mecanismo do efeito antena ocorre como representado na Figura 8. Primeiramente, após a irradiação com UV, os ligantes absorvem essa energia e passam do estado fundamental (S_0) para o estado singleto excitado (S_1). Por ser instável, este estado excitado pode perder energia por transições não-radiativas ou radiativas, de duas formas: perdendo energia diretamente do estado excitado para o fundamental, emitindo fótons por fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$); ou pode sofrer cruzamento intersistema (CIS) transferindo energia do S_1 para o estado tripleto excitado (T_1). Por sua vez, os elétrons do estado T_1 podem retornar ao estado fundamental S_0 ($T_1 \rightarrow S_0$) pela transição proibida pela regra de seleção de spin e emitir fótons por fosforescência. Porém, por conta da presença de íons lantanídeos na estrutura com estados excitados de menor energia em relação ao T_1 do ligante, pode ocorrer uma transferência de energia intramolecular, populando os níveis emissores de Ln^{3+}. Assim, ao transferir sua energia do nível tripleto para o íon lantanídeo, o ligante orgânico retorna ao seu estado fundamental (BINNEMANS, 2015).

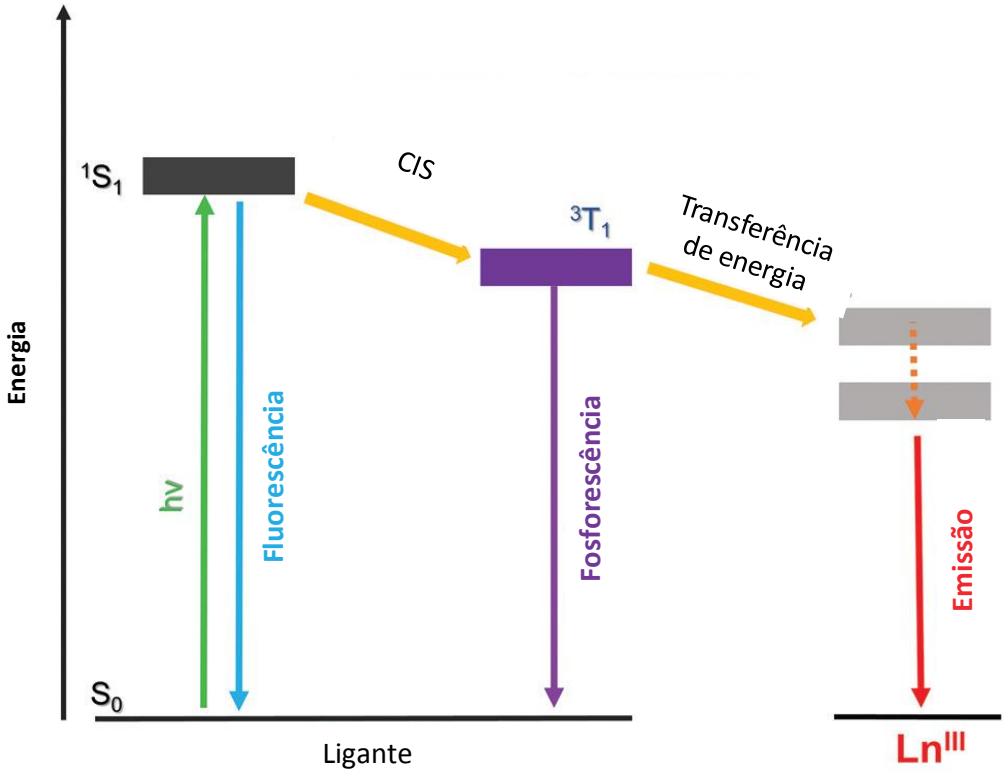


Figura 8 - Representação esquemática do efeito antena em compostos de coordenação de lantanídeos.

Fonte: Adaptado de JIN et al., 2020.

O íon európio trivalente (Eu^{3+}) possui configuração $4f^6$ e uma intensa fotoluminescência vermelha após irradiação com UV. A emissão deste íon é utilizada como sonda espectroscópica, isso porque o estado fundamental $^7F_0$ e o estado emissor mais importante ($^5D_0$) não são desdobrados em subníveis J (acoplamento spin-órbita) pelo efeito de campo cristalino (efeito *Stark*) como mostra a Figura 9, facilitando a interpretação dos espectros experimentais de absorção e luminescência (BINNEMANS, 2015).

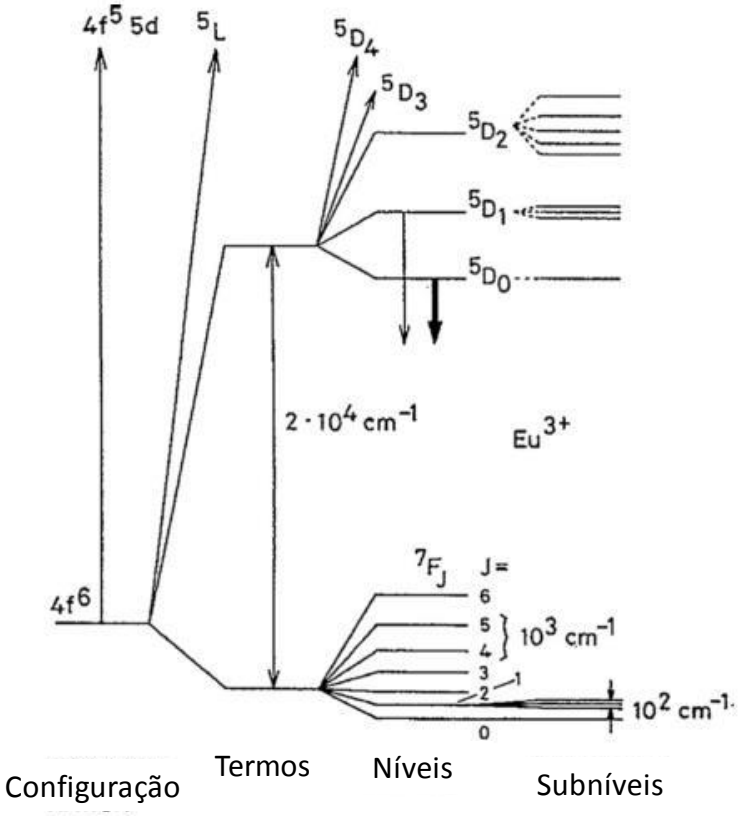


Figura 9 - Diagrama de energia do íon Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando os termos de repulsão inter-eletrônica, os níveis de acoplamento spin-órbita e os efeitos do campo cristalino.
Fonte: Adaptado de BINNEMANS, 2015.

Esses materiais, por conta de suas propriedades luminescentes, têm se tornado cada vez mais atraentes para diversas aplicações, incluindo seu uso como sensores (MAHATA et al., 2017). Porém, por serem materiais sólidos geralmente obtidos na forma de pó ou monocristais, isso pode dificultar o uso em algumas aplicações. Dessa forma, há interesse no desenvolvimento de novas formas para processamento dos compostos, tais como: filmes, compósitos (ZHAN; ZENG, 2017) e géis (CHEN et al., 2019).

1.4.1 Eu-MOF

A Eu-MOF ($[Eu(atpt)_{1.5}(phen)(H2O)]_n$), uma MOF luminescente baseada no íon Eu^{3+} e nos ligantes orgânicos ácido 2-aminotereftálico (H_2atpt) e 1,10-fenantrolina, foi utilizada no trabalho realizado por Wang e colaboradores (2021), para o desenvolvimento de um sistema de avaliação inteligente para o monitoramento visual e em tempo real do frescor dos alimentos.

Neste material, os íons Eu^{3+} são coordenados por seis átomos de oxigênio de cinco diferentes ligantes H_2atpt e de uma molécula de água, e dois átomos de nitrogênio da fenantrolina, formando uma geometria trigonal prismática biencapuzada distorcida, como mostra a Figura 10. O diagrama ORTEP da unidade assimétrica está representado na Figura 11 para uma melhor visualização da estrutura (LIU et al., 2004; WANG et al., 2021).

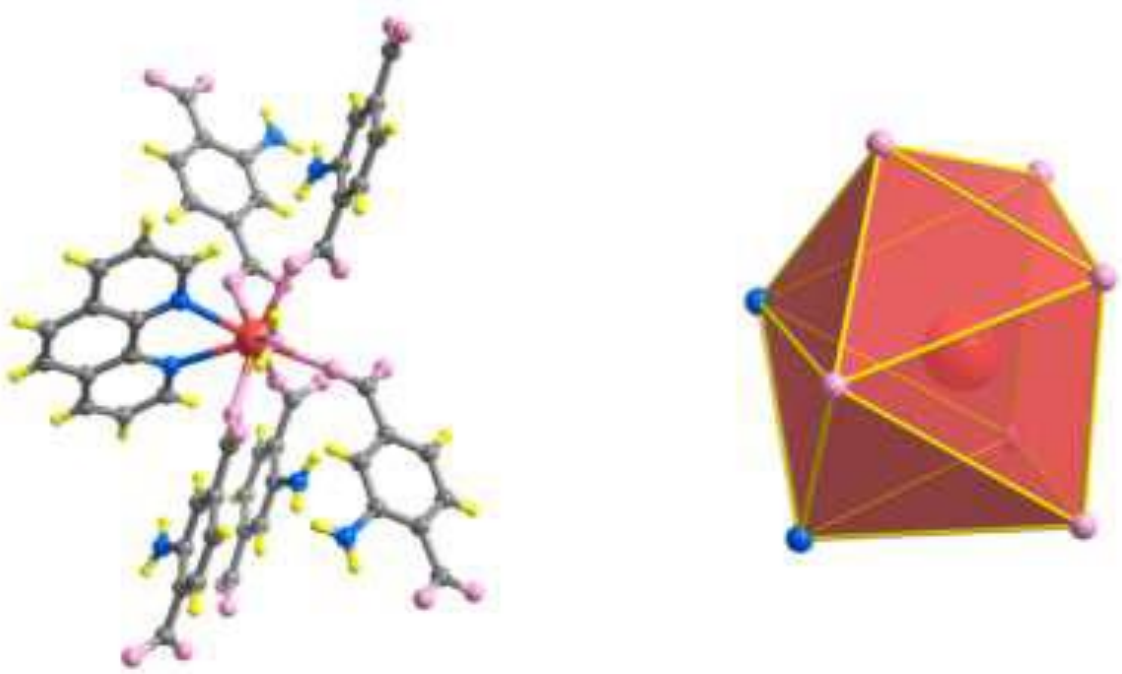


Figura 10 - Ambiente de coordenação e geometria do Eu^{3+} na Eu-MOF (európio – vermelho; oxigênio – rosa; nitrogênio – azul; carbono – cinza; hidrogênio – amarelo).

Fonte: WANG et al., 2021.

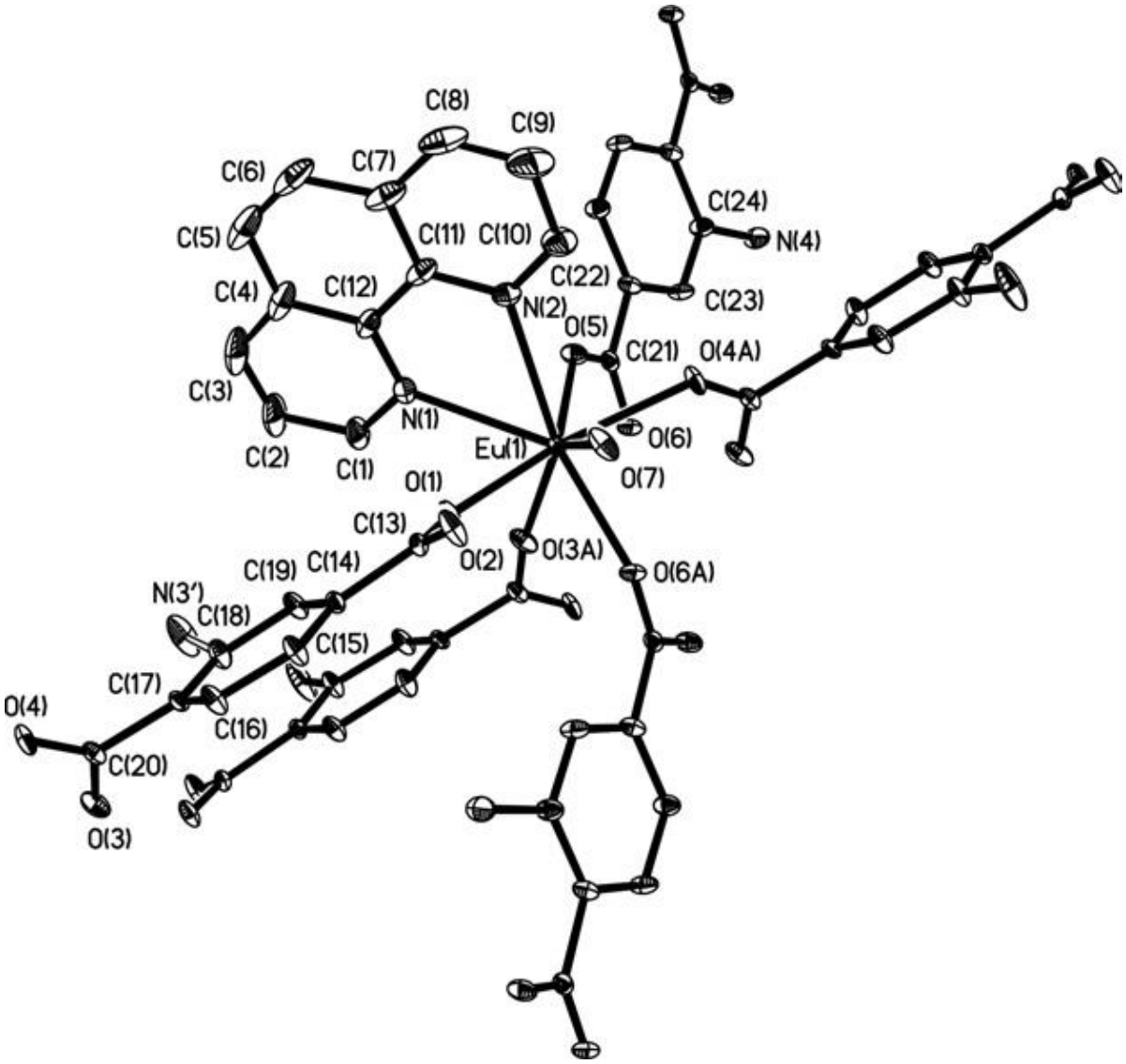


Figura 11 - Diagrama ORTEP da unidade assimétrica da Eu-MOF.

Fonte: LIU et al., 2004.

A SBU deste material é formada por um dímero de íons Eu^{3+} com quatro carboxilatos em ponte. A Figura 12 mostra que existem três tipos de modos de coordenação do ligante orgânico H_2atpt na Eu-MOF. Em um deles, ambos os grupos carboxilatos do H_2atpt adotam o modo bidentado simétrico para coordenar quatro íons Eu^{3+} (Figura 12a); no segundo modo, o grupo carboxilato adjacente ao grupo amino adota o modo bidentado, enquanto o outro carboxilato adota o modo monodentado, para coordenar três íons Eu^{3+} (Figura 12b). Por fim, no terceiro modo de coordenação, o grupo carboxilato adjacente ao grupo amino adota o modo monodentado e o outro adota o modo bidentado, para também coordenar três íons Eu^{3+} (Figura 12c).

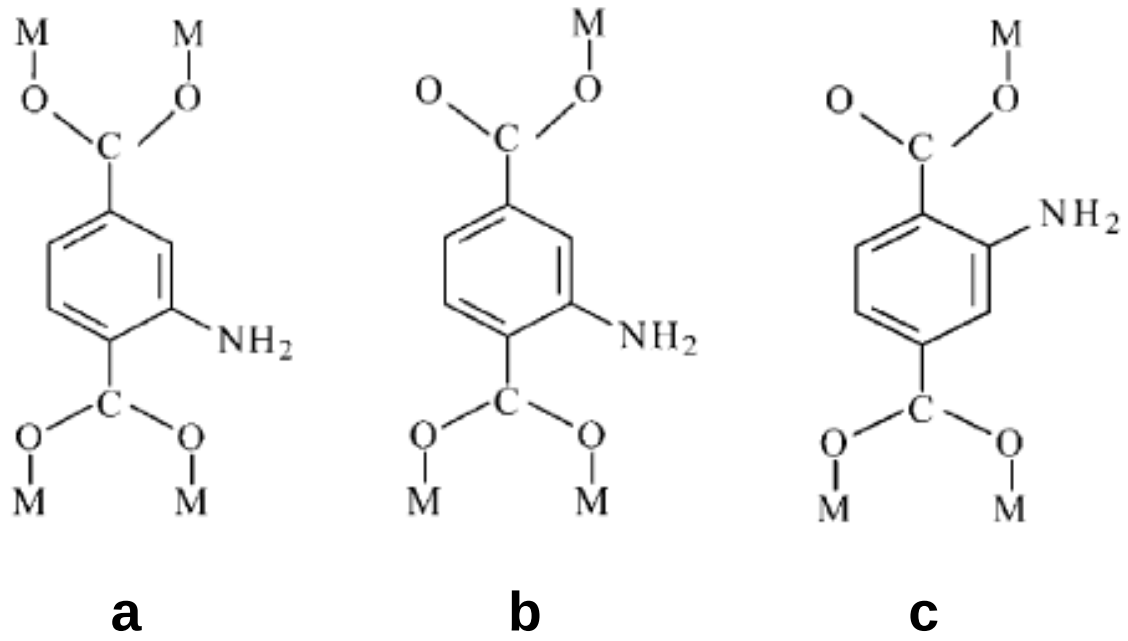


Figura 12 - Modos de coordenação do ligante H_2atpt na Eu-MOF (M – európio).

Fonte: Adaptado de LIU et al., 2004.

A SBU de Eu^{3+} é coordenada a mais quatro SBUs vizinhas por seis ligantes H_2atpt através dos seus três modos de coordenação e, assim, formam a estrutura bidimensional da Eu-MOF, representada na Figura 13.

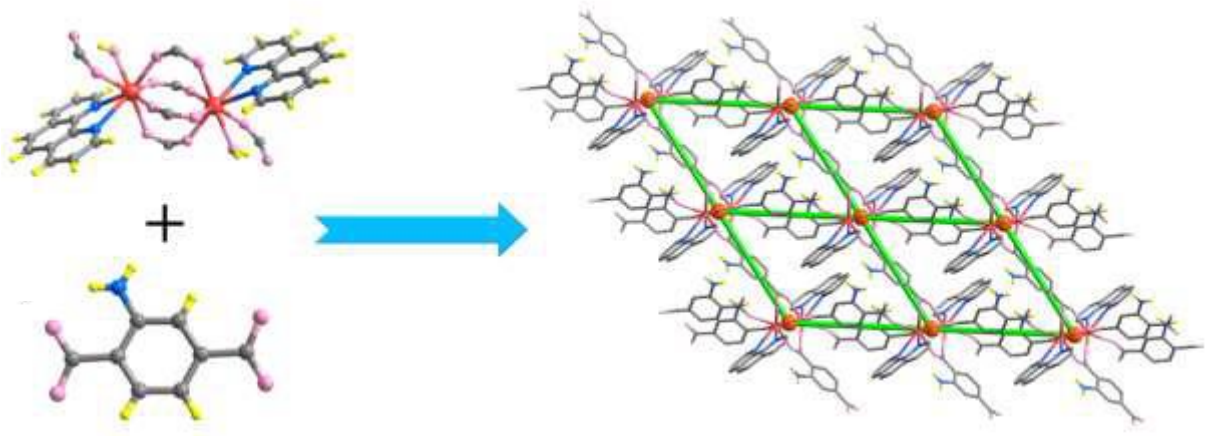


Figura 13 - Eu-MOF bidimensional construída através da sua SBU e do ligante H_2atpt (európio – vermelho; oxigênio – rosa; nitrogênio – azul; carbono – cinza; hidrogênio – amarelo).

Fonte: Adaptado de WANG et al., 2021.

Neste trabalho, foi abordada a síntese da **Eu-MOF** em diferentes rotas sintéticas e com diferentes moduladores de coordenação e, utilizou-se o polimetilmetacrilato (PMMA) como o material de suporte para obtenção de filmes dessa MOF luminescente. O PMMA foi escolhido como material para suporte, já que é um composto inerte e solúvel em solventes orgânicos, como DMF e diclorometano. Além disso, possui ótimas propriedades mecânicas e ópticas e grande compatibilidade com as MOFs (KACZMAREK; CHABERSKA, 2006; RAJ et al., 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e tentar controlar o tamanho e morfologia da **Eu-MOF** [sistema Eu(III)/ácido 2-aminotereftálico (H_2atpt)/fenantrolina], através do uso de diferentes moduladores de coordenação e rotas sintéticas distintas, além de obter filmes deste material luminescente.

2.2 Específicos

- Sintetizar a Eu-MOF através da síntese hidrotérmica convencional e da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, ambas utilizando os moduladores de coordenação ácido acético, ácido fórmico e piridina;
- Caracterizar a série de compostos obtidos por difração de raios X de pó e espectroscopia vibracional na região do infravermelho;
- Estudar o tamanho e morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET);
- Estudar a propriedade luminescente dos materiais obtidos pela espectroscopia de luminescência;
- Avaliar a incorporação da MOF luminescente em filmes contendo polimetilmetacrilato (PMMA).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho, foram utilizados como agentes moduladores o ácido acético, ácido fórmico e piridina. Esta escolha deve-se ao fato de que, tanto o ácido acético, quanto o ácido fórmico possuem o mesmo grupo funcional do ligante ácido 2-aminotereftálico (H_2atpt) e, portanto, espera-se uma boa interação com o metal Eu^{3+}. Já a piridina foi escolhida por apresentar o mesmo grupo funcional do ligante 1,10-fenantrolina e assim, espera-se que ocorra uma competição entre ambos grupos nitrogenados doadores de elétrons. As estruturas dos ligantes estão representadas na Figura 14.

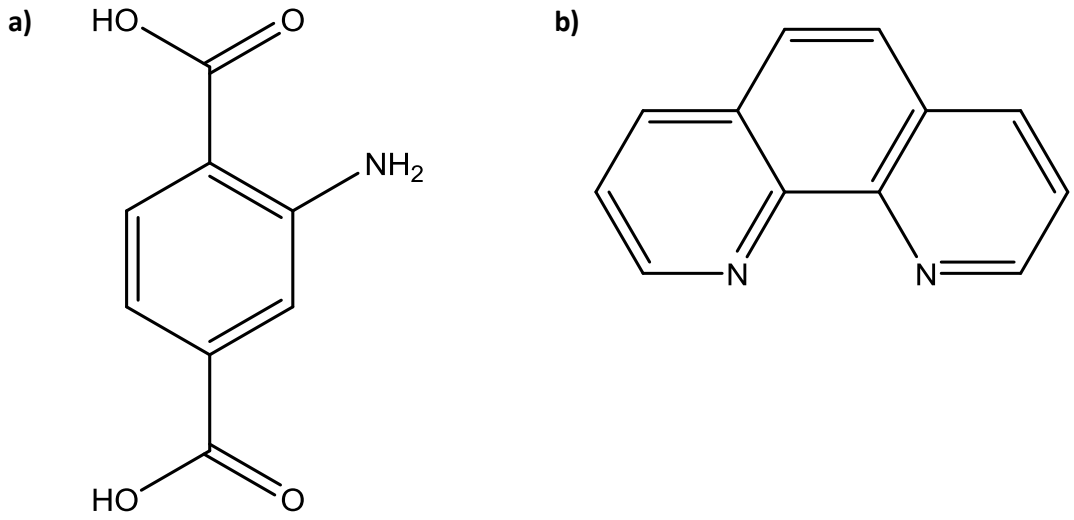


Figura 14 - Estruturas do ligante (a) Ácido 2-aminotereftálico (H_2atpt) e (b) 1,10-fenantrolina.

Fonte: Autora, 2022.

Os reagentes e solventes utilizados neste estudo estão apresentados na Tabela 1 e, por possuírem elevada pureza, foram utilizados sem nenhum tratamento ou purificação prévia.

Tabela 1 - Materiais utilizados no estudo.

Fonte: Autora, 2022.

Material	Procedência
$EuCl_3.6H_2O$	Sigma-Aldrich
Ácido 2-aminotereftálico (H_2atpt)	Sigma-Aldrich
1,10 – fenantrolina	Sigma-Aldrich
Ácido acético	Qhemis
Ácido fórmico	Synth
Piridina	Mallinckrodt
Diclorometano	Neon
Metanol	Merck

3.2 Sínteses

As amostras sintetizadas foram nomeadas conforme a seguinte ordem: Eu-MOF_modulador(r)_rota sintética.

Para exemplificar, a Eu-MOF sintetizada por rota hidrotérmica convencional (Ht), utilizando ácido acético (HAc) como modulador com fator *r = 20* (onde *r* aqui é definido como a razão entre a concentração de modulador e ligante), foi nomeada como **Eu-MOF_HAc(20)_Ht**. Já uma amostra com o mesmo modulador e concentração, que foi sintetizada via micro-ondas (MW) foi nomeada como **Eu-MOF_HAc(20)_MW**.

a) Síntese hidrotérmica convencional da Eu-MOF: A síntese foi realizada de acordo com a metodologia proposta por WANG et al., 2021. Em copo Teflon, foram dissolvidos o precursor metálico e os ligantes, $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,073 g, 0,2 mmol), H_2atpt (0,055 g, 0,3 mmol) e fenantrolina (0,040 g, 0,2 mmol), em água deionizada (5 mL) e ao sistema obtido, foi adicionado solução aquosa de NaOH (0,6 mL, 0,65 M). Então, usando o método solvotérmico convencional, após o meio reacional ter sido agitado por 30 min, foi submetido a uma rampa de aquecimento, iniciando de 30 a 160°C em 30 min, depois mantendo-se a 160°C por 72h. Em seguida, o sistema foi resfriado a 120°C, com uma taxa de arrefecimento de 5 °C/h, seguido de resfriamento à temperatura ambiente. Os cristais marrons obtidos de Eu-MOF foram isolados por centrifugação e lavados com metanol. Em seguida, o produto foi seco à temperatura ambiente, para posterior caracterização. O composto obtido foi então denominado como **Eu-MOF_SemModulador_Ht**.

b) Síntese hidrotérmica convencional da Eu-MOF com auxílio de moduladores: Aqui, a mesma metodologia foi utilizada e, após colocar todos os reagentes no copo Teflon, adicionou-se diferentes razões dos moduladores ácido acético (HAc), ácido fórmico (HFórmico) ou piridina (pyr). O fator *r* foi de 20 e 60 para todos os moduladores utilizados. Os compostos obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Nomenclatura das amostras obtidas via síntese hidrotérmica convencional com auxílio de moduladores.

Fonte: Autora, 2022.

	Rota Sintética	**Modulador**	**Fator *r***	**Amostra**
Eu-MOF	Hidrotérmica Convencional (Ht)	HAc	20	Eu-MOF_HAc(20)_Ht
		HFórmico		Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht
		Piridina		Eu-MOF_pyr(20)_Ht
		HAc	60	Eu-MOF_HAc(60)_Ht *
		HFórmico		Eu-MOF_HFórmico(60)_Ht *
		Piridina		Eu-MOF_pyr(60)_Ht

*****Material insuficiente para a caracterização completa do produto

c) Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas da Eu-MOF: para o método de micro-ondas, a metodologia foi adaptada. Os precursores foram adicionados em um tubo de vidro, que foi colocado em reator de micro-ondas CEM Discover SP por 5 min a 160°C, com 30s de agitação, potência de 300W e pressão máxima de $2{,}0.10^6$ Pa. Ao fim de cada síntese os cristais amarelados obtidos foram isolados por centrifugação e lavados com metanol. Em seguida, o produto foi seco a temperatura ambiente para posterior caracterização. O composto obtido foi denominado como **Eu-MOF_SemModulador_MW**.

d) Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas da Eu-MOF com auxílio de moduladores: aqui, os mesmos parâmetros do item c) foram utilizados**,** adicionando-se ao meio reacional os moduladores de coordenação ácido acético, ácido fórmico ou piridina em diferentes razões (fator *r= 20* e *60*) e então submetido ao reator de micro-ondas. Os compostos obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Nomenclatura das amostras obtidas via síntese hidrotérmica convencional assistida por micro-ondas com auxílio de moduladores.

Fonte: Autora, 2022.

	Rota Sintética	Modulador	Fator *r*	Amostra
Eu-MOF	Micro-ondas (MW)	HAc	20	Eu-MOF_HAc(20)_MW
		HFórmico		Eu-MOF_HFórmico(20)_MW
		Piridina		Eu-MOF_pyr(20)_MW
		HAc	60	Eu-MOF_HAc(60)_MW *
		HFórmico		Eu-MOF_HFórmico(60)_MW *
		Piridina		Eu-MOF_pyr(60)_MW

*****Material insuficiente para a caracterização completa do produto

Foi possível observar ao utilizar os moduladores ácido acético e ácido fórmico com *r = 60* que, tanto na síntese hidrotérmica convencional, quanto na assistida por micro-ondas, o material precipitou em uma quantidade insuficiente. Esse fato pode ser atribuído a concentração mais alta de ácido no meio reacional fazendo com que a desprotonação do ligante seja desfavorecida e consequentemente há uma diminuição na quantidade de produto formado.

3.3 Obtenção de filmes contendo o sistema Eu-MOF e PMMA (polimetilmetacrilato)

Inicialmente, uma solução foi preparada dissolvendo-se 2,5 g de PMMA em 50 mL de diclorometano. Em seguida, 1,0 mg de cada uma das amostras **Eu-MOF_SemModulador_Ht**, **Eu-MOF_pyr(20)_Ht**, **Eu-MOF_SemModulador_MW** e **Eu-MOF_pyr(20)_MW** foram dispersas em 2,0 mL da solução do polímero orgânico em um microtubo. As misturas foram então agitadas em vórtex por 5 min e homogeneizadas em ultrassom por 15 min. Em seguida, os conteúdos dos tubos foram despejados em uma superfície de vidro plana, e seco em temperatura ambiente. Os filmes obtidos então foram posteriormente removidos da placa com uma espátula. Esses materiais foram denominados como: **F_Eu-MOF_SemModulador_Ht**; **F_Eu-MOF_pyr(20)_Ht**; **F_Eu-MOF_SemModulador_MW** e **F_Eu-MOF_pyr(20)_MW**

3.4 Métodos Instrumentais

- **Estufa solvotérmica**

As sínteses foram realizadas na estufa com circulação da M.S.Mistura Equipamentos para Laboratórios instalada no Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara. Possui programação de tempo para rampas de aquecimento e resfriamento.

- **Reator para síntese micro-ondas**

As sínteses foram realizadas no equipamento CEM, modelo Discover SP instalado no Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

- **Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)**

Os espectros FTIR foram obtidos no espectrofotômetro *Nicolet IS5 Thermo Scientific* (4000-400 cm^{-1}), com resolução de 4 cm^{-1}, utilizando pastilha de KBr. Equipamento instalado no Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

- **Difração de raios X de pó (DRX)**

Os difratogramas foram obtidos pelo equipamento do modelo *Smartlab SE*, fabricado pela *Rigaku*, instalado no Laboratório Central de Análises Químicas e Estruturais (LACAQUE), no Instituto de Química da Unesp Araraquara. Para obtenção dos difratogramas foram utilizados: radiação CuKα (λ = 1,5406 Å); 2θ = 2° – 70°; Passo tempo = 0,02/s; Velocidade: 10°/min.

- **Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

As imagens de microscopia e espectros de energia dispersiva foram obtidos em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV-FEG) da marca *JEOL*, modelo *JSM-7500F*, com software de operação *PC-SEM* v 2,1,0,3. O equipamento possui detectores de elétrons secundários, retroespalhados e análise química (*energy dispersive spectroscopy* – EDS) da marca *Thermo Scientific*, modelo *Ultra Dry*, com *software* de operação *NSS* 2.3. Durante a realização das medidas a pressão na câmara de análise se manteve entre 1,9 a $2{,}8.10^{-4}$ Pa. As

amostras foram colocadas em um suporte e cobertas com uma fina camada de carbono.

- **Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão *Philips*, modelo CM200, que permite obter imagens em alta resolução devido a peça polar *Super Twin*. O equipamento está instalado no laboratório de microscopia eletrônica (LME) do Instituto de Química da Unesp Araraquara.

- **Espectroscopia de Fotoluminescência**

Os espectros de emissão e excitação foram gerados, respectivamente, a partir dos seguintes comprimentos de onda: λex = 367nm e λem = 616,5. Além disso, foram registrados no estado sólido utilizando um Espectrofluorímetro *Horiba Jobin Yvon*, modelo *Fluorolog FL3-222*, equipado com uma fotomultiplicadora *Hamamatsu R928* e lâmpada de Xe (450 W), instalado no Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara. Os espectros corrigidos foram coletados em modo *front-face*, utilizando incremento = 0,5. Os sinais originados de efeitos de segunda ordem foram removidos utilizando filtro específico (399 nm) e todos os espectros foram automaticamente corrigidos pelo equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese hidrotérmica convencional da Eu-MOF

A síntese hidrotérmica convencional sem modulador e utilizando diferentes concentrações de ácido acético, ácido fórmico e piridina, com *r* = 20 e 60 para os três moduladores, produziu uma família de compostos (amostras **Eu-MOF_SemModulador_Ht**, **Eu-MOF_HAc(20)_Ht**, **Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht**, **Eu-MOF_pyr(20)_Ht**, **Eu-MOF_HAc(60)_Ht**, **Eu-MOF_HFórmico(60)_Ht** e **Eu-MOF_pyr(60)_Ht**) precipitados na forma de pós amarronzados. Entretanto, as amostras **Eu-MOF_HAc(60)_Ht** e **Eu-MOF_HFórmico(60)_Ht** não tiveram um rendimento suficiente para realizar todas as caracterizações feitas para as outras amostras.

4.1.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Uma das maneiras de inferir a obtenção do produto desejado é por meio da dos espectros vibracionais na região do infravermelho. A Figura 15 apresenta os espectros FTIR dos ligantes orgânicos presentes na Eu-MOF.

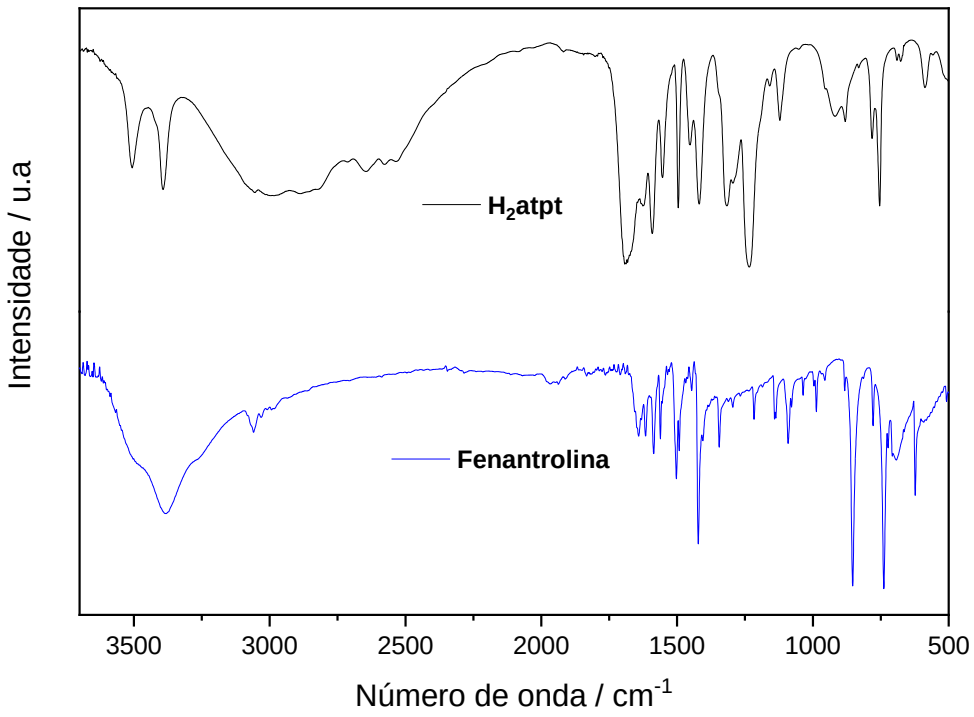


Figura 15 - Espectros FTIR dos ligantes orgânicos H_2atpt e fenantrolina.

Fonte: Autora, 2022.

Na Figura 16 estão apresentados os espectros FTIR das amostras **Eu-MOF_SemModulador_Ht**, **Eu-MOF_HAc(20)_Ht**; **Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht**, **Eu-MOF_pyr(20)_Ht** e **Eu-MOF_pyr(60)_Ht.**

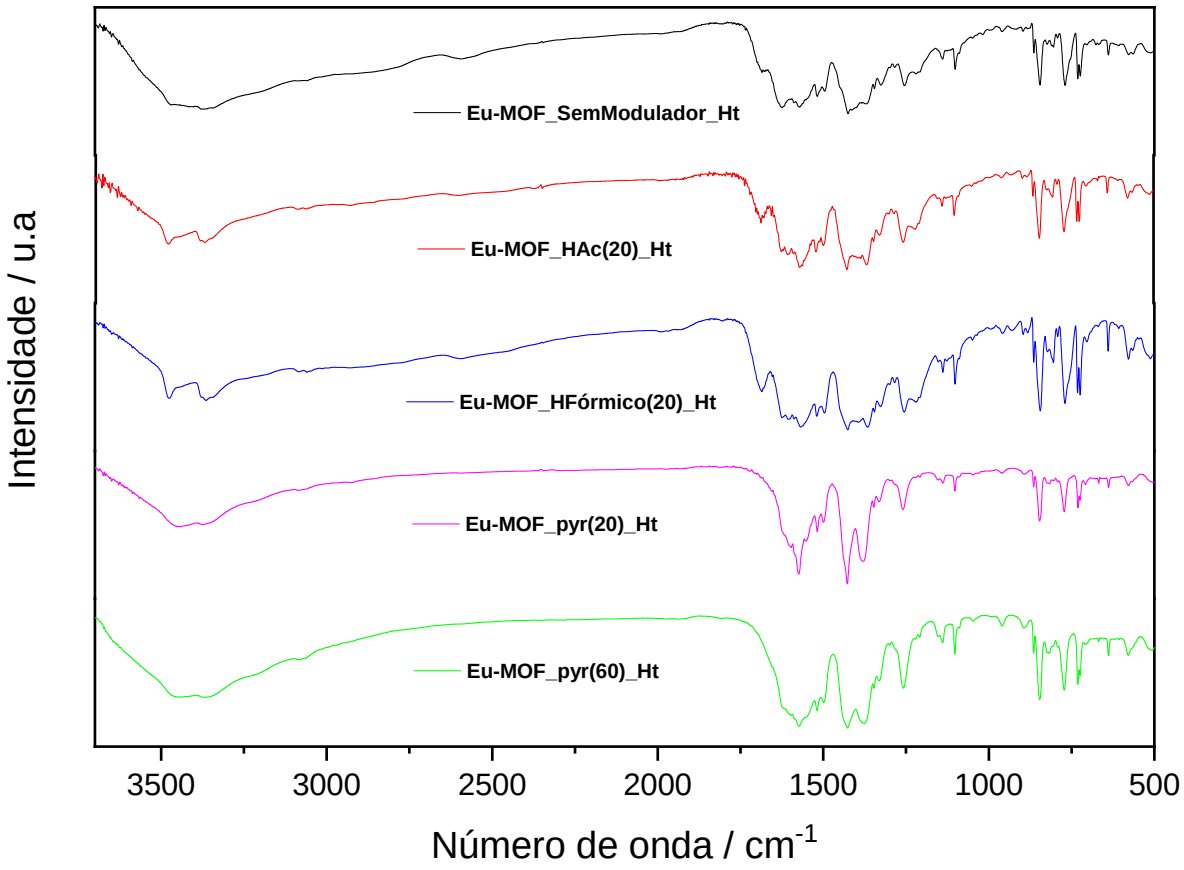


Figura 16 - Espectros FTIR das amostras sintetizadas através da rota hidrotérmica convencional.
Fonte: Autora, 2022.

Observa-se ao utilizar piridina que os espectros vibracionais destes compostos são essencialmente os mesmos entre si, tanto com fator *r* = 20, quanto com *r = 60*, porém, ambos diferem dos outros, assim como será observado com os difratogramas de raios X na seção seguinte.

As bandas observadas nos espectros vibracionais dos ligantes e das amostras, bem como suas atribuições (KARABACAK et al., 2010; LIU et al., 2004; WANG et al., 2015), estão compiladas nas Tabelas 4-8, onde: ν, estiramento; ν_a, estiramento assimétrico; ν_s, estiramento simétrico; δ, deformação; *r, rocking.*

Tabela 4 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_SemModulador_Ht.

Fonte: Autora, 2022.

H_2atpt	**1,10-fenantrolina**	**Eu-MOF_SemModulador_Ht**	**Atribuição**
3507		3470	$\nu_a(NH_2)$
3394		3372	$\nu_S(NH_2)$
1684		1688	ν(C=O)
	1641		ν(C=N)
1595		1631	δ (NH_2), ν(CC_{anel})
	1584		ν(C=C)
	1561	1566	Vibração do esqueleto
1555			ν(CC_{anel}), δ (NH_2)
1490			δ (CH), ν(CC_{anel})
1417		1420	ν(CC_{anel}), ν(C-C)
1311			ν(CC_{anel}), δ(OH)
1230		1258	ν(CC_{anel}), ν(C-NH_2), δ(CH)
1125			δ(CH), ν(CCanel), ν(C-OH), *r* NH_2
753		772	*ring breathing*
	734	723	δ(CH)

Tabela 5 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_HAc(20)_Ht

Fonte: Autora, 2022.

H_2atpt	**1,10-fenantrolina**	**Eu-MOF_HAc(20)_Ht**	**Atribuição**
3507		3476	$\nu_a(NH_2)$
3394		3370	$\nu_S(NH_2)$
1684		1685	ν(C=O)
	1641		ν(C=N)
1595		1629	δ (NH_2), $\nu(CC_{anel})$
	1584		ν(C=C)
	1561	1572	Vibração do esqueleto
1555			$\nu(CC_{anel})$, δ (NH_2)
1490			δ (CH), $\nu(CC_{anel})$
1417		1426	$\nu(CC_{anel})$, ν(C-C)
1311			$\nu(CC_{anel})$, δ(OH)
1230		1256	$\nu(CC_{anel})$, ν(C-NH_2), δ(CH)
1125			δ(CH), ν(CCanel), ν(C-OH), *r* NH_2
753		770	*ring breathing*
	734	729	δ(CH)

Tabela 6 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht

Fonte: Autora, 2022.

H_2atpt	**1,10-fenantrolina**	**Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht**	**Atribuição**
3507		3475	$\nu_a(NH_2)$
3394		3362	$\nu_S(NH_2)$
1684		1685	ν(C=O)
	1641		ν(C=N)
1595		1628	δ (NH_2), $\nu(CC_{anel})$
	1584		ν(C=C)
	1561	1563	Vibração do esqueleto
1555			$\nu(CC_{anel})$, δ (NH_2)
1490			δ (CH), $\nu(CC_{anel})$
1417		1428	$\nu(CC_{anel})$, ν(C-C)
1311			$\nu(CC_{anel})$, δ(OH)
1230		1254	$\nu(CC_{anel})$, ν(C-NH_2), δ(CH)
1125			δ(CH), ν(CCanel), ν(C-OH), *r* NH_2
753		767	*ring breathing*
	734	727	δ(CH)

Tabela 7 - Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_pyr(20)_Ht

Fonte: Autora, 2022.

H_2atpt	**1,10-fenantrolina**	**Eu-MOF_pyr(20)_Ht**	**Atribuição**
3507		3456	$\nu_a(NH_2)$
3394		3367	$\nu_S(NH_2)$
1684			ν(C=O)
	1641		ν(C=N)
1595			δ (NH_2), ν(CC_{anel})
	1584		ν(C=C)
	1561	1576	Vibração do esqueleto
1555			ν(CC_{anel}), δ (NH_2)
1490			δ (CH), ν(CC_{anel})
1417		1429	ν(CC_{anel}), ν(C-C)
1311			ν(CC_{anel}), δ(OH)
1230		1259	ν(CC_{anel}), ν(C-NH_2), δ(CH)
1125			δ(CH), ν(CCanel), ν(C-OH), *r* NH_2
753		765	*ring breathing*
	734	724	δ(CH)

Tabela 8 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_pyr(60)_Ht

Fonte: Autora, 2022.

H_2atpt	**1,10-fenantrolina**	**Eu-MOF_pyr(60)_Ht**	**Atribuição**
3507		3463	$\nu_a(NH_2)$
3394		3357	$\nu_S(NH_2)$
1684			ν(C=O)
	1641		ν(C=N)
1595			δ (NH_2), ν(CC_{anel})
	1584		ν(C=C)
	1561	1575	Vibração do esqueleto
1555			ν(CC_{anel}), δ (NH_2)
1490			δ (CH), ν(CC_{anel})
1417		1429	ν(CC_{anel}), ν(C-C)
1311			ν(CC_{anel}), δ(OH)
1230		1259	ν(CC_{anel}), ν(C-NH_2), δ(CH)
1125			δ(CH), ν(CCanel), ν(C-OH), *r* NH_2
753		773	*ring breathing*
	734	724	δ(CH)

Como pode ser observado nas tabelas, em todos os materiais foi possível identificar a presença das bandas características de ambos os ligantes. Entretanto, a banda próxima de 1680 cm^{-1}, referente ao modo vibracional ν(C=O), não aparece nos espectros vibracionais das amostras que foram moduladas com piridina. Isso, provavelmente está atrelado ao fato de que a presença deste agente modulador induz a uma alteração do modo de coordenação do ligante H_2atpt, de **b)** ou **c)** para o modo **a)** (ver Figura 12). Além disso, não há como descartar a possibilidade da piridina ter se coordenado.

4.1.2 Difração de Raios X de pó (DRX)

Para avaliar a cristalinidade dos materiais realizou-se difração de raios X de pó. Os difratogramas dessas amostras estão representados na Figura 17, assim como o padrão simulado para a estrutura da Eu-MOF indexada com número CCDC

222296. Pela análise dos padrões, observa-se que o método de síntese com e sem moduladores resultou em materiais cristalinos e com picos de boa resolução.

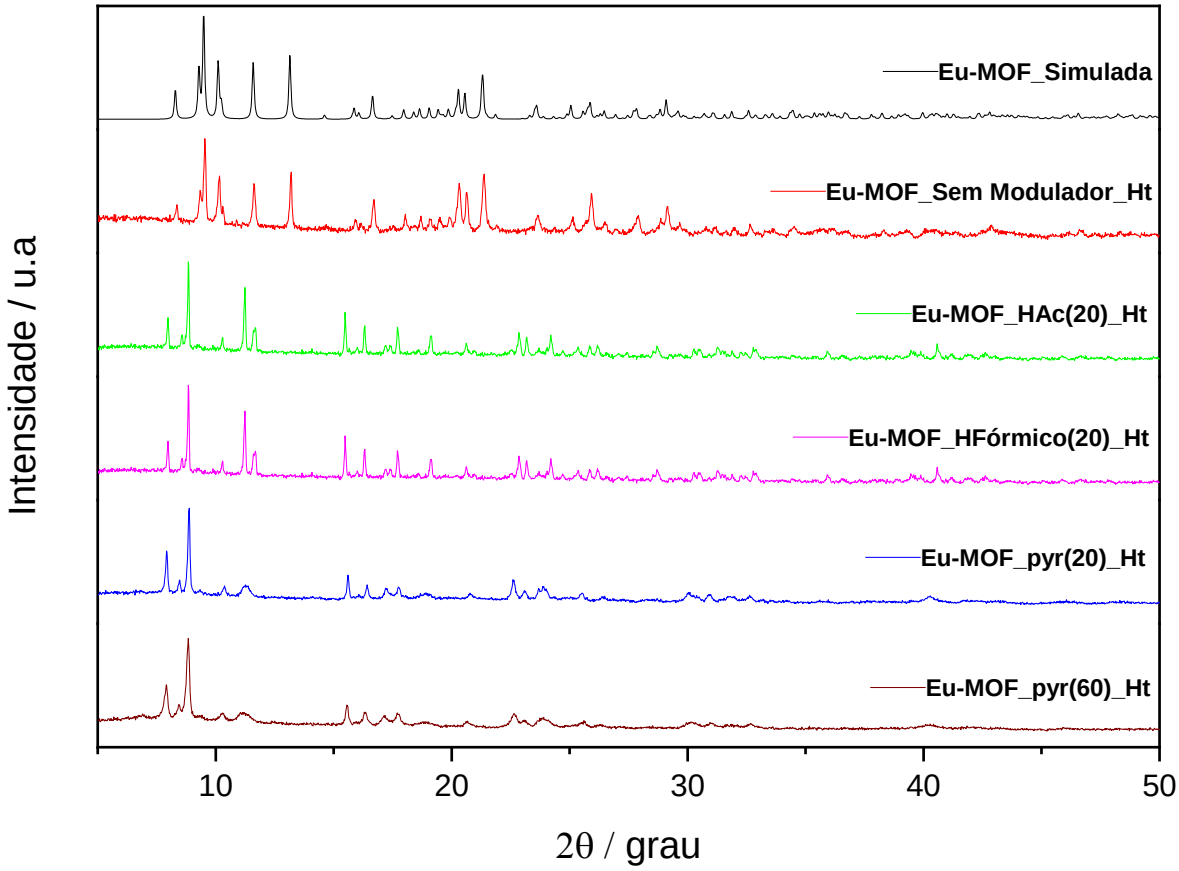


Figura 17 - Difratogramas de raios X (método de pó) das amostras de Eu-MOF sintetizadas a partir da rota hidrotérmica convencional e da Eu-MOF simulada.
Fonte: Autora, 2022.

Os padrões de raios X da amostra **Eu-MOF_SemModulador_Ht** é compatível com o da **Eu-MOF_Simulada**, o que indica que houve formação da fase desejada. Já os difratogramas das amostras sintetizadas utilizando os moduladores ácidos (**Eu-MOF_HAc(20)_Ht** e **Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht**) são similares entre si, porém diferentes do padrão da MOF preparada sem a presença desses moduladores. Esse fato, combinado com os espectros FTIR, sugerem que com a presença de ácido acético e/ou ácido fórmico no meio reacional, deve ter havido provavelmente a formação de uma mistura da MOF em sua fase original com uma segunda fase desconhecida. Foi realizada uma tentativa de indexação dessa segunda fase (correspondente às esferas que são facilmente visualizadas nas imagens MEV da seção 4.1.3 a seguir), porém não se obteve sucesso.

No que se refere aos padrões obtidos para os compostos preparados quando o modulador foi o N-doador piridina, amostras **Eu-MOF_pyr(20)_Ht** e **Eu-MOF_pyr(60)_Ht**, nota-se que eles também são semelhantes entre si. Entretanto, ambos diferem dos outros difratogramas, tanto das amostras moduladas com ácido, quanto da amostra obtida sem a presença de modulador. Isto sugere que com a presença da piridina, uma segunda fase foi formada, porém ainda desconhecida. Além disso, também é possível observar a presença de picos alargados que sugerem cristalitos de tamanhos menores, fato esse confirmado por estudos de microscopia eletrônica (ver a seguir).

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

A influência dos agentes moduladores na morfologia e tamanho das partículas pode ser observada através das imagens de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 18 nos mostra as imagens MEV das partículas do material obtido via síntese hidrotérmica convencional e sem a presença de modulador (**Eu-MOF_SemModulador_Ht)**.

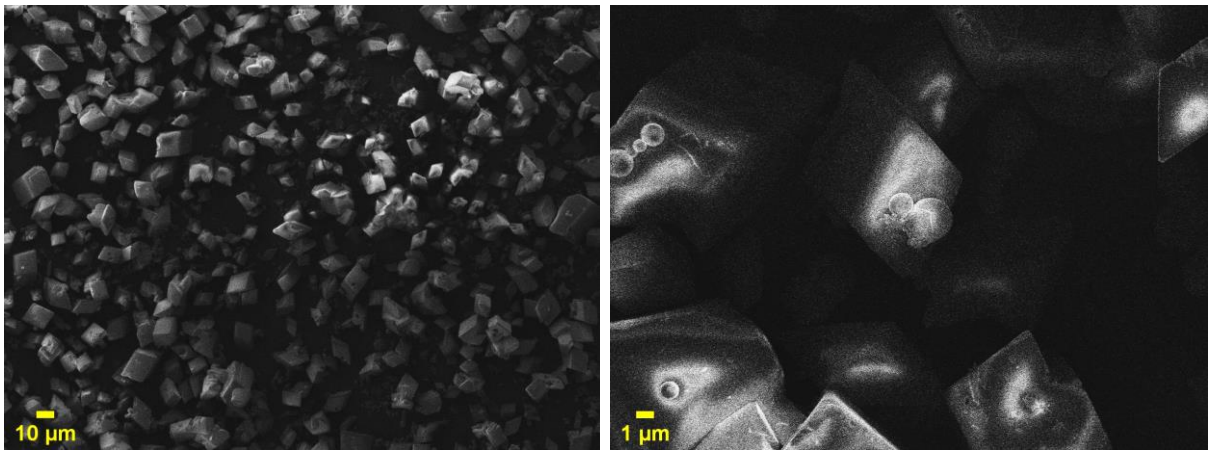


Figura 18 - Imagens MEV da amostra Eu-MOF_SemModulador_Ht

Fonte: Autora, 2022.

É possível notar através das imagens, que as partículas que compõe o material apresentam uma morfologia aproximadamente cúbica, com tamanhos entre **6,78 - 21,5 µm**.

Já a Figura 19 apresenta as imagens MEV das amostras sintetizadas com o modulador de coordenação ácido acético (pKa = 4,75).

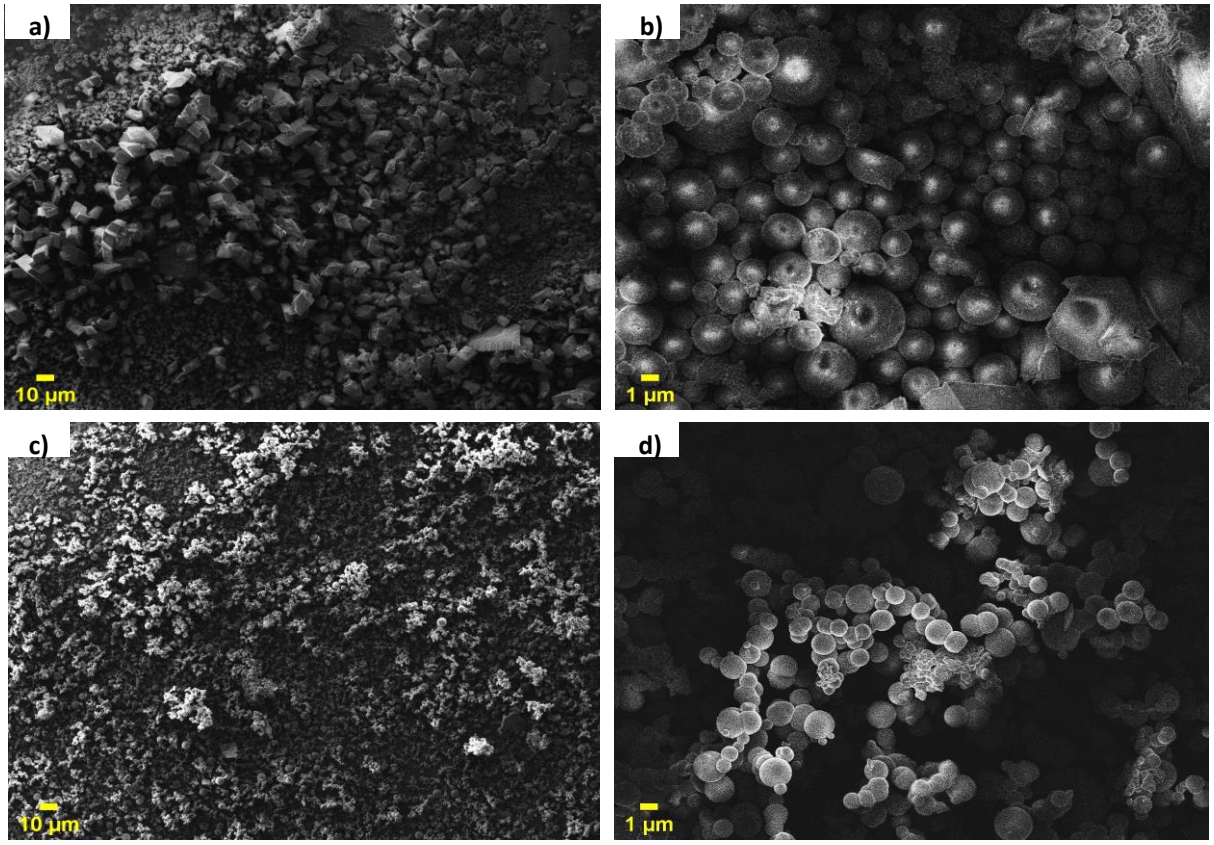


Figura 19 - Imagens MEV das amostras (a-b) Eu-MOF_HAc(20)_Ht e (c-d) Eu-MOF_HAc(60)_Ht.

Fonte: Autora, 2022.

Com a utilização desse modulador, a primeira observação importante é que houve, de fato, uma considerável diminuição no tamanho das partículas cúbicas (**8,30 – 13,8 µm**). Além disso, pode ser verificada ainda a formação de uma segunda fase, já sugerida pelos difratogramas, que se organiza na forma de partículas esféricas. Com o aumento da quantidade de modulador, é possível verificar que houve uma predominância da formação das partículas esféricas, cujos tamanhos são ainda menores **380 nm - 2,20 µm** (amostra **Eu-MOF_HAc(60)_Ht**).

Essa diminuição no tamanho e alteração da morfologia da partícula em relação à MOF sintetizada sem a presença de modulador, já era esperada. Visto que, como discutido na introdução deste trabalho, moduladores ácidos podem atuar como agentes de terminação (eq. 4 - Figura 4) se ligando a uma determinada face do cristal. Embora fosse esperado que, com uma maior concentração de modulador ácido, fossem formadas partículas maiores, não foi este o resultado observado. Este

fato está, muito provavelmente, relacionado ao baixo valor de Ka do ácido acético ($1{,}76.10^{-5}$), sendo ele um ácido fraco. Assim, este modulador apresenta uma baixa influência no pH do meio reacional, sendo que as partículas da amostra **Eu-MOF_HAc(60)_Ht** são menores que as da amostra **Eu-MOF_HAc(20)_Ht** por efeito de concentração, muito provavelmente.

Na Figura 20 estão ilustradas as imagens MEV da amostra obtida com a presença do modulador ácido fórmico (pKa = 3,75), com *r* = 20.

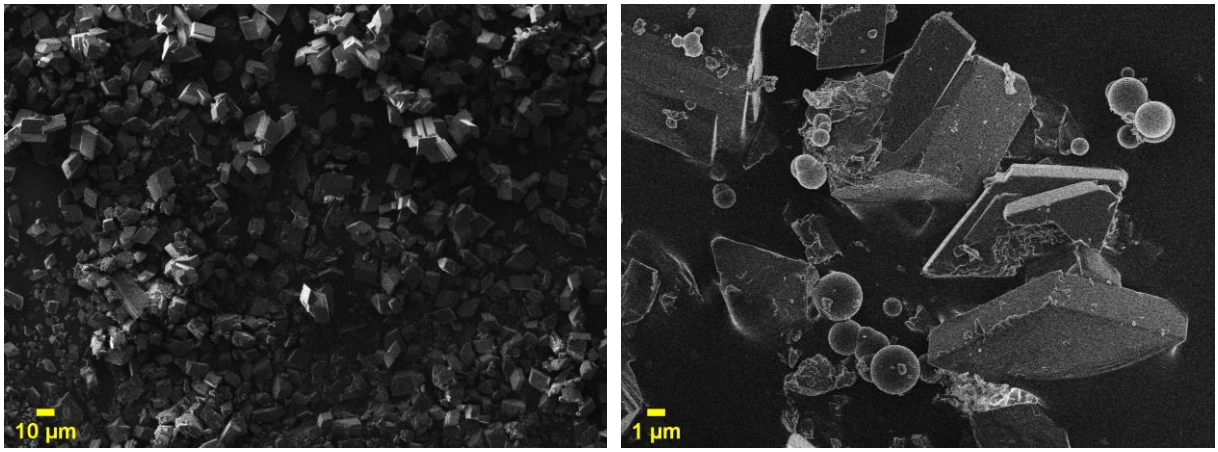


Figura 20 - Imagens MEV das amostras **Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht**.

Fonte: Autora, 2022.

Neste caso, pode ser observada a predominância da formação das partículas em forma de blocos, com tamanho significativamente diminuído (**2,16 – 7,42 µm**) em relação ao material obtido sem o uso de modulação. Além disso, foi observado também que quando o ácido fórmico está presente no meio reacional, a formação de partículas esféricas é bem menor, e o seu tamanho está compreendido entre **520 nm – 2,81 µm**. De fato, a presença de duas fases já tinha sido detectada pelos experimentos de difratometria relatados na seção 4.1.2 deste texto.

A diferença de morfologias e tamanhos entre as amostras moduladas com o ácido acético ou o ácido fórmico pode ter ocorrido devido à diferença dos valores de pKa entre os moduladores quando ambos atuaram impedindo a desprotonação do ligante (eq. 1 – Figura 4). O ácido acético por ter uma menor acidez (pKa = 4,75) do que o ácido fórmico (pKa = 3,75) desloca mais o equilíbrio da eq. 1 para a direita, logo, partículas menores são formadas.

Na Figura 21 estão apresentadas as imagens MEV das amostras sintetizadas utilizando a piridina como modulador.

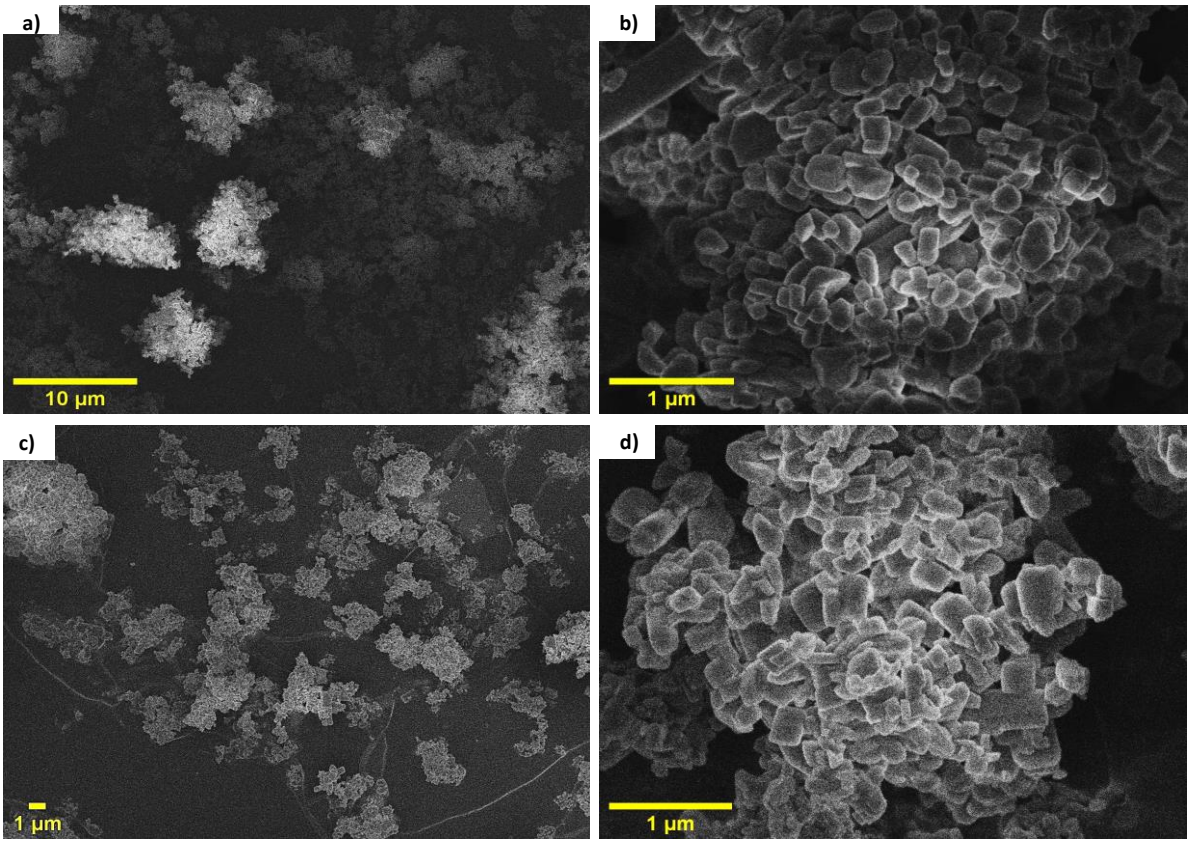


Figura 21 - Imagens MEV das amostras (a-b) Eu-MOF_pyr(20)_Ht e (c-d) Eu-MOF_pyr(60)_Ht.

Fonte: Autora, 2022.

Neste caso, observam-se aglomerados de nanopartículas, de tamanho praticamente similar, quer usando a razão *r* = 20 **(80,0 – 360 nm**) ou *r* = 60 (**110 - 400 nm**). Nessas condições, foi observada apenas a formação de uma fase e, assim como sugerido anteriormente pela análise dos picos alargados dos padrões de raios X, a presença da piridina leva à formação de partículas com dimensões nanométricas.

Este fato já era esperado, pois a piridina interfere nos equilíbrios do modelo cinético uma vez que facilita a desprotonação do ligante (eq. 1 – Figura 4), e aumenta a taxa de coordenação metal-ligante (eq. 3 – Figura 4) em relação à taxa de difusão de íons metálicos, esgotando a concentração local dessas espécies e formando partículas menores.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com relação à obtenção com sucesso de partículas nanométricas quando piridina foi utilizada como modulador, o trabalho prosseguiu, então, com a obtenção de imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras **Eu-MOF_pyr(20)_Ht** e **Eu-MOF_pyr(60)_Ht**. Os resultados estão apresentados na Figura 22.

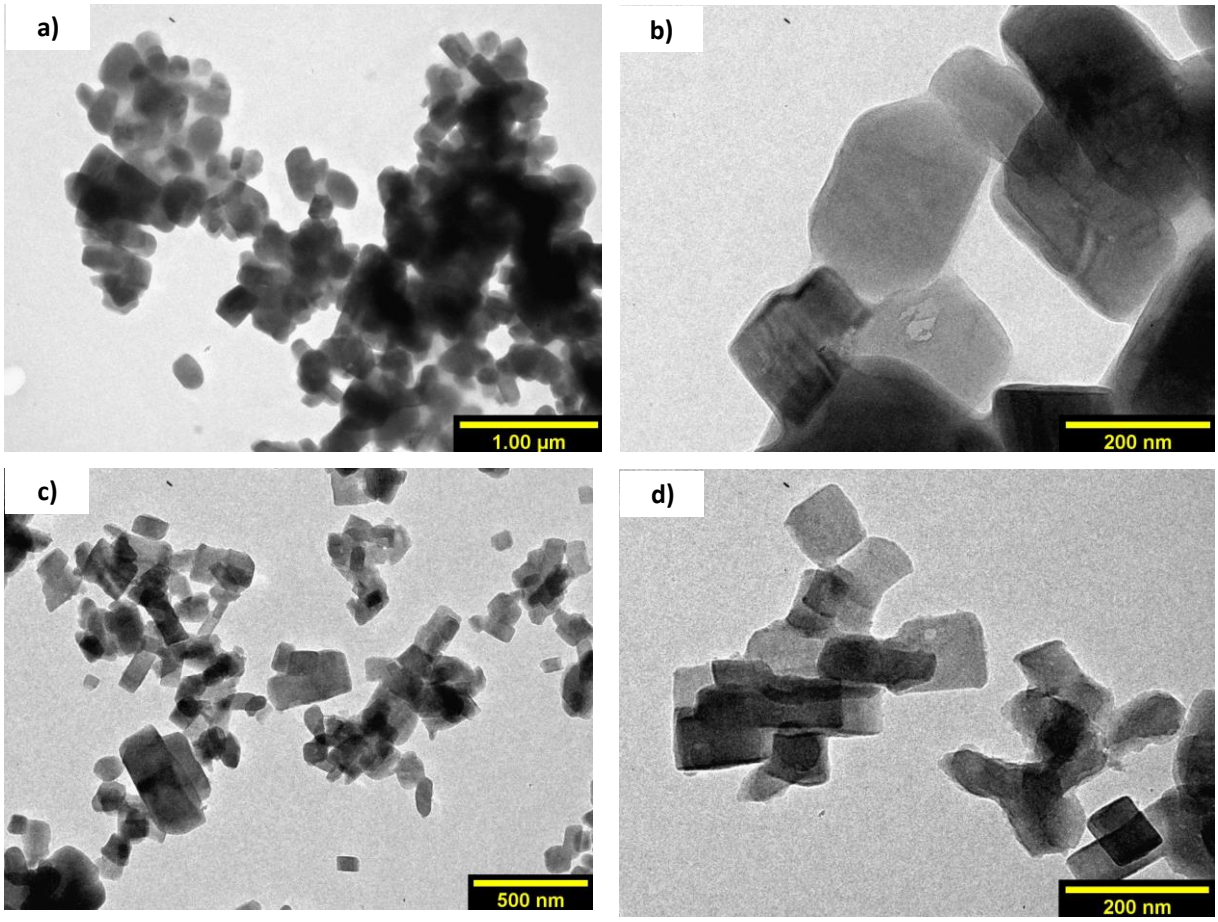


Figura 22 - Imagens MET das amostras (a-b) **Eu-MOF_pyr(20)_Ht**; (c-d) **Eu-MOF_pyr(60)_Ht**.

Fonte: Autora, 2022.

O uso dessa técnica permitiu verificar uma maior diminuição no tamanho das partículas quando o modulador está presente em maior quantidade. De fato, nota-se na Figura 22 que as partículas da amostra **Eu-MOF_pyr(20)_Ht** possuem tamanho entre **110 – 197 nm**, enquanto as partículas da amostra **Eu-MOF_pyr(60)_Ht** possuem tamanho médio entre **64,0 – 105 nm**.

4.1.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Juntamente com a microscopia eletrônica de varredura, foi realizada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para determinar os elementos químicos presentes nas amostras sintetizadas via rota hidrotérmica convencional. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 23.

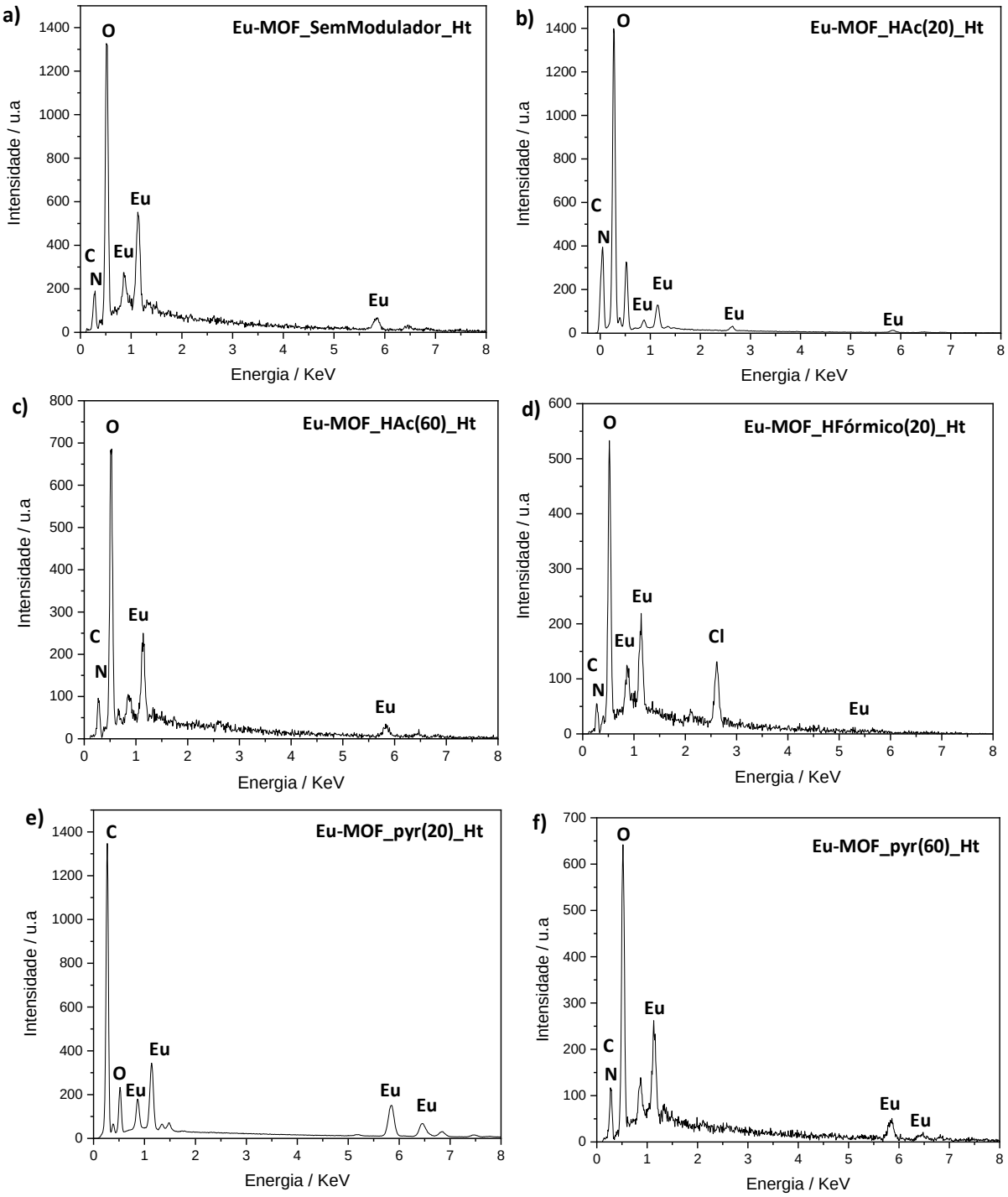


Figura 23 - Espectros EDS das amostras (a) **Eu-MOF_SemModulador_Ht**; (b) **Eu-MOF_HAc(20)_Ht**; (c) **Eu-MOF_HAc(60)_Ht**; (d) **Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht**; (e) **Eu-MOF_pyr(20)_Ht**; (f) **Eu-MOF_pyr(60)_Ht**.

Fonte: Autora, 2022.

Conforme observado nos espectros EDS da Figura 23, os elementos químicos presentes nessas amostras estão de acordo com o esperado, sendo eles:

európio, carbono, oxigênio e nitrogênio, indicando, portanto, a presença dos ligantes em todas as amostras. O espectro EDS da amostra **Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht,** mostra também a presença do elemento cloro, e isso pode estar relacionado à presença de uma pequena quantidade do composto precursor $EuCl_3.6H_2O$.

4.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Em geral, compostos contendo o íon Eu(III) apresentam luminescência quando expostos à radiação UV, com emissão na região do vermelho. Assim, os espectros de excitação, obtidos no estado sólido e a temperatura ambiente, das amostras sintetizadas via rota hidrotérmica convencional foram obtidos e estão apresentados na Figura 24.

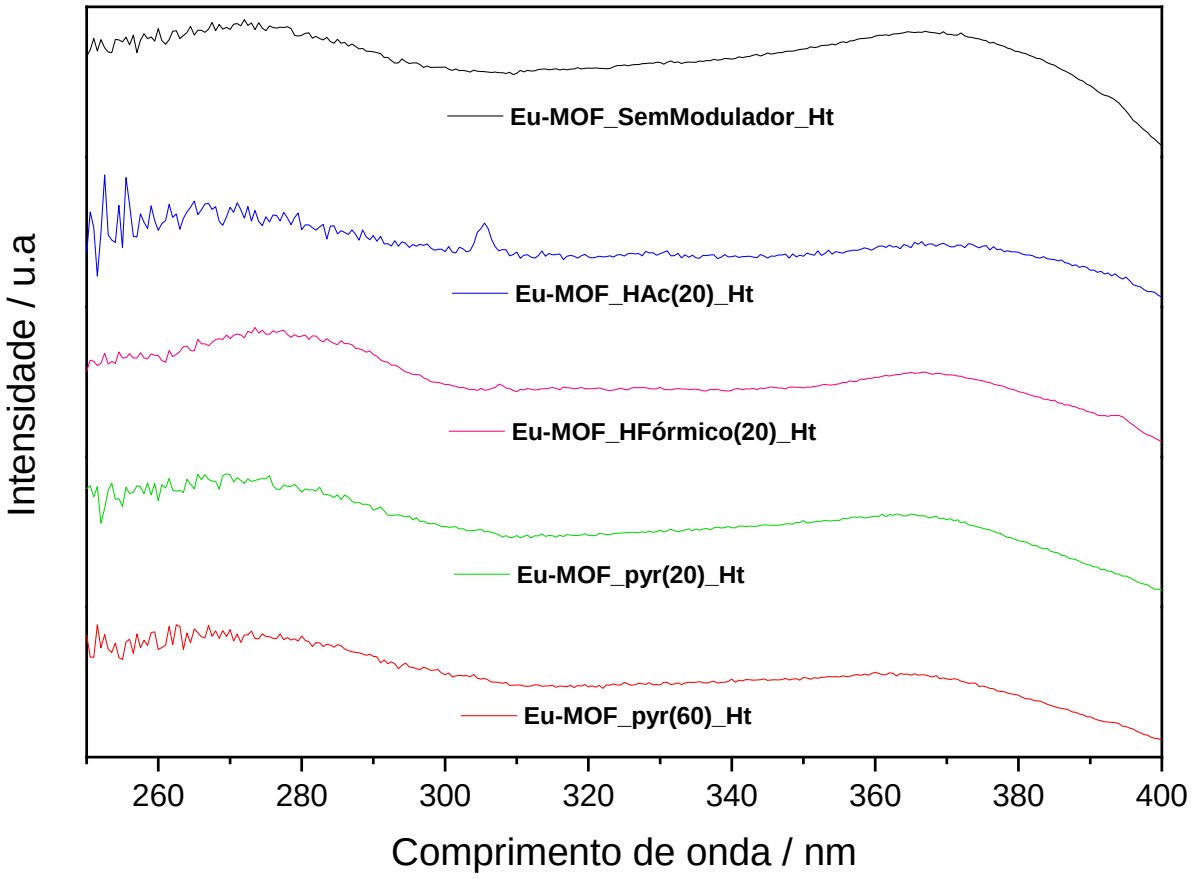


Figura 24 - Espectros de excitação normalizados das amostras sintetizadas pela rota hidrotérmica convencional (λem = 616,5 nm).

Fonte: Autora, 2022.

Na Figura 24, é possível observar em todos os espectros de excitação duas bandas largas com máximos em 276 e 367 nm, atribuídas às transições intraligante **π → π*** dos ligantes H_2atpt e fenantrolina, respectivamente.

A Figura 25 apresenta os espectros de emissão das amostras, fixando o comprimento de excitação em 367 nm.

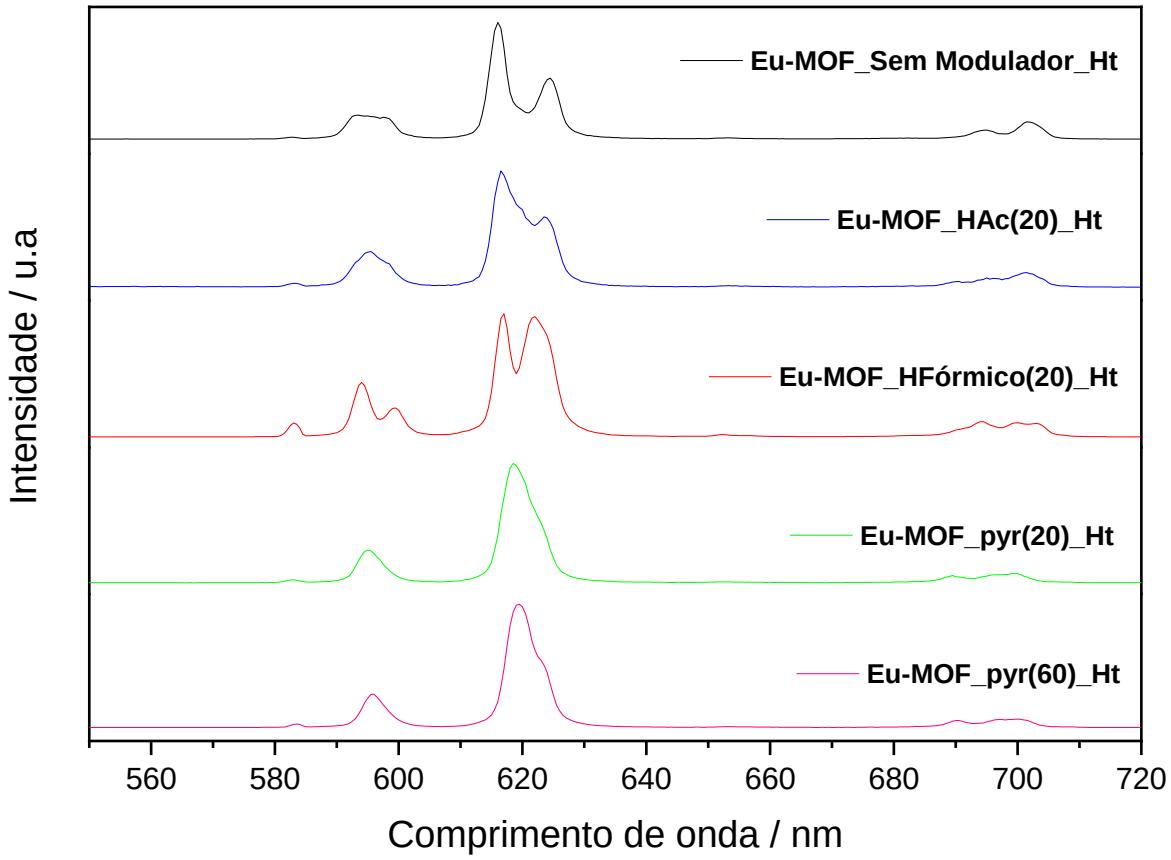


Figura 25 - Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente e normalizados das amostras sintetizadas pela rota hidrotérmica convencional (λex = 367 nm).

Fonte: Autora, 2022.

A luminescência observada, neste caso, é atribuída ao efeito antena, que é o processo de excitação do ligante orgânico seguido de uma transferência de energia para os níveis excitados dos íons Eu^{3+}, que exibem, portanto, uma forte emissão de luz.

As transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3, 4) do Eu^{3+} correspondentes aos picos de emissão observados de cada amostra nos espectros da Figura 25 estão compiladas na Tabela 9.

Tabela 9 - Transições intraconfiguracionais observadas das amostras sintetizadas via rota hidrotérmica convencional.

Fonte: Autora, 2022.

Transições / Amostra	Comprimento de onda (nm)				
	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
Eu-MOF_SemModulador_Ht	582	595	616-624	653	702
Eu-MOF_HAc(20)_Ht	583	595	616-623	653	701
Eu-MOF_HFórmico(20)_Ht	583	594-599	617-621	651	694-701
Eu-MOF_pyr(20)_Ht	582	594	618	652	698
Eu-MOF_pyr(60)_Ht	583	595	619	655	699

De forma qualitativa, podemos inferir que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é a mais intensa de todos os espectros e domina, portanto, a emissão no vermelho em todas as amostras. Esta característica, somada ao fato de que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é observável em todos os espectros, sugere que os ions Eu^{3+} apresentam simetria C_{nv}, C_n ou C_s (BINNEMANS, 2015), conforme indicado pela Figura 13.

Convém destacar ainda que o fato de que os espectros de emissão (coletados a temperatura ambiente) das amostras (**Eu-MOF_pyr(20)_Ht** e **Eu_MOF_pyr(60)_Ht**) apresentarem bandas únicas (e não desdobradas) corrobora com os outros resultados obtidos nesse trabalho para esses dois compostos, posto que é característico de tamanhos muito pequenos de cristalitos e presença de uma única fase.

4.2 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas da Eu-MOF

Essa etapa do trabalho procurou investigar além da influência dos moduladores, a modificação da rota sintética no tamanho e morfologia das partículas formadas. Dentro desse contexto, como já mencionado na introdução deste trabalho, a síntese assistida por micro-ondas demonstra ser um método atraente por favorecer uma nucleação rápida e consequentemente, menores tamanhos de cristais de MOFs (KHAN; JHUNG, 2015).

Portanto, ao realizar a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas sem modulador e utilizando diferentes concentrações de ácido acético, ácido fórmico e piridina, com *r* = 20 e 60 para os três moduladores, produziu-se uma família de

compostos (amostras **Eu-MOF_SemModulador_MW**, **Eu-MOF_HAc(20)_MW**, **Eu-MOF_HFórmico(20)_MW**, **Eu-MOF_pyr(20)_MW**, **Eu-MOF_HAc(60)_MW**, **Eu-MOF_HFórmico(60)_MW** e **Eu-MOF_pyr(60)_MW**) precipitados na forma de pós. Entretanto, as amostras **Eu-MOF_HAc(60)_MW** e **Eu-MOF_HFórmico(60)_MW** não tiveram um rendimento suficiente para realizar todas as caracterizações feitas para as outras amostras.

4.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras sintetizadas nesta etapa do trabalho estão apresentados na Figura 26.

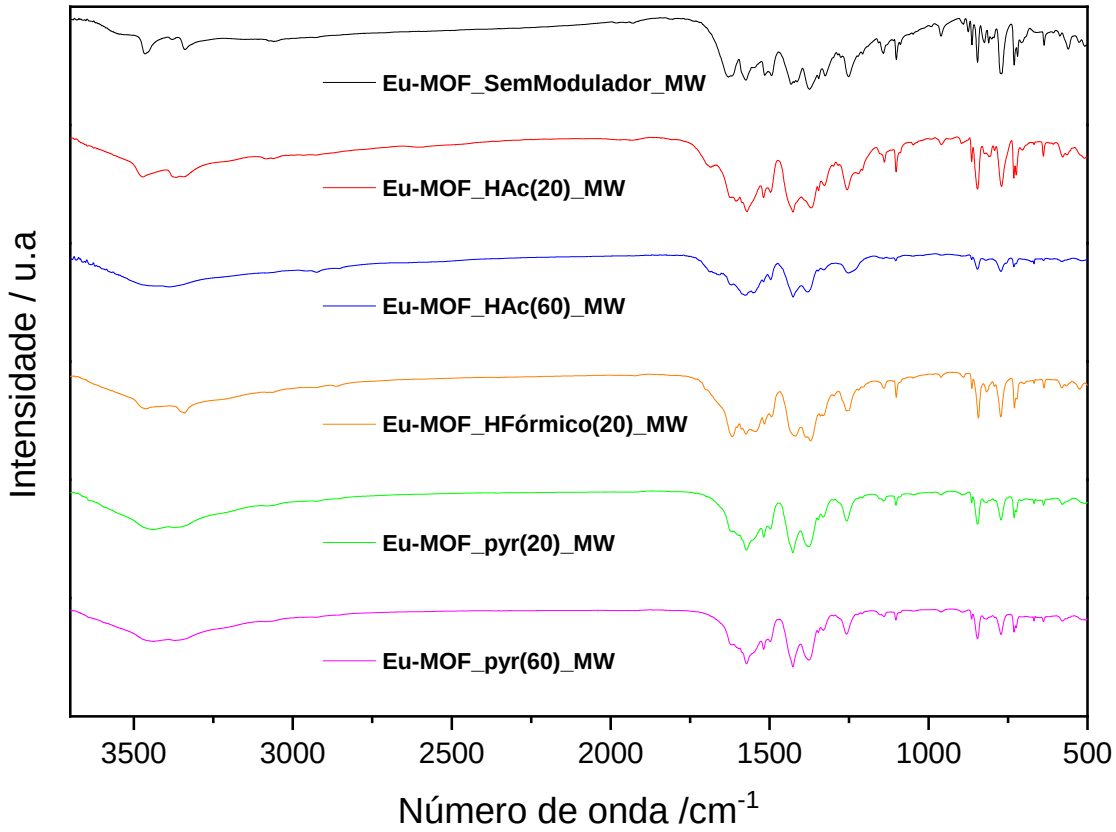


Figura 26 - Espectros FTIR das amostras sintetizadas através da rota hidrotérmica assistida por micro-ondas.

Fonte: Autora, 2022

Assim como foi feito para as amostras sintetizadas na seção 4.1 deste trabalho, foram compiladas nas Tabelas de 10-15 as bandas observadas nos espectros vibracionais dos ligantes (Figura 15) e das amostras sintetizadas via rota

hidrotérmica assistida por micro-ondas, bem como suas atribuições (KARABACAK et al., 2010; LIU et al., 2004; WANG et al., 2015), onde: v, estiramento; v_a, estiramento assimétrico; v_s, estiramento simétrico; δ, deformação; *r, rocking.*

Tabela 10 - Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_SemModulador_MW.

Fonte: Autora, 2022.

H_2atpt	**1,10-fenantrolina**	**Eu-MOF_SemModulador_MW**	**Atribuição**
3507		3461	$v_a(NH_2)$
3394		3339	$v_S(NH_2)$
1684			v(C=O)
	1641		v(C=N)
1595		1630	δ (NH_2), $v(CC_{anel})$
	1584		v(C=C)
	1561	1565	Vibração do esqueleto
1555			$v(CC_{anel})$, δ (NH_2)
1490			δ (CH), $v(CC_{anel})$
1417		1427	$v(CC_{anel})$, v(C-C)
1311			$v(CC_{anel})$, δ(OH)
1230		1257	$v(CC_{anel})$, $v(C\text{-}NH_2)$, δ(CH)
1125			δ(CH), v(CCanel), v(C-OH), *r* NH_2
753		771	*ring breathing*
	734	723	δ(CH)

Tabela 11 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_HAc(20)_MW.

Fonte: Autora, 2022.

H_2atpt	**1,10-fenantrolina**	**Eu-MOF_HAc(20)_MW**	**Atribuição**
3507		3473	$\nu_a(NH_2)$
3394		3360	$\nu_S(NH_2)$
1684		1691	ν(C=O)
	1641		ν(C=N)
1595		1626	δ (NH_2), ν(CC_{anel})
	1584		ν(C=C)
	1561	1569	Vibração do esqueleto
1555			ν(CC_{anel}), δ (NH_2)
1490			δ (CH), ν(CC_{anel})
1417		1424	ν(CC_{anel}), ν(C-C)
1311			ν(CC_{anel}), δ(OH)
1230		1254	ν(CC_{anel}), ν(C-NH_2), δ(CH)
1125			δ(CH), ν(CCanel), ν(C-OH), *r* NH_2
753		767	*ring breathing*
	734	727	δ(CH)

Tabela 12 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_HAc(60)_MW.

Fonte: Autora, 2022.

H_2atpt	**1,10-fenantrolina**	**Eu-MOF_HAc(60)_MW**	**Atribuição**
3507		3481	$\nu_a(NH_2)$
3394		3392	$\nu_S(NH_2)$
1684		1683	ν(C=O)
	1641		ν(C=N)
1595		1626	δ (NH_2), ν(CC_{anel})
	1584		ν(C=C)
	1561	1569	Vibração do esqueleto
1555			ν(CC_{anel}), δ (NH_2)
1490			δ (CH), ν(CC_{anel})
1417		1424	ν(CC_{anel}), ν(C-C)
1311			ν(CC_{anel}), δ(OH)
1230		1245	ν(CC_{anel}), ν(C-NH_2), δ(CH)
1125			δ(CH), ν(CCanel), ν(C-OH), *r* NH_2
753		767	*ring breathing*
	734	727	δ(CH)

Tabela 13 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_HFórmico(20)_MW.

Fonte: Autora, 2022.

H_2atpt	**1,10-fenantrolina**	**Eu-MOF_HFórmico(20)_MW**	**Atribuição**
3507		3468	$\nu_a(NH_2)$
3394		3338	$\nu_S(NH_2)$
1684			ν(C=O)
	1641		ν(C=N)
1595		1621	δ (NH_2), $\nu(CC_{anel})$
	1584		ν(C=C)
	1561	1564	Vibração do esqueleto
1555			$\nu(CC_{anel})$, δ (NH_2)
1490			δ (CH), $\nu(CC_{anel})$
1417		1426	$\nu(CC_{anel})$, ν(C-C)
1311			$\nu(CC_{anel})$, δ(OH)
1230		1248	$\nu(CC_{anel})$, ν(C-NH_2), δ(CH)
1125			δ(CH), ν(CCanel), ν(C-OH), *r* NH_2
753		770	*ring breathing*
	734	729	δ(CH)

Tabela 14 - Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_pyr(20)_MW.

Fonte: Autora, 2022.

H_2atpt	**1,10-fenantrolina**	**Eu-MOF_pyr(20)_MW**	**Atribuição**
3507		3468	$\nu_a(NH_2)$
3394		3354	$\nu_S(NH_2)$
1684			ν(C=O)
	1641		ν(C=N)
1595			δ (NH_2), $\nu(CC_{anel})$
	1584		ν(C=C)
	1561	1562	Vibração do esqueleto
1555			$\nu(CC_{anel})$, δ (NH_2)
1490			δ (CH), $\nu(CC_{anel})$
1417		1426	$\nu(CC_{anel})$, ν(C-C)
1311			$\nu(CC_{anel})$, δ(OH)
1230		1256	$\nu(CC_{anel})$, ν(C-NH_2), δ(CH)
1125			δ(CH), ν(CCanel), ν(C-OH), *r* NH_2
753		770	*ring breathing*
	734	729	δ(CH)

Tabela 15 - Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes e da amostra Eu-MOF_pyr(60)_MW.

Fonte: Autora, 2022.

H_2atpt	**1,10-fenantrolina**	**Eu-MOF_pyr(60)_MW**	**Atribuição**
3507		3451	$\nu_a(NH_2)$
3394		3346	$\nu_S(NH_2)$
1684			ν(C=O)
	1641		ν(C=N)
1595			δ (NH_2), ν(CC_{anel})
	1584		ν(C=C)
	1561	1572	Vibração do esqueleto
1555			ν(CC_{anel}), δ (NH_2)
1490			δ (CH), ν(CC_{anel})
1417		1426	ν(CC_{anel}), ν(C-C)
1311			ν(CC_{anel}), δ(OH)
1230		1256	ν(CC_{anel}), ν(C-NH_2), δ(CH)
1125			δ(CH), ν(CCanel), ν(C-OH), *r* NH_2
753		770	*ring breathing*
	734	721	δ(CH)

Como pode ser observado nos espectros vibracionais de todos os materiais preparados nessa etapa do trabalho, foi possível identificar a presença das bandas características de ambos os ligantes.

Para as amostras sintetizadas com ácido acético e piridina os espectros obtidos são compatíveis aos seus equivalentes da síntese hidrotérmica convencional, indicando a similaridade no modo de coordenação. Já das amostras **Eu-MOF_SemModulador_MW** e **Eu-MOF_HFórmico(20)_MW** não foi possível identificar a banda próxima a 1680 cm^{-1}, referente ao movimento vibracional ν(C=O).

No caso da amostra **Eu-MOF_HFórmico(20)_MW**, o desaparecimento desta banda pode estar associado a mudança no modo de coordenação do ligante H_2atpt, visto que seu padrão de raio X, apresentado a seguir, difere do padrão obtido para a amostra sintetizada via rota hidrotérmica convencional.

Para a amostra sem a presença de modulador, o desaparecimento da banda referente ao v(C=O), pode estar associado ao fato de que a síntese assistida por micro-ondas, por ser mais rápida e ter um aquecimento mais homogêneo, tende a formar um produto de maior pureza. Portanto, a banda v(C=O) presente no material **Eu-MOF_SemModulador_Ht** estaria relacionado a uma possível contaminação do ligante livre. Esta hipótese é sustentada pelo fato dos padrões de raio X de ambos os materiais serem compatíveis com o simulado, o que será discutido a seguir.

4.2.2 Difração de Raios X de pó (DRX)

Os padrões de raio X de pó para a avaliação da cristalinidade das amostras sintetizadas estão apresentados na Figura 27, juntamente com o difratograma simulado para a estrutura da Eu-MOF indexada com número CCDC 222296.

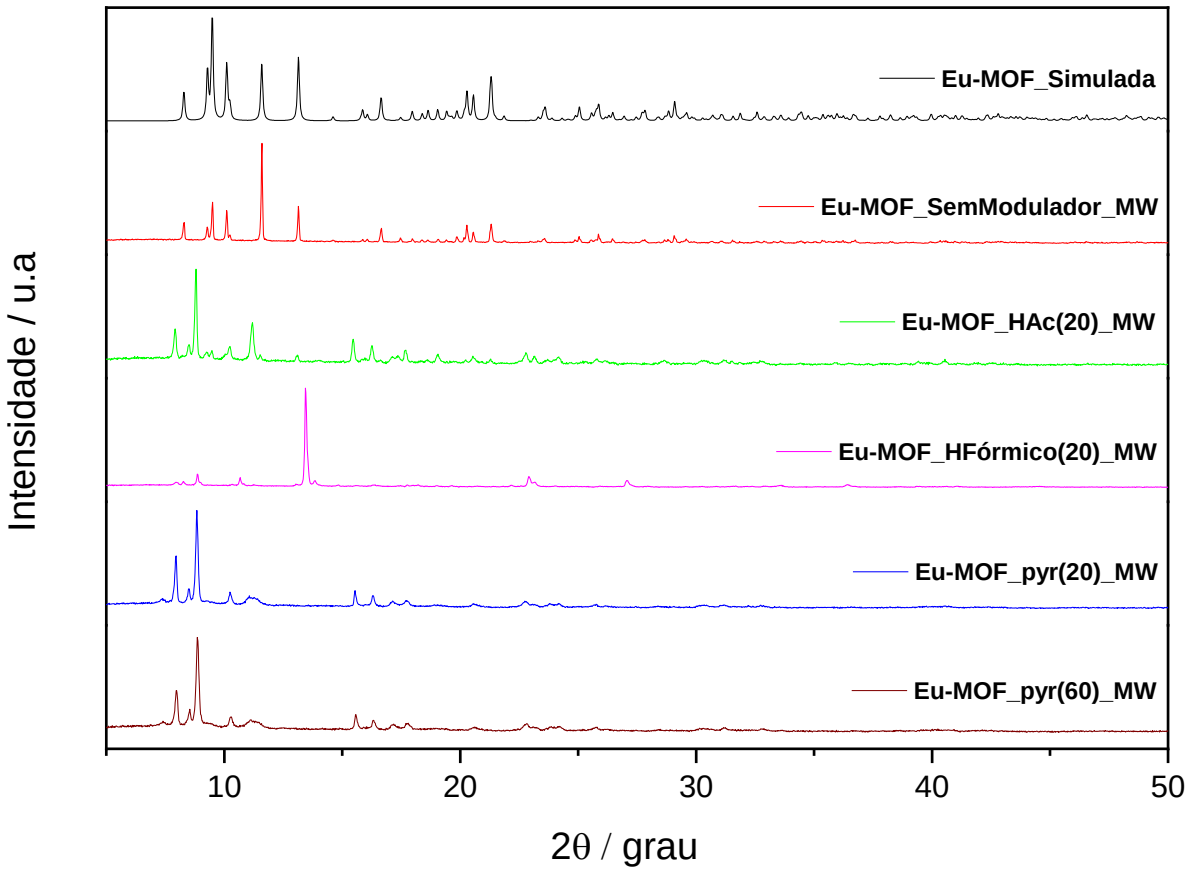


Figura 27 - Difratogramas de raios X (método de pó) das amostras de Eu-MOF sintetizadas a partir da rota hidrotérmica assistida por micro-ondas e da Eu-MOF simulada.

Fonte: Autora, 2022.

Através dos difratogramas acima, observa-se que o padrão de raio X da amostra **Eu-MOF_SemModulador_MW** é compatível com o padrão simulado, confirmando assim, a formação da fase desejada desse material pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

Também é possível observar que o padrão de raio X da **Eu-MOF_HAc(20)_MW** é compatível com o da **Eu-MOF_HAc(20)_Ht**. Este fato, combinado com os espectros FTIR dessas amostras, sugerem que tanto a síntese hidrotérmica convencional quanto a síntese assistida por micro-ondas, formam uma provável mistura entre a MOF em sua fase original e uma segunda fase ainda desconhecida.

Entretanto, com o ácido fórmico como agente modulador, nota-se um padrão de raio X completamente diferente dos observados até então, indicando a formação de uma terceira fase ainda desconhecida.

Já para os padrões das amostras **Eu-MOF_pyr(20)_MW** e **Eu-MOF_pyr(60)_MW**, nota-se que eles são compatíveis entre si e com os padrões das suas equivalentes obtidas através da rota hidrotérmica convencional, o que sugere, portanto, que através da síntese assistida por micro-ondas também é possível obter a provável segunda fase que é ainda desconhecida.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

A influência na mudança da rota sintética, juntamente com o uso dos agentes moduladores, na morfologia e tamanho das partículas pode ser observada através das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 28 mostra as imagens MEV das partículas do composto preparado sem a presença de modulador (**Eu-MOF_SemModulador_MW**).

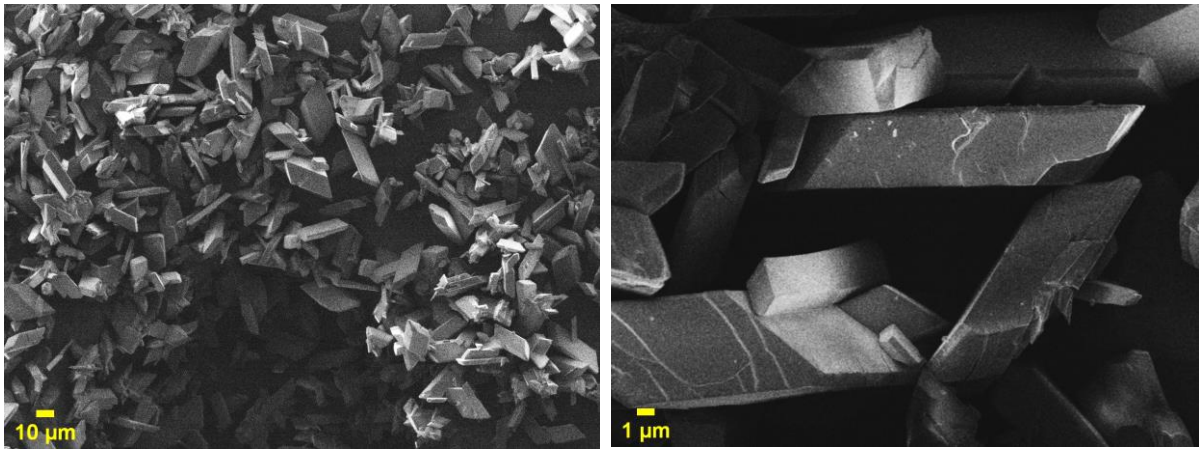


Figura 28 - Imagens MEV da amostra **Eu-MOF_SemModulador_MW**.

Fonte: Autora, 2022.

É possível notar através da imagem que o composto também se organiza em forma de blocos e possui uma homogeneidade melhor de tamanho, comparado com a síntese realizada via rota hidrotérmica convencional. Apesar disso, estas partículas possuem tamanhos entre **10,3 - 28,9 µm**, faixa um pouco maior do que aquela observada nas imagens MEV da amostra **Eu-MOF_SemModulador_Ht** (6,78 - 21,5 µm).

Já a Figura 29 apresenta as imagens MEV da amostra sintetizada com o modulador de coordenação ácido acético, com fator *r = 20* (**Eu-MOF_HAc(20)_MW**).

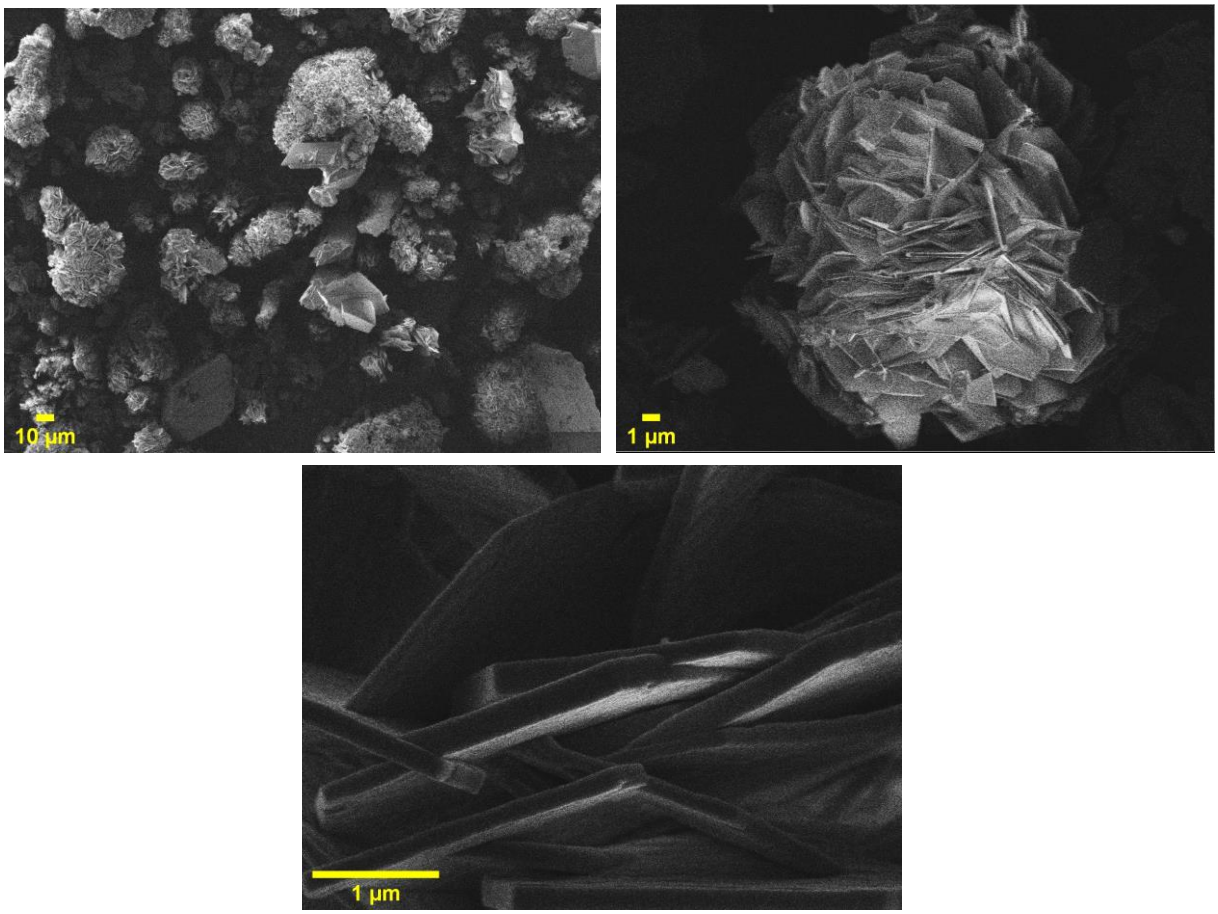


Figura 29 - Imagens MEV da amostra **Eu-MOF_HAc(20)_MW**.

Fonte: Autora, 2022.

Como pode ser observado na Figura 29, o material obtido quando o ácido acético foi utilizado como modulador, se organiza na forma de lamelas, cuja dimensão da espessura se encontra na faixa de **160 – 290 nm**. A figura ainda revela que essas lamelas se organizam em estruturas maiores, em forma de coral, sem, no entanto, apresentar homogeneidade de tamanho.

Na Figura 30 observam-se a imagens MEV da amostra sintetizada com a presença do modulador ácido acético com fator *r = 60* (**Eu-MOF_HAc(60)_MW**).

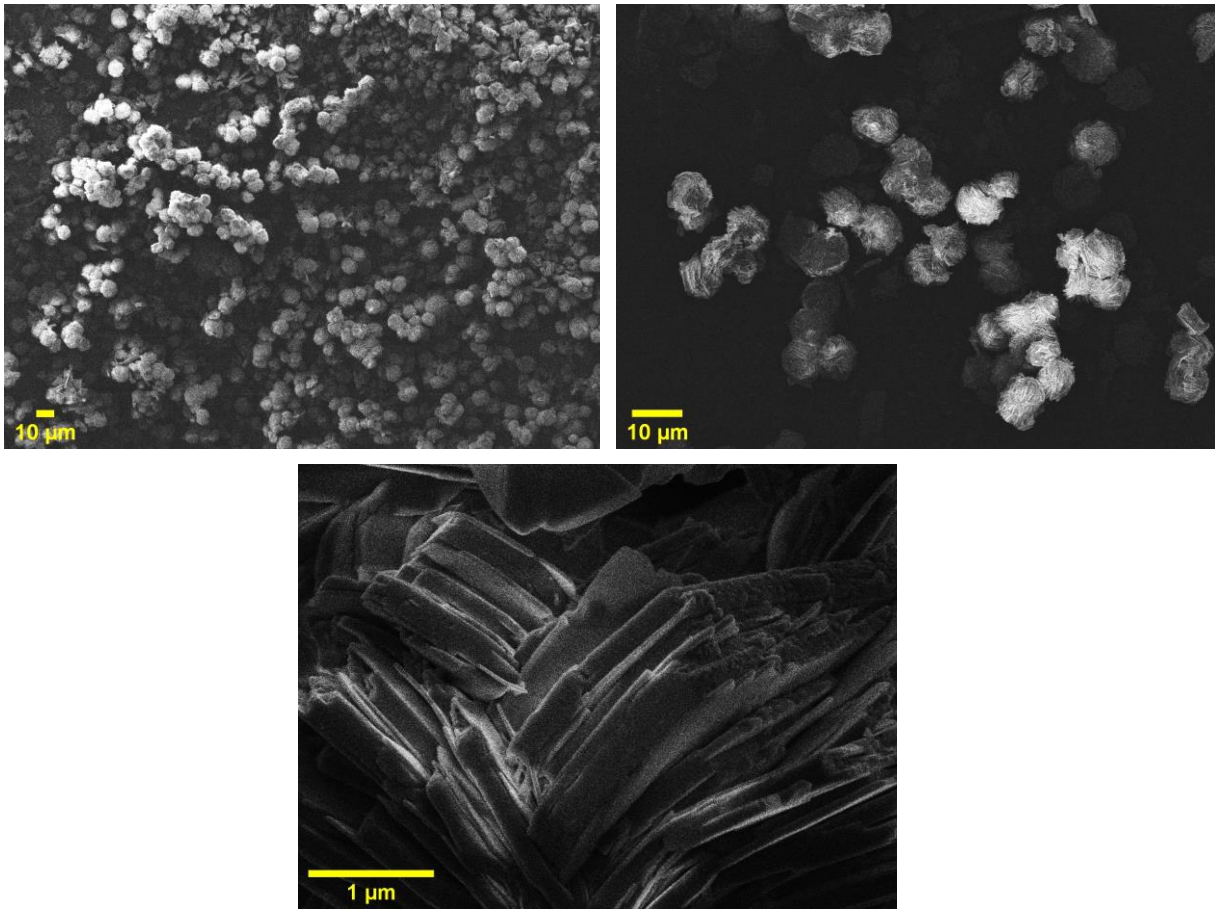


Figura 30 – Imagens MEV da amostra **Eu-MOF_HAc(60)_MW**.

Fonte: Autora, 2022.

Ao utilizar uma maior concentração de ácido acético, é possível notar que a amostra também se organiza na forma de lamelas, com uma dimensão de espessura entre **190 – 460 nm**. Essas lamelas também se organizam em aglomerados na forma de corais, só que nesse caso de tamanho bem menor, entre **6,61 – 10,3 µm**. Estas condições também foram ideais para se observar uma ótima homogeneidade de tamanho, quando comparada com a observada para a amostra **Eu-MOF_HAc(20)_MW**.

As imagens MEV da amostra preparada no reator de micro-ondas e na presença do modulador ácido fórmico, com *r* = 20 (**Eu-MOF_HFórmico(20)_MW**) estão ilustradas na Figura 31.

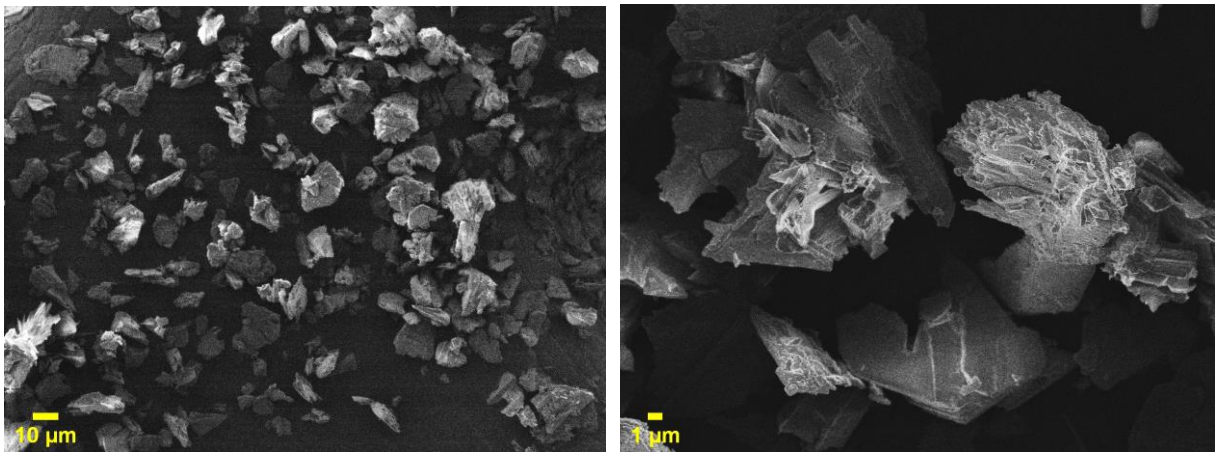


Figura 31 - Imagens MEV da amostra **Eu-MOF_HFórmico(20)_MW**.

Fonte: Autora, 2022.

Ao observar a Figura 31 e em concordância com o difratograma desse material, pode ser observada a formação de características morfológicas distintas das obtidas até então, devendo, portanto, estar relacionada a uma terceira fase distinta, ainda desconhecida.

Na Figura 32 estão apresentadas as imagens MEV da amostra sintetizada com o modulador piridina, usando a razão *r = 20*.

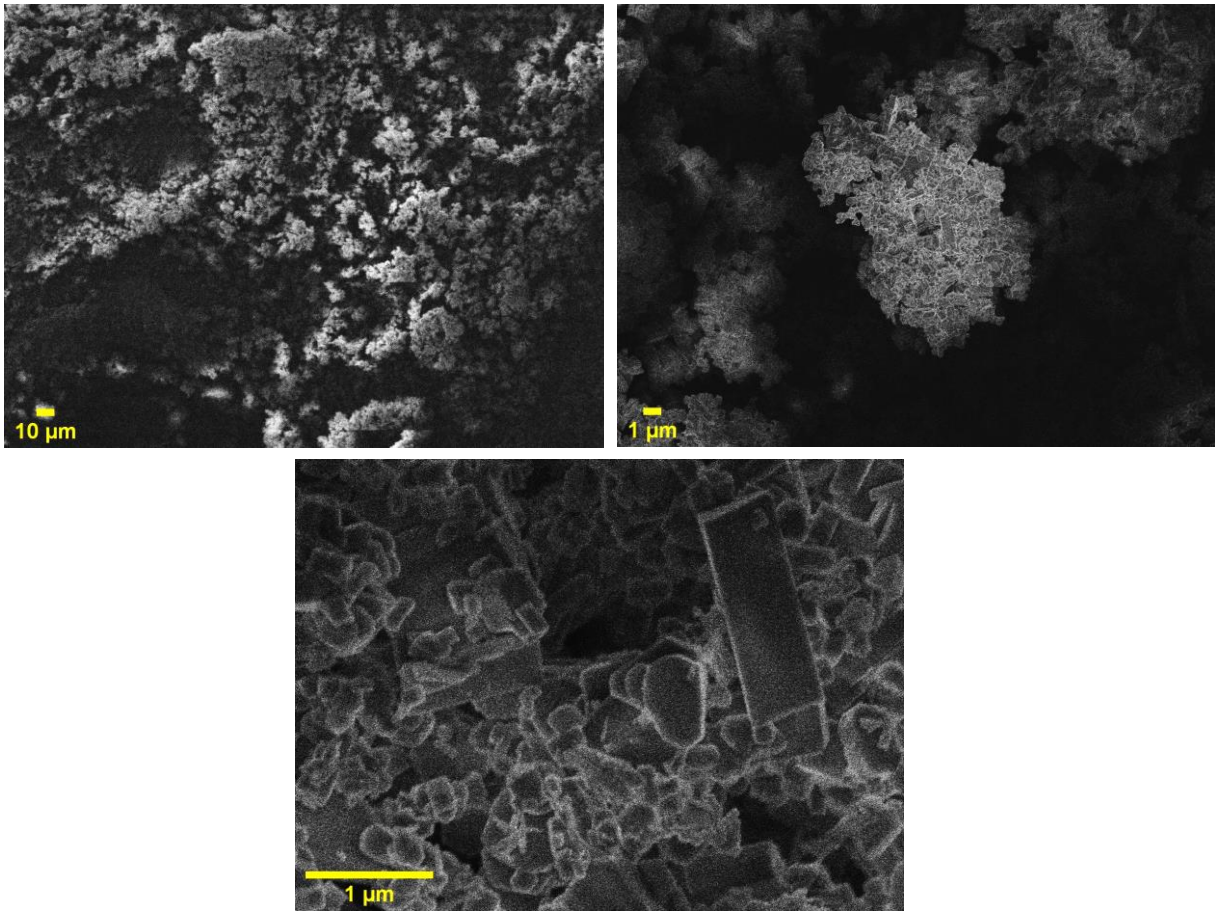


Figura 32 - Imagens MEV da amostra Eu-MOF_pyr(20)_MW.

Fonte: Autora, 2022.

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura do material obtido na presença de piridina (*r* = 20), pode-se observar que este se organiza em aglomerados de nanopartículas, assim como foi também observado na síntese hidrotérmica convencional.

Na Figura 33 estão apresentadas as imagens MEV da amostra sintetizada com piridina com fator *r* = *60*.

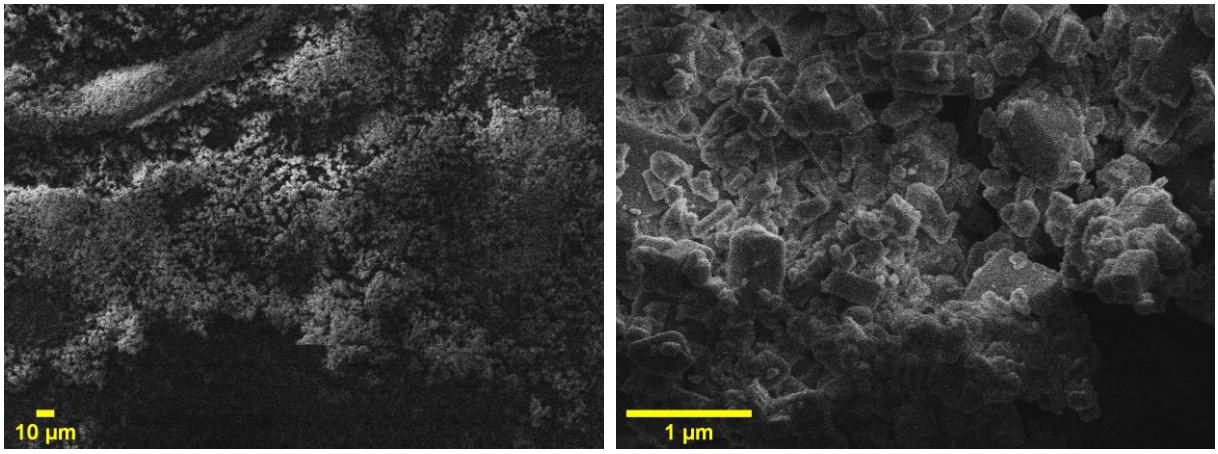


Figura 33 - Imagens MEV da amostra **Eu-MOF_pyr(60)_MW**.

Fonte: Autora, 2022.

Da mesma forma, observa-se também que esse material se organiza na forma de aglomerados de nanopartículas, assim como quando uma menor concentração de piridina foi utilizada.

Estes resultados obtidos utilizando piridina como agente modulador, através da síntese assistida por micro-ondas, foram semelhantes aos resultados obtidos das amostras sintetizadas pelo aquecimento convencional e, como foi confirmado pelo padrão de raio X na seção 4.2.2, trata-se da mesma e provável segunda fase formada pela síntese hidrotérmica convencional, apresentando a vantagem de ser uma síntese mais rápida.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A fim de se investigar melhor as menores partículas obtidas das amostras sintetizadas com o modulador piridina através da síntese assistida por micro-ondas (**Eu-MOF_pyr(20)_MW** e **Eu-MOF_pyr(60)_MW**) foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados estão apresentados na Figura 34.

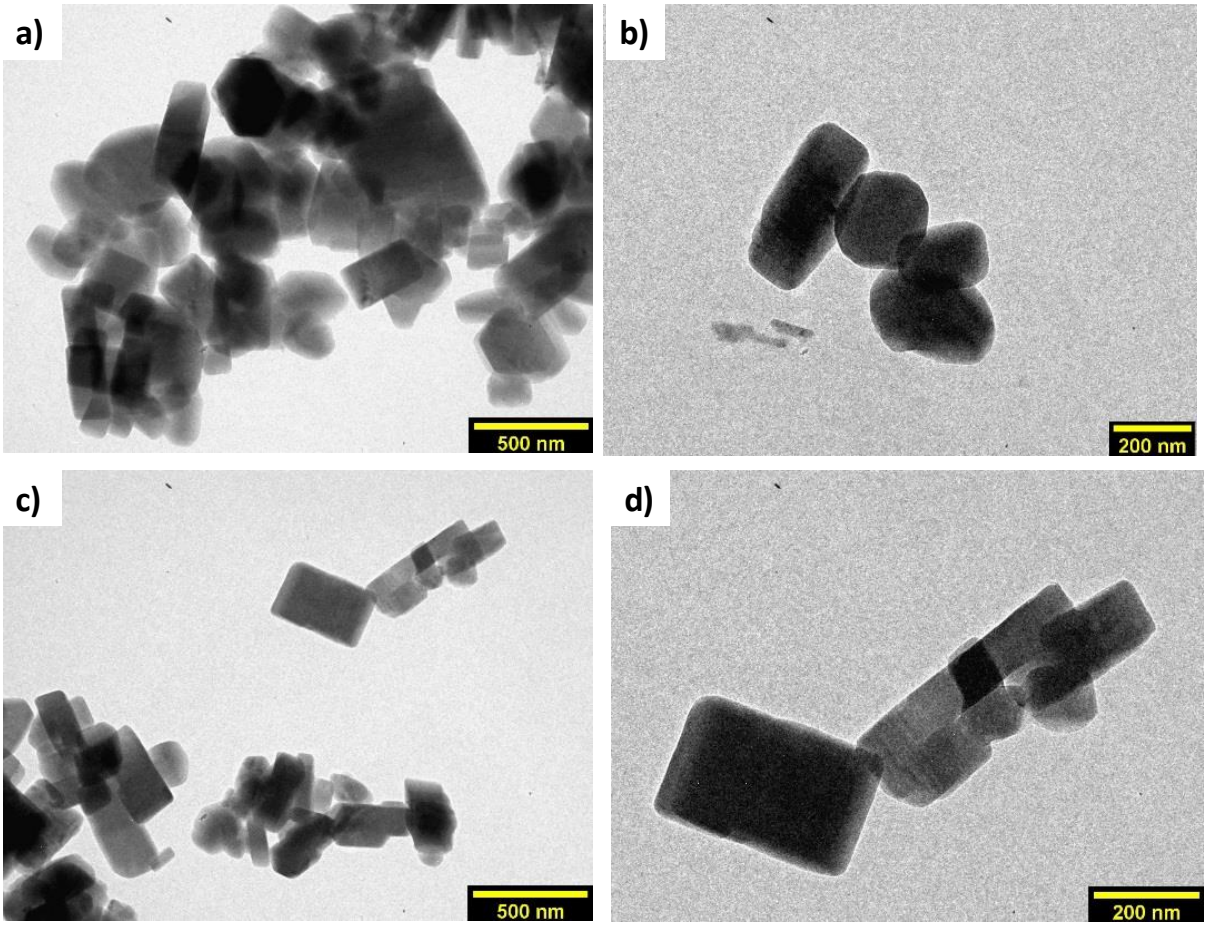


Figura 34 - Imagens MET das amostras (a-b) **Eu-MOF_pyr(20)_MW** e (c-d) **Eu-MOF_pyr(60)_MW**.

Fonte: Autora, 2022.

Pode ser observada através das imagens MET ilustradas na Figura 34 que as amostras sintetizadas com a piridina se cristalizam na forma de pastilhas, sendo que as partículas da amostra **Eu-MOF_pyr(20)_MW** possuem tamanho entre **150 – 270 nm**, enquanto que as do material **Eu-MOF_pyr(60)_MW** são ainda menores (**80 - 105 nm**).

4.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva

Juntamente com a microscopia eletrônica de varredura, foi realizada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para determinar os elementos químicos presentes nas amostras sintetizadas via rota hidrotérmica assistida por micro-ondas. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 35.

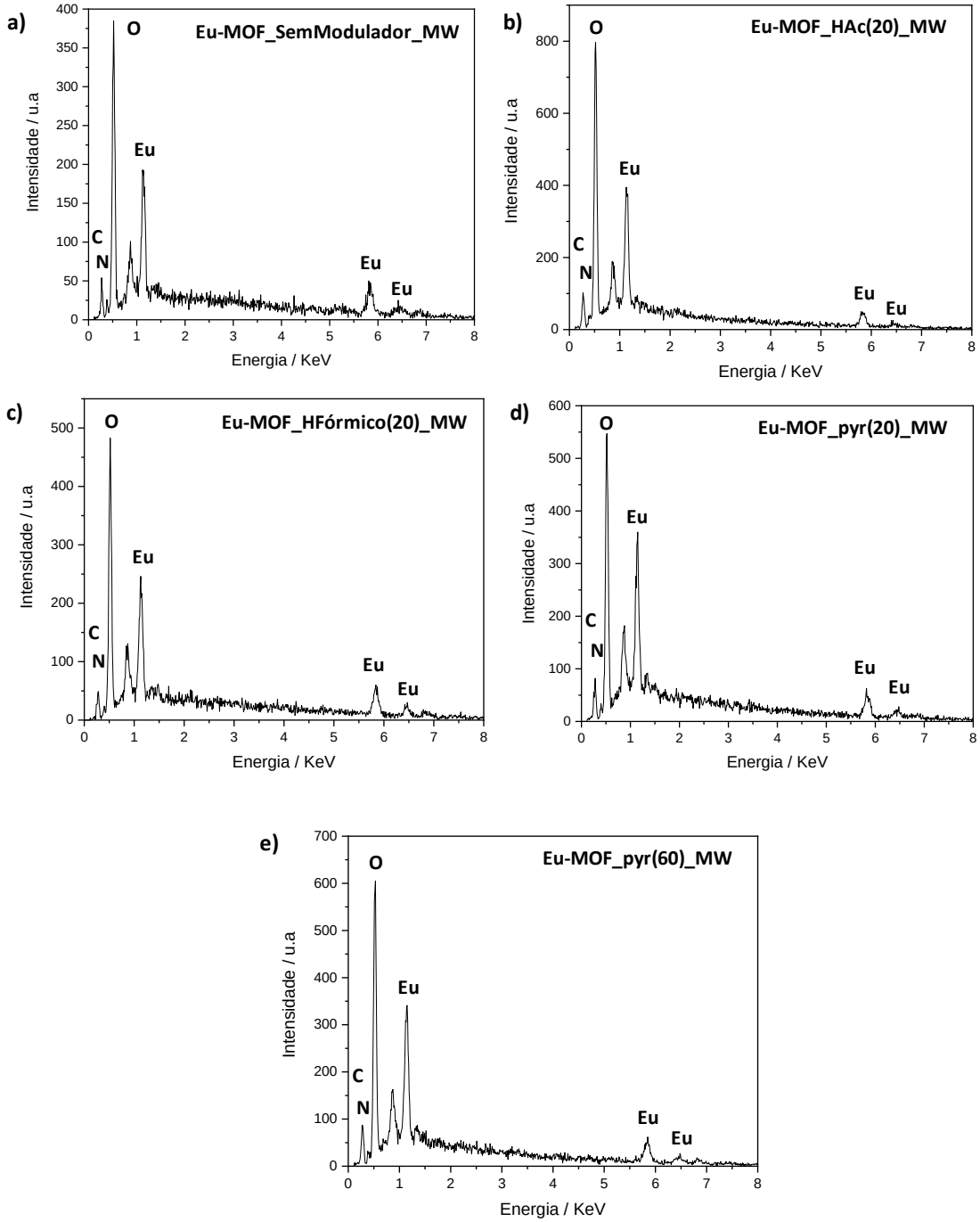


Figura 35 – Espectros EDS das amostras (a) Eu-MOF_SemModulador_MW; (b) Eu-MOF_HAc(20)_MW; (c) Eu-MOF_HFórmico(20)_MW; (d) Eu-MOF_pyr(20)_MW; (e) Eu-MOF_pyr(60)_MW.

Fonte: Autora, 2022.

Conforme observado nos espectros, os elementos químicos presentes nessas amostras estão de acordo com o esperado, sendo eles: európio, carbono, nitrogênio e oxigênio, indicando, portanto, a presença dos ligantes em todas as amostras,

incluindo na fase nova e desconhecida obtida quando o ácido fórmico esteve presente no meio reacional.

4.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de excitação, obtidos no estado sólido e a temperatura ambiente, das amostras sintetizadas via rota hidrotérmica assistida por micro-ondas estão apresentados na Figura 36.

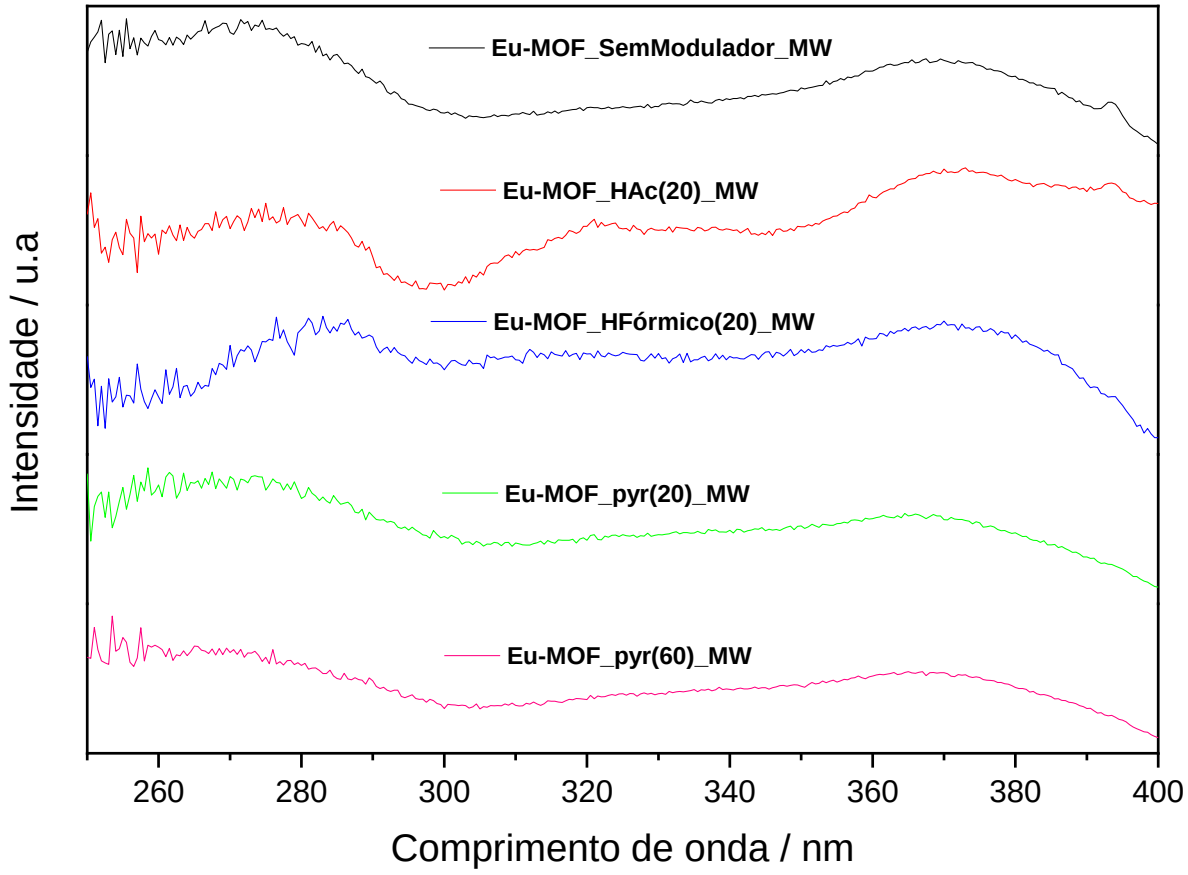


Figura 36 - Espectros de excitação normalizados das amostras sintetizadas pela rota hidrotérmica assistida por micro-ondas (λem = 616,5 nm).

Fonte: Autora, 2022.

Na Figura 36, é possível observar em todos os espectros de excitação uma banda larga com máximo em 276 e outra centrada em 367 nm, atribuídas às transições intraligante **π → π*** do H_2atpt e da fenantrolina, respectivamente, assim como foi observado nos espectros de excitação dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica convencional.

A Figura 37 apresenta os espectros de emissão das amostras obtidas a partir da excitação em 367 nm.

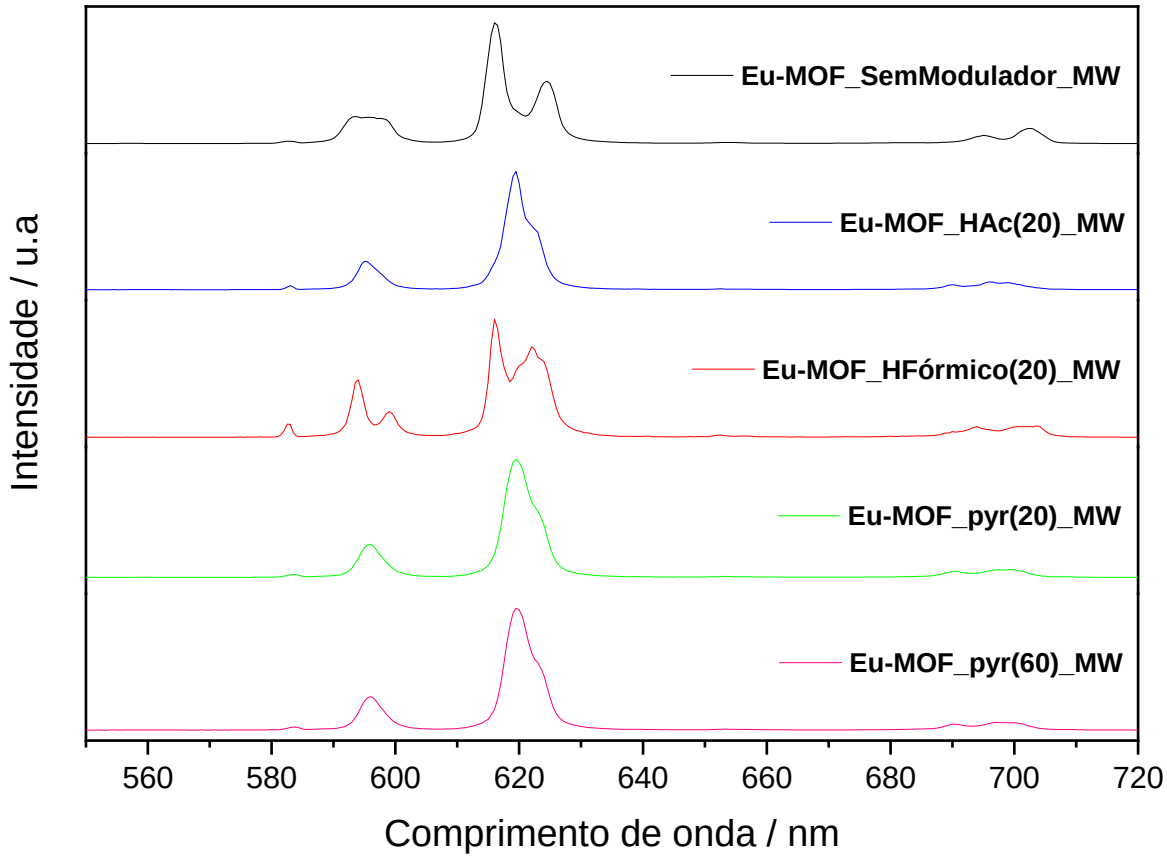


Figura 37 - Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente e normalizados das amostras sintetizadas pela rota hidrotérmica assistida por micro-ondas (λex = 367 nm).

Fonte: Autora, 2022.

A luminescência aqui observada também é atribuída ao efeito antena. As transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3, 4) do Eu^{3+} correspondentes aos picos de emissão observados de cada amostra nos espectros da Figura 37 estão compiladas na Tabela 16.

Tabela 16 – Transições intraconfiguracionais observadas das amostras sintetizadas via rota hidrotérmica assistidas por micro-ondas.

Fonte: Autora, 2022.

Transições / Amostra	Comprimento de onda (nm)				
	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
Eu-MOF_SemModulador_MW	582	594	616-624	653	695-702
Eu-MOF_HAc(20)_MW	582	594	619	654	690-697
Eu-MOF_HFórmico(20)_MW	582	593-599	615-621	651	693-701
Eu-MOF_pyr(20)_MW	583	595	619	653	699
Eu-MOF_pyr(60)_MW	583	596	619	654	698

De forma qualitativa, assim como na síntese hidrotérmica convencional, podemos inferir que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é a mais intensa de todos os espectros e domina, portanto, a emissão no vermelho em todas as amostras. Novamente, esta característica, somada ao fato de que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é observável em todos os espectros, sugere que os ions Eu^{3+} apresentam simetria C_{nv}, C_n ou C_s (BINNEMANS, 2015), conforme indicado pela Figura 13.

Assim como na síntese hidrotérmica convencional, as partículas dos materiais cujas imagens MEV mostraram a formação de apenas uma fase e tamanhos na dimensão nanométrica, amostras **Eu-MOF_pyr(20)_MW** e **Eu_MOF_pyr(60)_MW**, tiveram seus espectros de emissão exibindo a transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ como uma banda única.

4.3 Filmes contendo o sistema Eu-MOF e o polímero PMMA

A fim de testar uma possível aplicabilidade da Eu-MOF em embalagens de alimentos, foram obtidos filmes com o sistema dessa MOF luminescente e o polímero PMMA (SHARANYAKANTH; RADHAKRISHNAN, 2020) WANG et al., 2021). Os filmes foram preparados segundo o procedimento descrito na Seção 3.3, utilizando as amostras sintetizadas via ambas as rotas sintéticas, sem a presença de moduladores e aquelas com a presença da piridina com fator *r = 20*, já que com a utilização desse agente modulador as partículas se cristalizaram em tamanhos menores. O PMMA foi utilizado como substrato, já que se trata de um polímero inerte.

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

Estes filmes tratam-se de materiais flexíveis e translúcidos, provavelmente devido à baixa quantidade (1% em massa) e menores tamanhos de partículas utilizadas na preparação. Suas imagens de microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas na Figura 38.

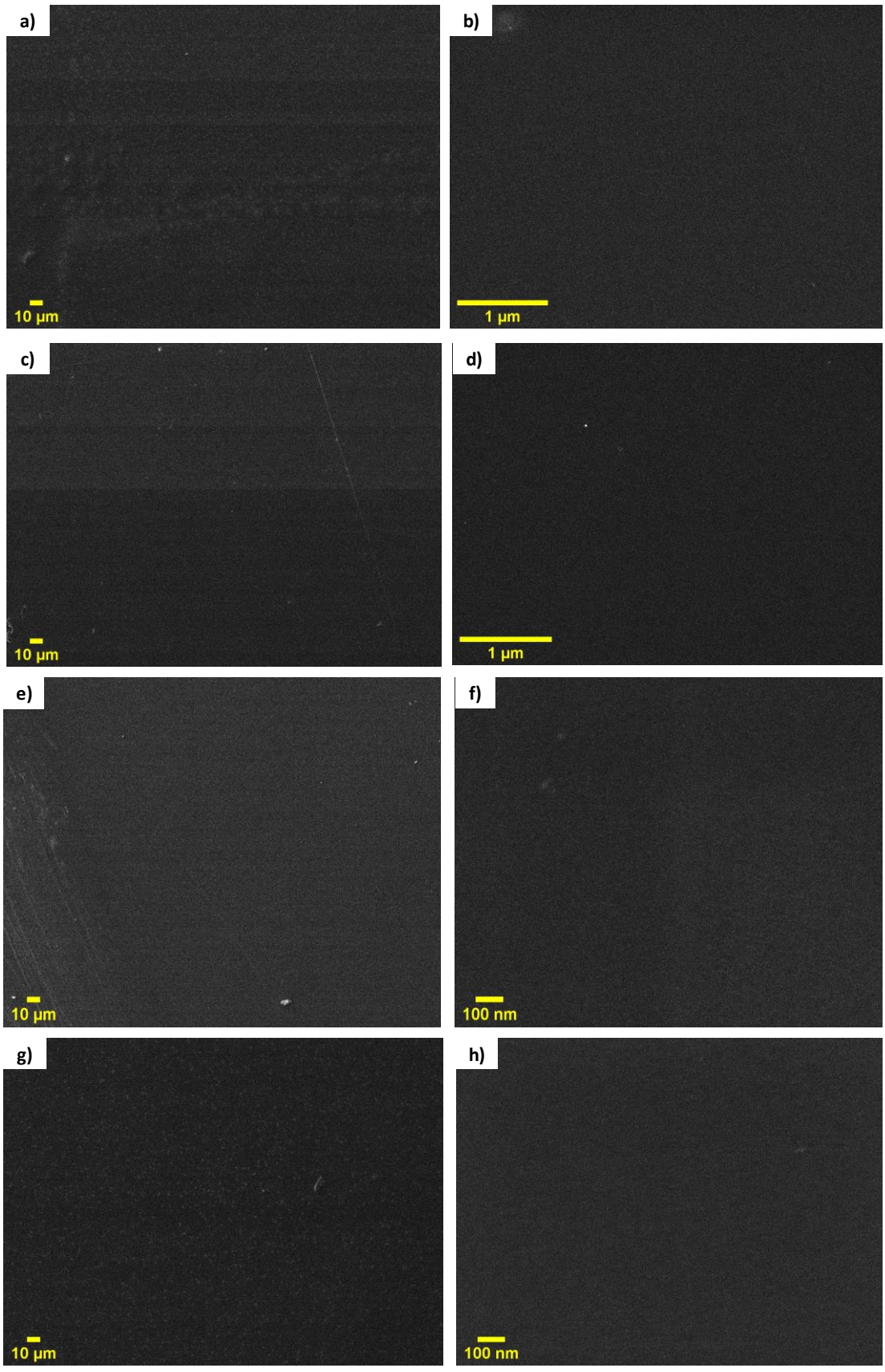


Figura 38 - Imagens MEV dos filmes **(a-b)** F_Eu-MOF_SemModulador_Ht; **(c-d)** F_Eu-MOF_pyr(20)_Ht **(e-f)** F_Eu-MOF_SemModulador_MW **(g-h)** F_Eu-MOF_pyr(20)_MW.

Fonte: Autora, 2022.

Nota-se através das imagens MEV que não é possível observar as partículas de MOF que foram incorporadas ao substrato, já que essa incorporação se deu através de uma pequena quantidade de material (1% em massa), como já foi mencionado. Além disso, é possível notar que os filmes obtidos também são homogêneos e não apresentam rachaduras.

4.3.2 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de excitação, obtidos no estado sólido e a temperatura ambiente, dos filmes poliméricos baseados nas MOFs luminescentes estão apresentados na Figura 39.

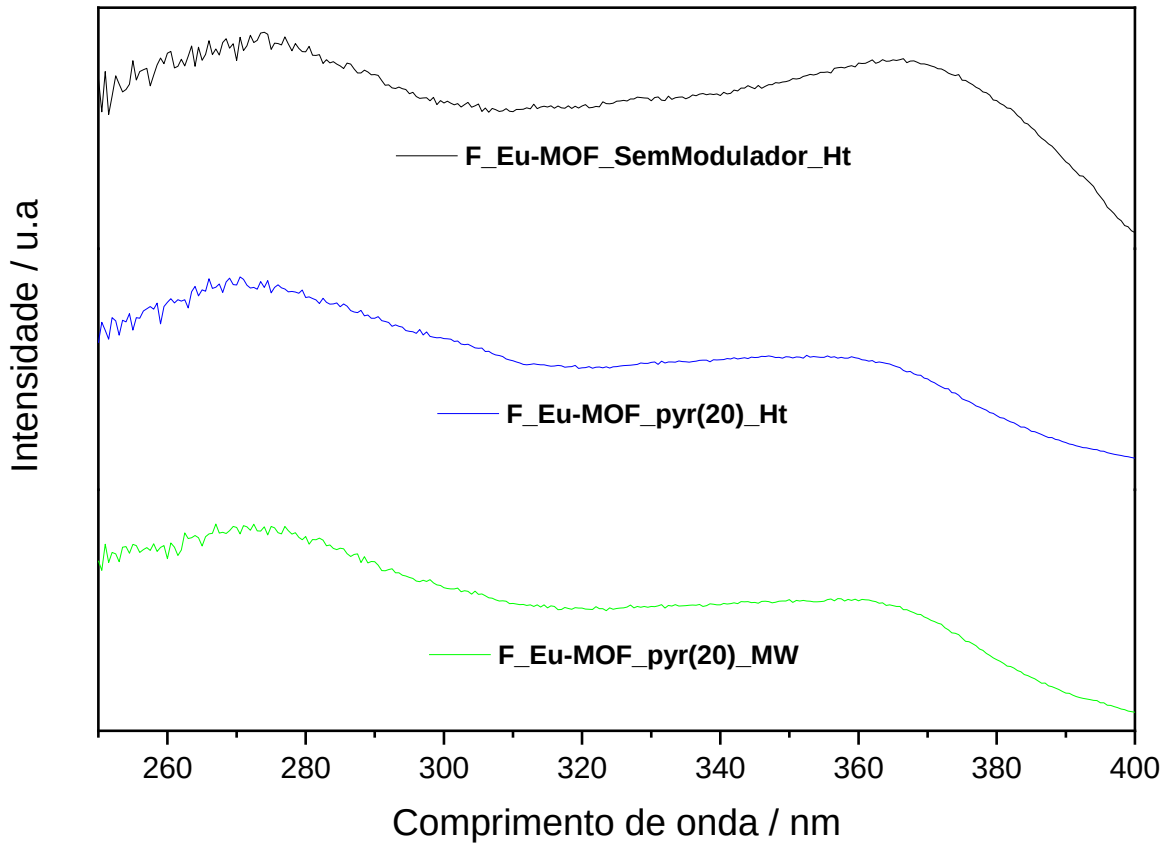


Figura 39 - Espectros de excitação normalizados dos filmes obtidos F_Eu-MOF_SemModulador_Ht; F_Eu-MOF_pyr(20)_Ht; F_Eu_MOF_pyr(20)_MW (λem = 616,5 nm).

Fonte: Autora, 2022.

Na Figura 39, observam-se em todos os espectros de excitação as mesmas bandas largas com máximos em 276 e 367 nm, atribuídas às transições intraligante

π → π* do H_2atpt e fenantrolina, respectivamente, assim como foi observado nos espectros de excitação das amostras na forma de pó.

A Figura 40 apresenta os espectros de emissão dos filmes a partir da excitação em 367 nm.

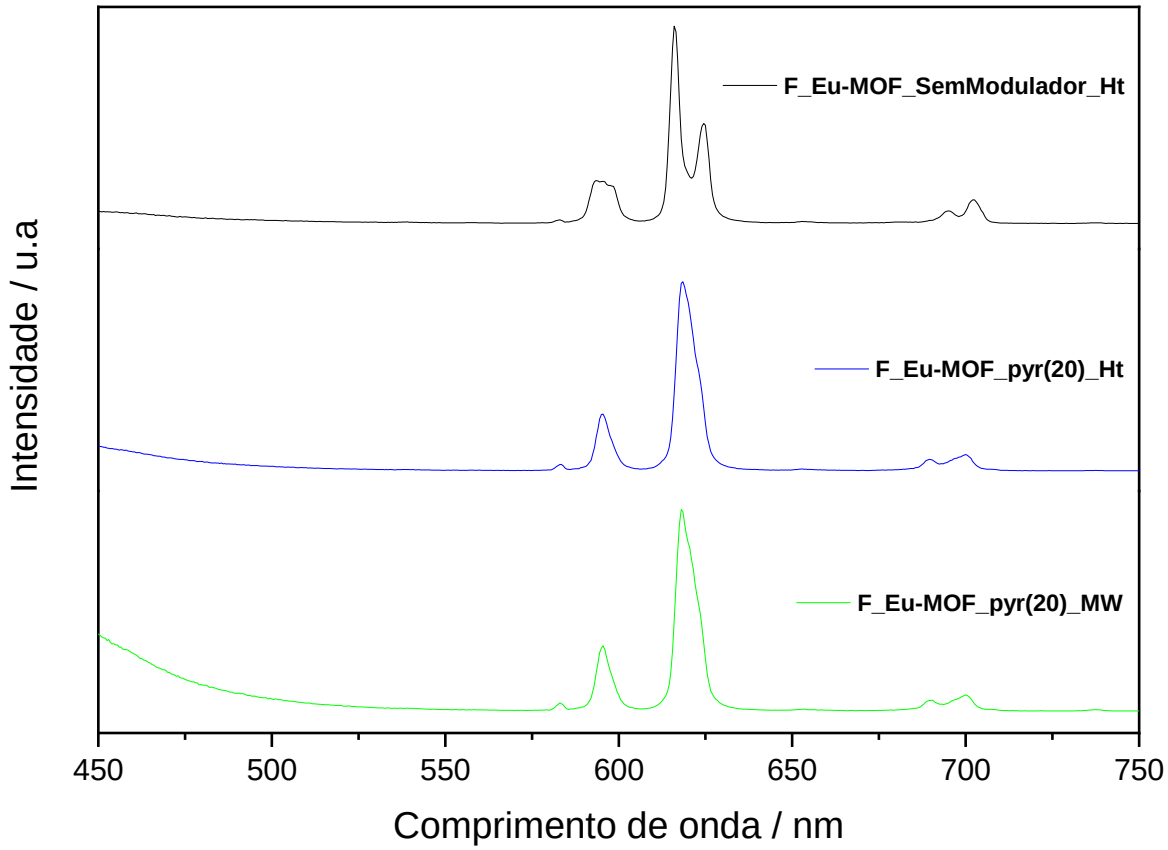


Figura 40 - Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente e normalizados dos filmes F_Eu-MOF_SemModulador_Ht; F_Eu-MOF_pyr(20)_Ht; F_Eu-MOF_pyr(20)_MW (λex = 367 nm).

Fonte: Autora, 2022.

A luminescência aqui observada, também é atribuída ao efeito antena. As transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3, 4) do Eu^{3+} correspondentes aos picos de emissão observados de cada filme nos espectros da Figura 40 estão compiladas na Tabela 17.

Tabela 17 - Transições intraconfiguracionais observadas dos filmes obtidos.

Fonte: Autora, 2022.

Transições / Amostra	Comprimento de onda (nm)				
	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
F_Eu-MOF_SemModulador_Ht	583	594	616-624	653	695-702
F_Eu-MOF_pyr(20)_Ht	583	595	619	653	699
F_Eu-MOF_pyr(60)_MW	583	596	618	654	699

Conforme esperado caso os filmes tivessem sido obtidos com sucesso, as bandas associadas às transições intraconfiguracionais presentes nos espectros dos filmes estão no mesmo comprimento de onda das amostras sólidas, em concordância com o fato do PMMA ser um substrato inerte para o suporte da MOF e permitir que a radiação de excitação permeie o filme, sendo possível, portanto, a observação das emissões características das MOFs de origem, o que mostra que o PMMA é uma matriz adequada para o suporte das partículas em aplicações onde a utilização da MOF na forma de pó é inviável.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, uma série de MOFs foi sintetizada baseada no íon lantanídeo Eu(III) e nos ligantes ácido 2-aminotereftálico (H_2atpt) e fenantrolina, denominada aqui como Eu-MOF. Duas metodologias de síntese foram utilizadas: a síntese hidrotérmica convencional e a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Em ambas as rotas sintéticas, foram utilizados três agentes moduladores distintos (ácido acético, ácido fórmico e piridina) em duas concentrações diferentes (fator *r = 20* e *r = 60)*, visando o controle da morfologia e do tamanho das partículas dessas MOFs luminescentes. A partir da observação desses resultados, foi possível notar que as sínteses da Eu-MOF sem a presença de modulador foram realizadas com sucesso, tanto via aquecimento convencional, com tamanho entre 6,78 - 21,5 µm, quanto na síntese assistida por micro-ondas (diâmetros de partícula entre 10,3 – 28,9 µm). Apesar de não ter sido observada a esperada diminuição no tamanho da partícula ao utilizar a técnica assistida por micro-ondas, foi possível notar que essa rota gerou partículas com distribuição de tamanho mais homogêneo.

Já ao utilizar o ligante N-doador piridina como agente modulador nas duas concentrações, observou-se a formação de uma provável segunda fase, ainda desconhecida, na forma de nanobastões, em ambas as rotas sintéticas. Isto pode estar associado à provável modificação no modo de coordenação do ligante H_2atpt que este agente modulador pode ter causado. Na síntese via aquecimento convencional esses nanobastões apresentaram tamanho entre 64,0 - 400 nm, já pela síntese assistida por micro-ondas, o diâmetro de partícula encontra-se entre 80,0 - 270 nm.

Já no que se refere ao uso dos moduladores ácidos, tanto com fator *r = 20* quanto *r = 60*, na síntese hidrotérmica convencional, foi possível notar através dos espectros FTIR, padrões de raios X e microscopia eletrônica de varredura, uma provável mistura entre a MOF em sua fase original e uma segunda fase, que também ainda é desconhecida. Especificamente, com a presença do ácido acético, as partículas apresentaram-se na forma de esferas, com diâmetros entre 0,380 e 4,30 µm. Já com a presença de ácido fórmico, notou-se pelas imagens MEV que, além de partículas esféricas, houve também a presença de partículas em formas de placas, com tamanhos entre 0,520 – 2,81 µm e 2,16 – 7,42 µm, respectivamente.

No entanto, na síntese assistida por micro-ondas, a amostra modulada com ácido acético, apresentou o mesmo padrão de raio X da amostra sintetizada via aquecimento convencional; porém, nesta metodologia as esferas são formadas através de um aglomerado de lamelas, com tamanhos entre 160 – 460 µm. Mas, ao utilizar ácido fórmico foi notado que o padrão de raio X desta amostra difere de todos os outros analisados, e a formação de uma terceira fase, ainda desconhecida, foi sugerida.

Todas estas amostras, sintetizadas em ambas as metodologias, apresentaram em seus espectros de emissão a banda relativa à transição $^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ como a mais intensa e, portanto, domina a emissão do vermelho nestes materiais. Essa emissão é atribuída ao efeito antena.

Assim, pode-se concluir que, sem a presença de modulador, a fase desejada foi formada nas duas rotas sintéticas investigadas, sendo que a síntese assistida por micro-ondas apresenta vantagem por ser uma síntese mais rápida e com a formação de uma fase mais homogênea. O mesmo pode ser dito para a fase formada através da modulação com piridina. Entretanto, nas duas situações, os tamanhos das partículas não apresentaram uma diferença significativa ao mudar a metodologia de síntese.

A parte final do trabalho versou sobre a investigação da possibilidade de suportar as partículas da Eu-MOF em uma matriz polimérica de PMMA, que foi bem sucedida, formando filmes flexíveis e transparentes. Observou-se que o polímero orgânico não reage com o material, e permite com que a radiação de excitação permeie o filme, sendo possível, portanto, a observação das emissões características das MOFs de origem. Isto mostra que o PMMA é uma matriz adequada para o suporte das partículas em aplicações onde a utilização da MOF na forma de pó é inviável.

Como perspectivas desse trabalho, tem-se principalmente, a tentativa da obtenção de monocristais das amostras moduladas com piridina, através de alterações nas condições de síntese, como por exemplo, um maior tempo de aquecimento e uma velocidade de arrefecimento mais baixa na síntese hidrotérmica convencional, visando estudar e compreender qual a fase está sendo formada, uma

vez que foi com a utilização deste agente modulador que nanopartículas do material foram obtidas.

REFERÊNCIAS

BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.

CHEN, F. et al. Color-tunable lanthanide metal-organic framework gels. **Chemical Science**, v. 10, n. 6, p. 1644–1650, 2019.

CHEONG, V. F.; MOH, P. Y. Recent advancement in metal–organic framework: synthesis, activation, functionalisation, and bulk production. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, v. 34, n. 9, p. 1025–1045, 2018.

CORMA, A.; GARCIA, H. I.; I XAMENA, F. X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. **Chemical reviews**, v. 110, n. 8, p. 4606–4655, 2010.

CUI, Y.; CHEN, B.; QIAN, G. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 273–274, p. 76–86, 2014.

DANTAS RAMOS, A. L.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicaçõões em catálise. **Quimica Nova**, v. 37, n. 1, p. 123–133, 2014.

ESCOBAR-HERNANDEZ, H. U. et al. Thermal Stability of Metal − Organic Frameworks (MOFs): Concept , Determination , and Model Prediction Using Computational Chemistry and Machine Learning. 2022.

FORGAN, R. S. Modulated self-assembly of metal-organic frameworks. **Chemical Science**, v. 11, n. 18, p. 4546–4562, 2020.

FREM, R. C. G. et al. Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. **Quimica Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.

GIMÉNEZ-MARQUÉS, M. et al. Nanostructured metal-organic frameworks and their bio-related applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 342–360, 2016.

GUO, H. et al. Combining coordination modulation with acid-base adjustment for the control over size of metal-organic frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 3, p. 444–450, 2012.

JIANG, D. et al. Classification and role of modulators on crystal engineering of metal organic frameworks (MOFs). **Coordination Chemistry Reviews**, v. 444, p. 214064,

2021.

JIANG, D.; BURROWS, A. D.; EDLER, K. J. CrystEngComm Size-controlled synthesis of MIL-101 (Cr) nanoparticles with enhanced. v. 101, n. 3, p. 6916–6919, 2011.

JIN, G. et al. INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS Joining the journey to near infrared (NIR) imaging : the emerging role of lanthanides in the designing of molecular probes. p. 289–299, 2020.

KACZMAREK, H.; CHABERSKA, H. The influence of UV-irradiation and support type on surface properties of poly(methyl methacrylate) thin films. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 23, p. 8185–8192, 2006.

KAPPE, C. O. **Microwave-assisted synthesis**. Disponível em: <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/sintese-assistida-por-micro-ondas/#microwave-assisted-synthesis>. Acesso em: 2 abr. 2022.

KARABACAK, M. et al. FT-IR, UV spectroscopic and DFT quantum chemical study on the molecular conformation, vibrational and electronic transitions of 2-aminoterephthalic acid. **Journal of Molecular Structure**, v. 982, n. 1–3, p. 22–27, 2010.

KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 285, p. 11–23, 2015.

KITAGAWA, S.; KONDO, M. **Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled CompoundsBulletin of the Chemical Society of Japan**, 1998.

KIYONAGA, T. et al. Dependence of crystal size on the catalytic performance of a porous coordination polymer. **Chemical Communications**, v. 51, n. 13, p. 2728–2730, 2015.

LIU, C. B. et al. Supramolecular architecture of new lanthanide coordination polymers of 2-aminoterephthalic acid and 1,10-phenanthroline. **New Journal of Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 1019–1026, 2004.

LIU, J. et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 6011–6061, 2014.

MAHATA, P. et al. Luminescent rare-earth-based MOFs as optical sensors. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 2, p. 301–328, 2017.

MARSHALL, C. R.; STAUDHAMMER, S. A.; BROZEK, C. K. Size control over metal-organic framework porous nanocrystals. **Chemical Science**, v. 10, n. 41, p. 9396–9408, 2019.

RAJ, D. B. A. et al. Highly luminescent poly(methyl methacrylate)-incorporated europium complex supported by a carbazole-based fluorinated 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9- dimethylxanthene oxide Co-ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 19, p. 9055–9063, 2010.

ROCHA, J. et al. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 926–940, 2011.

SHARANYAKANTH, P. S.; RADHAKRISHNAN, M. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) and its application in food packaging: A critical review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 104, n. June, p. 102–116, 2020.

WANG, J. et al. A Fluorescent Metal–Organic Framework for Food Real-Time Visual Monitoring. **Advanced Materials**, v. 33, n. 15, p. 1–8, 2021.

WANG, S. et al. Metal–Organic Framework Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 30, n. 37, p. 1–14, 2018.

WANG, X. et al. A new homogeneous electrocatalyst for electrochemical carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. **Quimica Nova**, v. 38, n. 3, p. 298–302, 2015.

ZHAN, G.; ZENG, H. C. Alternative synthetic approaches for metal-organic frameworks: transformation from solid matters. **Chemical Communications**, v. 53, n. 1, p. 72–81, 2017.

ZHAO, Z. et al. Microwave-assisted synthesis of MOFs: Rational design via numerical simulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, n. June 2021, p. 131006, 2022.

ZHOU, H. C. J.; KITAGAWA, S. Metal-Organic Frameworks (MOFs). **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5415–5418, 2014.

ZHUANG, J. et al. Optimized metal-organic-framework nanospheres for drug delivery: Evaluation of small-molecule encapsulation. **ACS Nano**, v. 8, n. 3, p. 2812–2819, 2014.