

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**

**INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA**

GUILHERME ARROYOS

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES FOTÔNICAS DE
MOFS (*METAL-ORGANIC FRAMEWORKS*) DE LANTANÍDEOS**

**ARARAQUARA
2018**

GUILHERME ARROYOS

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES FOTÔNICAS DE
MOFS (*METAL-ORGANIC FRAMEWORKS*) DE LANTANÍDEOS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Célia Galvão Frem

Araraquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

A778s Arroyos, Guilherme
 Síntese, caracterização e aplicações fotônicas de MOFs
 (Metal-Organic Frameworks) de lantanídeos / Guilherme
 Arroyos. – Araraquara : [s.n.], 2018
 98 f. : il.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Química
 Orientador: Regina Célia Galvão Frem

 1. Compostos de coordenação. 2. Materiais porosos.
 3. Metais de terras raras. 4. Luminescência. 5. Detectores.
 I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Síntese, caracterização e aplicações fotônicas de MOFS (Metal-Organic Frameworks) de lantanídeos"

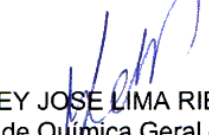
AUTOR: GUILHERME ARROYOS

ORIENTADORA: REGINA CÉLIA GALVÃO FREM

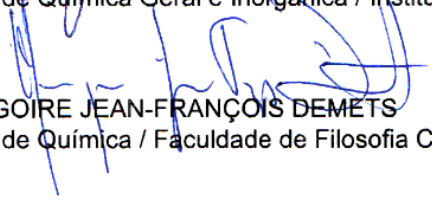
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Profª. Drª. REGINA CÉLIA GALVÃO FREM
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. GRÉGOIRE JEAN-FRANÇOIS DEMETS
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto

Araraquara, 07 de março de 2018

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Guilherme Arroyos

Nome em citações bibliográficas: Arroyos, G.

Endereço profissional: Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara – UNESP. Rua Dr. Francisco Degni 55, CEP 14800-060, Araraquara-SP, Brasil. E-mail: guiarroyos@gmail.com.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2012 – 2015 - Graduação em Química Tecnológica

- Grande área: Ciências Exatas e da Terra.
- Subárea: Química Inorgânica / Especialidade: Química de Coordenação
- Título: Síntese e caracterização de MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) e nanoMOFs baseados em íon európio (III).
- Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Célia Galvão Frem.
- Agência Financiadora: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil. (Processo: 2013/11643-0).

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL E DIDÁTICA

2016 – 2016 - Instituto de Química Araraquara - UNESP

- Estágio docência na disciplina “Química Fundamental Experimental”.
Supervisora: Prof^a. Dr^a. Regina Célia Galvão Frem.

PRÊMIOS E TÍTULOS

2016 – Instituto de Química de Araraquara - UNESP

- Prêmio Lavoisier - Melhor Aluno do Curso Bacharelado em Química Tecnológica, CRQ-IV Região.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Livros e capítulos

- FREM, R. C. G.; ARROYOS, G.; LUCENA, G. N.; FLOR, J. B. S.; FÁVARO, M. A.; COURA, M. F.; ALVES, R. C. The Amazing Chemistry of Metal-Organic Frameworks. In: LONGO, E.; LA PORTA, F. A. (Eds.). **Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application**. Berlin: Springer Internat. Publ., 2017, chap. 14, p. 339-369.

Artigos completos em periódicos

- LAHOUD, M. G.; MUNIZ, E. C.; ARROYOS, G.; FÁVARO, M. A.; DAVOLOS, M. R.; D'VRIES, R. F.; ELLENA, J.; FREITAS, R. S.; ARRIGHI, E.; FREM, R. C. G. Rare earth coordination dinuclear compounds constructed from 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate intermetallic bridges. **New J. Chem.**, v. 40, p. 5338-5346, 2016.
- LAHOUD, M. G.; MARQUES, L. F.; ARROYOS, G.; BRANDÃO, P.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; FREM, R. C. G. A novel near monochromatic red emissive europium(III) metal-organic framework based on 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate: From synthesis to photoluminescence studies. **J. Solid State Chem.**, v. 253, p. 176-183, 2017.

Artigos aceitos para publicação

- COURA, M. F.; ARROYOS, G.; CORREIA, L. C.; FREM, R. C. G. Como obter nanopartículas de ouro usando suco de limão? **Química Nova**, 2018.

Artigos submetidos

- FÁVARO, M.; MARTINS, L.; POSSATO, L. G.; NALIN, M.; ARROYOS, G.; FREM, R. C. G. Use of amino-functionalized MIL-125 (Ti) as catalyst in Knoevenagel condensation. **Catal. Lett.**, 2018.
- FREM, R. C. G.; ARROYOS, G.; LUCENA, G. N.; FLOR, J. B. S.; FÁVARO, M. A.; SILVA, C. M.; COURA, M. F.; ALVES, R. C. A Química Fascinante Das MOFs (Metal-Organic Frameworks). **Química Nova**, 2018.

Apresentações de trabalho (2016-2018)

- ARROYOS, G., FREM, R. C. G.; FLOR, J. B. S.; BIM, L. F. B.; CEBIM, M. A., New highly luminescent mixed coordination solid based on terbium (III). **5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials**, Lisboa, Portugal, 06 a 10 de março de 2017.
- COURA, M. F., ARROYOS, G.; FREM, R. C. G., Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Natural Reducing Agents. **46th World Chemistry Congress, 40a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly**, São Paulo-SP, 07 a 14 de julho de 2017.
- COURA, M. F., ARROYOS, G.; FREM, R. C. G., Síntese de nanopartículas de ouro utilizando redutores químicos naturais. **XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ-IC 2017)**, Araraquara-SP, 19 de julho de 2017.
- COURA, M. F., ARROYOS, G.; FREM, R. C. G., Síntese de nanopartículas de ouro utilizando redutores químicos naturais. **XXIX Congresso de Iniciação Científica da Unesp (CIC 1ª Fase)**, Araraquara-SP, 19 de setembro de 2017.
- COURA, M. F., ARROYOS, G.; FREM, R. C. G., Síntese de nanopartículas de ouro utilizando redutores químicos naturais. **XXIX Congresso de Iniciação Científica da Unesp (CIC 2ª Fase)**, Bauru-SP, 22 e 23 de novembro de 2017.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- *5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*, Lisboa, Portugal, 06 a 10 de março de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por todas as pessoas maravilhosas que Ele colocou em meu caminho.

Agradeço aos meus pais, Paulo e Levina, pelo amor, carinho, apoio e suporte. Sem eles seria impossível ter chegado até onde cheguei!

Agradeço a minha orientadora desde a iniciação científica, Regina. Sou muito grato por todos os momentos da vida acadêmica que passamos juntos, além da confiança depositada em mim!

Também a todos os amigos que fiz durante esse período na faculdade, em especial ao Leonardo, Jonatas, Maria e Carla. Passamos momentos bons e momentos difíceis, mas sempre se ajudando e sem nunca desistir deste curso tão complicado!

Agradeço aos meus parentes e familiares, por sempre me apoiarem no meu caminho, assim como todos as festas que fizemos!

Agradeço também a todas as pessoas que fazem, fizeram ou farão parte do nosso grupo de pesquisa em química de coordenação e organometálicos. Nossa área de pesquisa não é fácil nem simples, mesmo assim todos nós convivemos em harmonia!

Aos professores e funcionários do Instituto de Química de Araraquara, por permitir que tenhamos um dos melhores cursos de Química do Brasil assim como manter um ambiente propício para nossa formação.

Finalmente, gostaria de agradecer novamente à TODOS que fizeram parte da minha vida de alguma forma. Todos contribuem de forma importante seja para a vida profissional ou para a pessoal.

Ninguém consegue vencer sozinho... OBRIGADO A TODOS!

“O que sabemos é uma gota. O que ignoramos é um oceano”

Isaac Newton

RESUMO

Segundo a IUPAC, MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) são definidos como polímeros de coordenação com uma estrutura aberta contendo cavidades potencialmente vazias. As MOFs podem ser sintetizadas utilizando íons lantanídeos como centros metálicos (LnMOFs) e por essa razão, apresentam luminescência somada às demais propriedades desta classe de materiais porosos. Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de LnMOFs visando aplicação na área de sensoriamento químico via luminescência. Os compostos foram sintetizados a partir dos cloretos de térbio (III), európio (III) e samário (III) hexahidratados (precursores metálicos) e dos ligantes ácidos malônico e 3,5-pirazoldicarboxílico. Os compostos de térbio e ligantes foram sintetizados em diferentes pHs, sendo que os valores iguais a 2, 4 e 5 conduziram a formação dos materiais **TBM2**, **TBM4** e **TBM5**, respectivamente. Os sólidos de európio e samário foram sintetizados em pH igual a 5 (compostos **EUM5** e **SMM5**, respectivamente). As sínteses foram realizadas utilizando micro-ondas e estufa solvotérmica. As amostras **TBM4** e **TBM5** obtidas via micro-ondas se organizam na forma de partículas com tamanhos entre 0,5 - 2 μm e morfologia esférica. Ensaio de caracterização demonstraram que se tratava do mesmo composto, exceto uma maior rugosidade nas partículas do **TBM5**. A cristalinidade do material foi baixa devido ao curto tempo de síntese, no entanto utilizando síntese solvotérmica (mais lenta) foi possível aumentar a cristalinidade. Há bandas características de ambos os ligantes na espectroscopia vibracional no infravermelho, assim como os deslocamentos de bandas ocasionados pela coordenação ao íon metálico. O composto apresentou boa estabilidade térmica, iniciando sua decomposição na temperatura de 455 °C. O material também apresentou intensa emissão de luz verde quando exposto à radiação ultravioleta. Esta propriedade de luminescência foi utilizada para os testes de sensoriamento de gás carbônico e íons cobre (II), apresentando variações na intensidade de emissão após exposição aos analitos. Após exposição ao CO_2 , a intensidade de luminescência aumentou, enquanto que após exposição ao Cu^{2+} a intensidade diminuiu, conforme a concentração. O composto **EUM5** apresentou baixa intensidade de luminescência e o **SMM5** não apresentou emissão de luz. O composto **TBM2** via síntese solvotérmica foi obtido na forma de monocristais luminescentes. A técnica de difração de raios-X de monocristal elucidou a estrutura do material, onde foi possível observar que o ligante ácido malônico não coordenou neste caso. Foi investigada ainda nesse trabalho a influência da rota sintética e de alguns parâmetros experimentais (concentração dos reagentes, uso de modulador de coordenação) no tipo de produto formado.

Palavras-chave: MOFs. Íons lantanídeos. Luminescência. Sensor. Dióxido de carbono. Íons cobre (II).

ABSTRACT

According to IUPAC, MOFs (Metal-Organic Frameworks) are coordination polymers with an open structure containing potentially empty voids. MOFs can be synthesized using lanthanide ions as metal centers (LnMOFs) and therefore have luminescence added to the other properties of this porous materials class. In this context, the objective of this work was to obtain LnMOFs for chemical sensing application via luminescence. The compounds were synthesized from terbium (III), europium (III) and samarium (III) chlorides hexahydrates (metal precursors) and the malonic and 3,5-pyrazoledicarboxylic acid linkers. The compounds with terbium plus linkers were synthesized at different pHs, with values of 2, 4 and 5 leading to the formation of **TBM2**, **TBM4** and **TBM5** materials, respectively. The europium and samarium solids were synthesized at pH = 5 (compounds **EUM5** and **SMM5**, respectively). The syntheses were microwave and solvothermic assisted. The **TBM4** and **TBM5** samples via microwave-assisted synthesis are organized in the form of particles with sizes between 0.5 - 2 μm and spherical morphology. Characterization tests showed both are the same compound, except for a greater roughness in the **TBM5** particles. The crystallinity of the material was low due to the short synthesis time; however, by using solvothermic-assisted synthesis (slower) it was possible to increase the crystallinity. There are characteristic bands of both ligands in the infrared vibrational spectroscopy, as well as band displacements caused by coordination to the metal ion. The compound presented good thermal stability, initiating its decomposition at the temperature of 455.7 °C. The material also showed intense green light emission when exposed to ultraviolet radiation. This luminescence property was investigated for the carbon dioxide and copper (II) sensing tests, showing variations in emission intensity after exposure to analytes. After exposure to CO_2 , the intensity of luminescence increased, while after exposure to Cu^{2+} the intensity decreased, depending on the concentration. The compound **EUM5** showed low luminescence intensity and **SMM5** did not show emission. The **TBM2** compound obtained via solvothermic synthesis organized itself in the form of luminescent single crystals. The single crystal X-ray diffraction technique elucidated the structure of the material, where it was possible to observe that the malonic acid binder did not coordinate in this case. The influence of the synthetic route and some experimental parameters (reagent concentration, use of coordination modulator) on the type of product were also investigated.

Keywords: MOF. Lanthanides. Luminescence. Sensor. Carbon dioxide. Copper (II) ion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura da MOF-5 , $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$ (BDC = 1,4-benzenodicarboxilato)	16
Figura 2 – Representação estrutural da Zn-MOF-74	17
Figura 3 – Estruturas da MOF-500 e da IRMOP-51	18
Figura 4 – Efeito da pressão de CO_2 (esfera cinza) na estrutura da MIL-53	19
Figura 5 – Esquema geral de uma modificação pós-sintética em uma MOF.	19
Figura 6 – Representações estruturais do efeito da remoção de uma molécula ou íon hóspede (G) dos poros em MOFs de diferentes gerações.	20
Figura 7 – Padrões de difração de raios X (DRX) de pó e imagens microscopia eletrônica de varredura de uma MOF de zircônio e fumarato, com diferentes concentrações de modulador ácido fórmico	22
Figura 8 – Exemplos de MOFs utilizados para captura de gases.	23
Figura 9 – Efeito antena em compostos de coordenação com íons lantanídeos	24
Figura 10 – Mecanismo de aumento de luminescência pela substituição de uma molécula de água por uma de DMF.	26
Figura 11 – Distribuição das principais MOFs em relação a capacidade de adsorção de gás carbônico.	28
Figura 12 – Modos de coordenação do ligante ácido pirazol-3,5-dicarboxílico ($\text{H}_3(\text{CO}_2)_2\text{-pz}$) frente a um metal M.	30
Figura 13 – Modos de coordenação do ligante ácido malônico frente a um metal.	31
Figura 14 – Vista lateral do sistema utilizado nas medidas de sensoriamento de CO_2	40
Figura 15 – Vista superior do sistema utilizado nas medidas de sensoriamento de CO_2	40
Figura 16 – Fotomicrografia óptica do composto TBM4	42
Figura 17 – Fotomicrografia óptica do composto TBM5	42
Figura 18 – Imagem MEV do composto TBM4	43
Figura 19 – Imagem MEV do composto TBM4	43
Figura 20 – Imagem MEV do composto TBM5	44
Figura 21 – Imagem MEV do composto TBM5	44
Figura 22 – Fenômeno de <i>splitting</i> cristalino observado em diferentes intensidades.	45
Figura 23 – Possíveis tipos de crescimento de superfície de cristais, dependendo do grau de supersaturação da mistura reacional.	46
Figura 24 – Difratoograma de raios-X de pó do composto TBM5 tal como sintetizado.	47
Figura 25 – Imagens MEV do composto TBM5HT	48
Figura 26 – Difratoograma de raios-X de pó do composto TBM5HT tal como sintetizado.	48
Figura 27 – Curvas TGA/DTG do composto TBM5 tal como sintetizado.	50
Figura 28 – Curvas TGA/DTG do composto TBM5 após ativação.	51
Figura 29 – Diagrama ORTEP do composto de fórmula mínima $[\text{Tb}_2(3,5\text{-piridinadicarboxilato})_2(\text{oxalato})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53
Figura 30 – Representação 3D do composto de fórmula mínima $[\text{Tb}_2(3,5\text{-piridinadicarboxilato})_2(\text{oxalato})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	54
Figura 31 – Espectro vibracional na região do IV do composto TBM5 e ligantes.	55
Figura 32 – Isotermas de adsorção (azul) e dessorção (vermelho) de nitrogênio para a amostra TBM5	57
Figura 33 – (a) Isoterma de adsorção de N_2 para o composto CPP-9 ; (b) Isoterma de adsorção de CO_2 para o composto CPP-9	58
Figura 34 – Diagrama de Jablonski que ilustra o fenômeno do efeito antena ocorrendo no material e o processo de desativação não-radiativa pelos níveis vibracionais da água.	60
Figura 35 – Diagrama de Jablonski, onde é possível comparar a provável posição dos níveis de energia do ligante com os níveis do Tb^{3+} e do Eu^{3+}	61
Figura 36 – Espectro de excitação do composto TBM5 ($\lambda_{\text{emissão}} = 624 \text{ nm}$).	62
Figura 37 – Espectro de emissão do composto TBM5 ($\lambda_{\text{excitação}} = 280 \text{ nm}$).	63
Figura 38 – Espectro de emissão do composto TBM5 ($\lambda_{\text{excitação}} = 375 \text{ nm}$).	63
Figura 39 – Níveis de energia do íon térbio (III) desdobrados por efeito de campo cristalino ($2J+1$). Possíveis transições são indicadas pelas setas.	64

Figura 40 – Curva de decaimento do estado emissor 5D_4 para o composto TBM5 com $\lambda_{ex} = 280$ nm e $\lambda_{em} = 624$ nm.	65
Figura 41 – Espectros de emissão do composto TBM5 com excitação fixada em 280 nm, antes e após exposição a uma atmosfera de gás carbônico.	66
Figura 42 – Espectros vibracionais na região do IV do composto TBM5 antes e após exposição ao gás carbônico.	67
Figura 43 – Variações da intensidade da lâmpada de excitação no decorrer dos experimentos, com a amostra em diferentes condições	69
Figura 44 – Variações da intensidade de emissão da amostra TBM5 no decorrer dos experimentos, com a amostra em diferentes condições	70
Figura 45 – Espectro corrigido da amostra na condição de pressurização com gás carbônico até $1,1 \times 10^5$ Pa	71
Figura 46 – Espectro corrigido da amostra na condição de exposição ao ar sob pressão ambiente de $9,4 \times 10^4$ Pa.	71
Figura 47 – Espectro corrigido da amostra sob vácuo de $3,2 \times 10^3$ Pa.	72
Figura 48 – Tendências de aumento da intensidade de luminescência ao longo do tempo para as três condições experimentais.	73
Figura 49 – Aparência da amostra TBM5 antes (a) e depois (b) da imersão em uma solução de sulfato de cobre (II).	74
Figura 50 – Espectros de emissão registrados para o composto TBM5 puro e após imersão em soluções de sulfato de cobre (II) de diferentes concentrações.	75
Figura 51 – Imagem MEV do composto TBM2	76
Figura 52 – Fotomicrografia óptica do composto TBM2HT	76
Figura 53 – Espectro vibracional na região do infravermelho do composto TBM2HT	77
Figura 54 – Espectro de excitação do composto TBM2HT ($\lambda_{emissão} = 624$ nm).	78
Figura 55 – Espectro de emissão do composto TBM2HT ($\lambda_{emissão} = 280$ nm).	78
Figura 56 – Espectro de emissão do composto TBM2HT ($\lambda_{emissão} = 375$ nm).	79
Figura 57 – Curva de decaimento do estado emissor 5D_4 para o composto TBM2HT com $\lambda_{ex} = 280$ nm e $\lambda_{em} = 624$ nm.	80
Figura 58 – Diagrama ORTEP do composto TBM2HT	81
Figura 59 – Estrutura polimérica 2D do composto TBM2HT	82
Figura 60 – Espectro de excitação do composto EUM5 ($\lambda_{emissão} = 617$ nm).	83
Figura 61 – Espectro de emissão do composto EUM5 ($\lambda_{excitação} = 280$ nm).	84
Figura 62 – Espectro de emissão do composto EUM5 ($\lambda_{excitação} = 394$ nm).	84
Figura 63 – Curva de decaimento do estado emissor 5D_4 para o composto EUM5 com $\lambda_{ex} = 280$ nm e $\lambda_{em} = 617$ nm.	85
Figura 64 – Imagem MEV do composto EUM5	86
Figura 65 – Imagem MEV do composto EUM5	87
Figura 66 – Imagem MEV do composto SMM5	87
Figura 67 – Imagem MEV do composto SMM5	88
Figura 68 – Difratoograma de raios-X de pó do composto EUM5 tal como sintetizado.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagens de C/H/N para o composto TBM5	52
Tabela 2 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições para os dois ligantes e para o composto TBM5	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MOF – *Metal-organic framework*

LnMOF – *Metal-organic framework* baseada em íon lantanídeo

SBU – *Secondary building unit*

FEG-MEV – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo de alta resolução

TGA – *Thermogravimetric analysis*, análise termogravimétrica

DTA – *Derivative thermogravimetric analysis*, derivada da análise termogravimétrica

FT-IR – *Fourier-transform infrared spectroscopy*, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Hdcpz – ácido 3,5-pirazoldicarboxílico

TBM2 – Amostra sintetizada via micro-ondas utilizando os precursores ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido malônico e cloreto de térbio (III) hexahidratado, com pH de síntese igual a 2.

TBM2HT – Amostra sintetizada por via hidrotérmica utilizando os precursores ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido malônico e cloreto de térbio (III) hexahidratado, com pH de síntese igual a 2.

TBM4 – Amostra sintetizada via micro-ondas utilizando os precursores ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido malônico e cloreto de térbio (III) hexahidratado, com pH de síntese igual a 4.

TBM5 – Amostra sintetizada via micro-ondas utilizando os precursores ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido malônico e cloreto de térbio (III) hexahidratado, com pH de síntese igual a 5.

TBM5HT – Amostra sintetizada por via hidrotérmica utilizando os precursores ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido malônico e cloreto de térbio (III) hexahidratado, com pH de síntese igual a 5.

EUM5 – Amostra sintetizada via micro-ondas utilizando os precursores ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido malônico e cloreto de európio (III) hexahidratado, com pH de síntese igual a 5.

SMM5 – Amostra sintetizada via micro-ondas utilizando os precursores ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido malônico e cloreto de samário (III) hexahidratado, com pH de síntese igual a 5.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	MOFs (<i>Metal-Organic Frameworks</i>): uma breve introdução	15
1.2	Síntese de MOFs	20
1.3	Aplicações	23
1.4	LnMOFs (Lanthanide-MOFs)	24
1.4.1	LnMOFs como sensores químicos	25
1.4.1.1	Sensores de gás carbônico.....	27
1.4.1.2	Sensores de íon cobre (II).....	29
1.4.2	Considerações sobre a escolha dos ligantes	29
2	OBJETIVOS	32
3	DESENVOLVIMENTO	33
3.1	Materiais e Métodos.....	33
3.1.1	Abertura dos óxidos	33
3.1.2	Sínteses.....	33
3.1.2.1	Precursor metálico cloreto de térbio (III) hexahidratado	34
3.1.2.2	Precursores metálicos cloreto de európio (III) hexahidratado e cloreto de samário (III) hexahidratado	35
3.1.3	Ativação	35
3.1.4	Métodos Instrumentais	35
3.1.5	Aparato utilizado para o estudo do sensoriamento de CO ₂	38
3.1.6	Sensoriamento de íons cobre (II)	41
3.2	Resultados e Discussão	42
3.2.1	Compostos TBM4 e TBM5	42
3.2.1.1	Investigação das propriedades luminescentes do material	59
3.2.1.2	Sensoriamento de CO ₂	66
3.2.1.3	Sensoriamento de íons cobre (II)	74
3.2.2	Compostos TBM2 e TBM2HT	76
3.2.3	Compostos EUM5 e SMM5	83
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	90
	REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOFs (*Metal-Organic Frameworks*): uma breve introdução

Os polímeros de coordenação são compostos de coordenação contendo ligantes que permitem o crescimento da cadeia em uma, duas ou três dimensões (MOULTON; ZAWOROTKO, 2001). As MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) constituem uma classe de compostos e, segundo a recomendação da IUPAC, podem ser definidas como polímeros de coordenação com uma estrutura aberta contendo cavidades potencialmente vazias (BATTEN et al., 2012). A maior parte das MOFs documentadas possuem estruturas tridimensionais, no entanto MOFs com crescimento em duas dimensões também são encontradas na literatura (HE et al., 2017).

As propriedades das MOFs dependerão do(s) metal(is) e do(s) ligante(s) que fazem parte da estrutura, mas no geral elas apresentam como principais características alta cristalinidade, área específica elevada e porosidade permanente (WANG et al., 2006). Por essa razão, esses materiais podem, por exemplo, adsorver uma maior quantidade de gás em volumes e pressões menores do que em um cilindro vazio (MA; ZHOU, 2010). Em geral, também apresentam baixa densidade, boa estabilidade térmica (comparada à dos compostos de coordenação de baixa nuclearidade) e múltiplas possibilidades de funcionalização, dependendo da aplicação desejada.

Na Figura 1 está ilustrada a estrutura do composto conhecido como **MOF-5**, na qual a esfera amarela representa o volume do poro do sólido de coordenação, os tetraedros azuis representam os íons Zn^{2+} , as esferas vermelhas átomos de oxigênio e as esferas pretas átomos de carbono (LI et al., 1999).

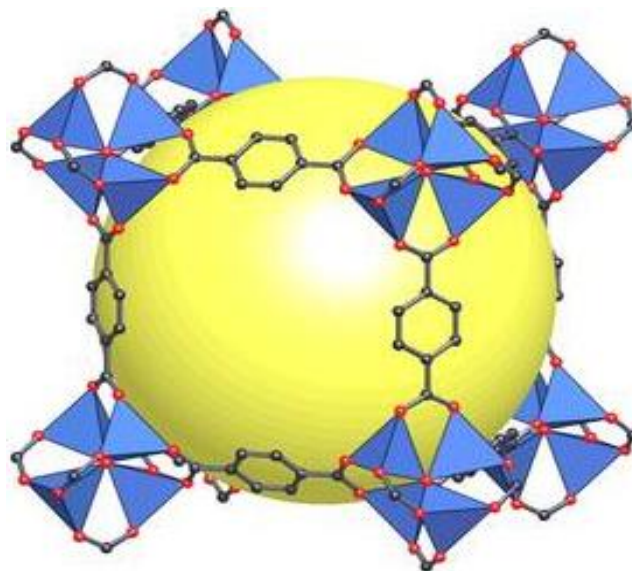


Figura 1 – Estrutura da **MOF-5**, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$ (BDC = 1,4-benzenodicarboxilato). Tetraedros azuis = íons Zn^{2+} ; esferas vermelhas = átomos de O; esferas pretas = átomos de C.

Fonte: (LI et al., 1999).

Nas MOFs chamadas de primeira geração, os vértices das estruturas possuíam apenas um único íon metálico, interconectado por ligantes orgânicos espaçadores em ponte como a 4,4'-bipiridina. No entanto, todas as tentativas de liberar as moléculas ou átomos adsorvidos dentro das cavidades desses sólidos porosos resultavam no colapso da estrutura devido à grande polarizabilidade dos íons metálicos, e com isto era possível utilizar o material apenas uma vez. No entanto, faz-se importante mencionar que, para certas aplicações, este fenômeno é interessante, como em sistemas de liberação controlada, onde a MOF libera um fármaco ao ter sua estrutura destruída (ROWSELL; YAGHI, 2004).

No início da década de 2000, Yaghi e colaboradores propuseram a estratégia da *Síntese Reticular* onde agora eram utilizados novos blocos de construção chamados unidades de construção secundária (*secondary building units*, SBUs). As SBUs são agregados atômicos (*clusters*), ou seja, íons metálicos ligados a outros átomos de modo a aumentar a rigidez do conjunto. As MOFs de segunda geração, então, formadas a partir da interação entre ligantes-ponte e essas unidades de construção (como arestas e vértices de um poliedro), são mais estáveis e possuem estruturas mais rígidas, além de porosidade permanente ao evacuar moléculas de solvente adsorvidas em suas cavidades (LI et al., 1999).

O composto polimérico de zinco (II) apresentado na Figura 1, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$, (BDC = 1,4-benzenodicarboxilato) é um exemplo típico de MOF de segunda geração. Outro exemplo é a **Zn-MOF-74**. Trata-se de uma MOF formada por SBUs de

$[\text{Zn}_2\text{O}_2](\text{CO}_2)_2$ unidas por ligantes 2,5-dihidroxibenzeno-1,4-dicarboxilato. Essas estruturas formam redes bidimensionais porosas que se empacotam, umas sobre as outras, dando origem a canais vazios (ver Figura 2a). Estes canais ou túneis possuem tamanho de $10,3 \times 5,5 \text{ \AA}^2$ (BRITT et al., 2009; ROSI et al., 2005), sendo possível observá-los por microscopia de transmissão, como ilustrado na Figura 2b.

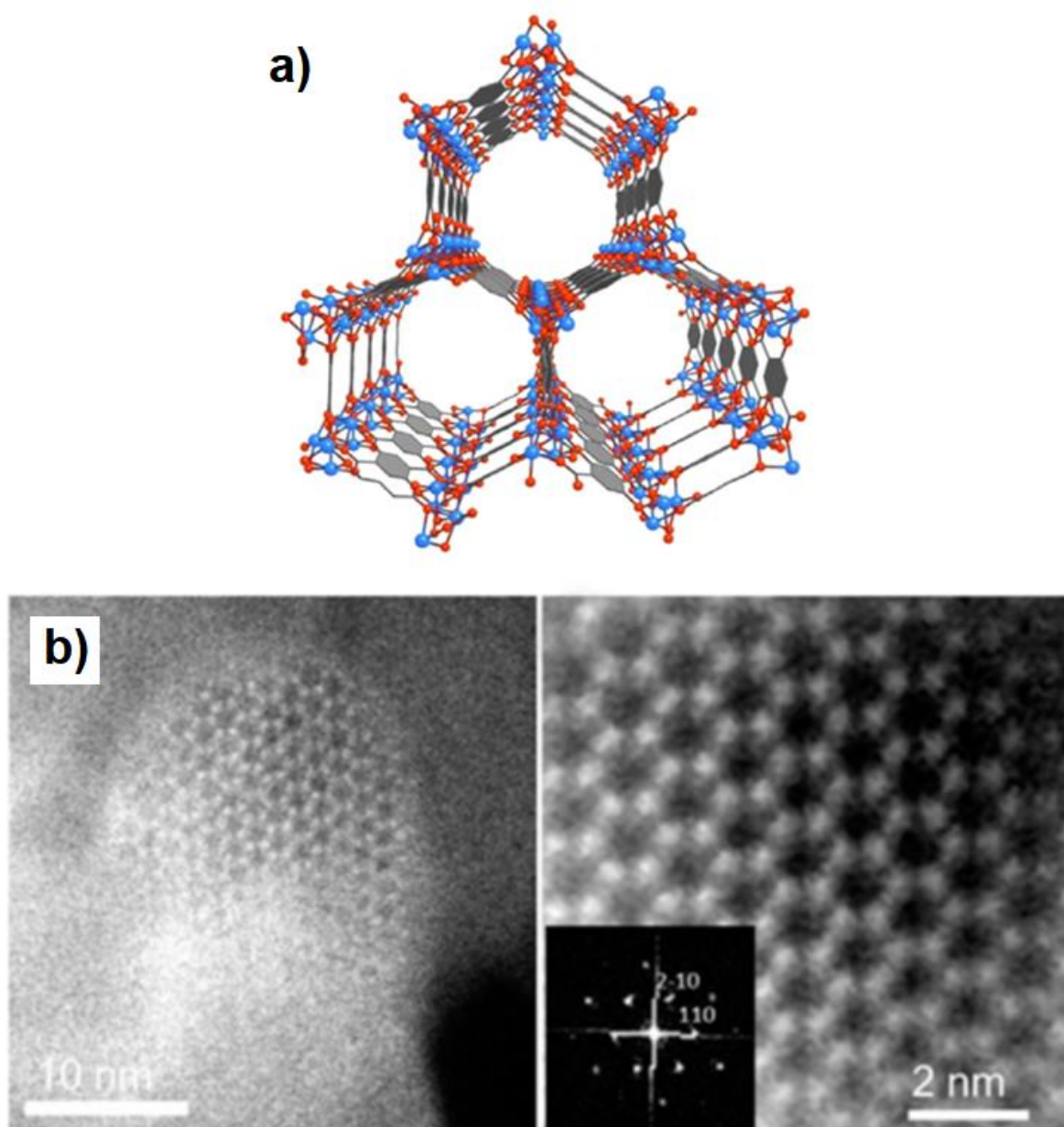


Figura 2 – (a) Representação estrutural da **Zn-MOF-74**. Legenda: azul = íons Zn^{2+} , vermelho = átomos de O, cinza = átomos de C. (b) Imagens de microscopia de transmissão da **Zn-MOF-74** obtidas utilizando a técnica de imagem de campo escuro de alto ângulo.

Fonte: Adaptada de (DÍAS-GARCIA et al., 2014).

Também são documentadas MOFs que possuem poliedros organometálicos (*Metal-Organic Polyhedra* – MOPs) como blocos de construção. São estruturas de alta

complexidade e que possuem no mínimo dois poros de tamanhos diferentes: o poro intrínseco da MOP e o poro formado pela interação entre esses blocos de construção. Estas SBUs possuem alta simetria e permitem um maior controle sobre a topologia do material (SUDIK et al., 2006). A Figura 3 mostra a estrutura da **MOF-500**, uma MOF formada a partir das MOPs **IRMOP-51**, com destaque para as esferas amarelas de diferentes tamanhos ilustrando os dois tipos de poros.

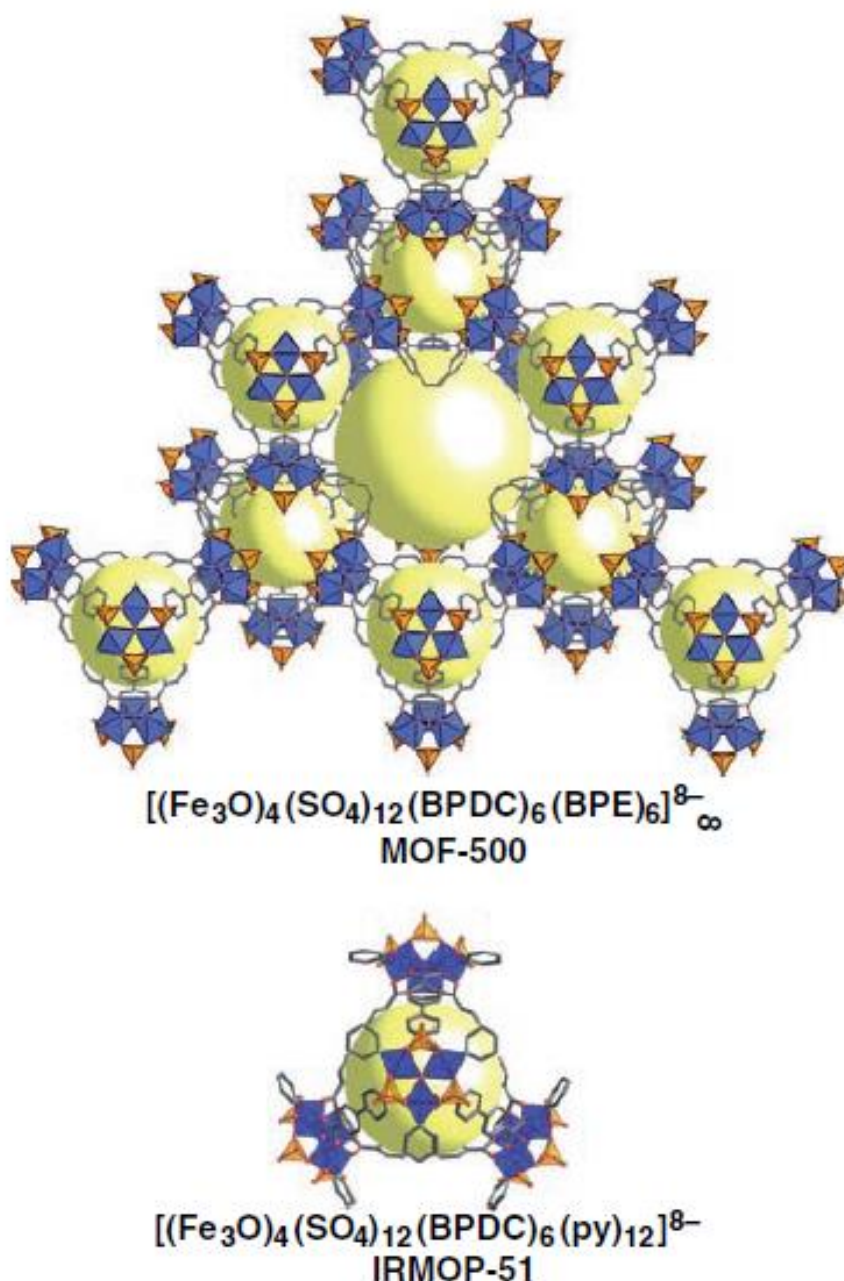


Figura 3 – Estruturas da **MOF-500** e da **IRMOP-51**. Poliedros azuis = íons Fe^{3+} ; poliedros alaranjados = átomos de S; vermelho = átomos de O; cinza: átomos de C; esferas amarelas menores: poros tetraédricos da **IRMOP-51**; esfera amarela grande: poro da **MOF-500** formado após combinação das **IRMOP-51**; BPDC = 4,4'-bifenildicarboxilato; BPE: cis-1,2-bis-4-piridiletano; py = piridina.

Fonte: Adaptada de (SUDIK et al., 2006).

MOFs de terceira geração tem como principal característica uma estrutura porosa flexível, que pode se alterar reversivelmente dependendo da substância adsorvida ou de um estímulo externo (luz, temperatura ou campo elétrico) (SANDA; PARSHAMONI; KONAR, 2013). Estas MOFs também são chamadas de *breathing MOFs*, ou seja, MOFs que “respiram”, já que o modo como a estrutura se deforma remete a respiração de mamíferos. Pode-se citar como exemplo a MOF de cromo (III) **MIL-53** (fórmula mínima $\text{Cr}(\text{OH})(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO})$), que apresenta o efeito de deformação da estrutura quando adsorve CO_2 (SERRE et al., 2007), como pode ser visualizado na Figura 4.

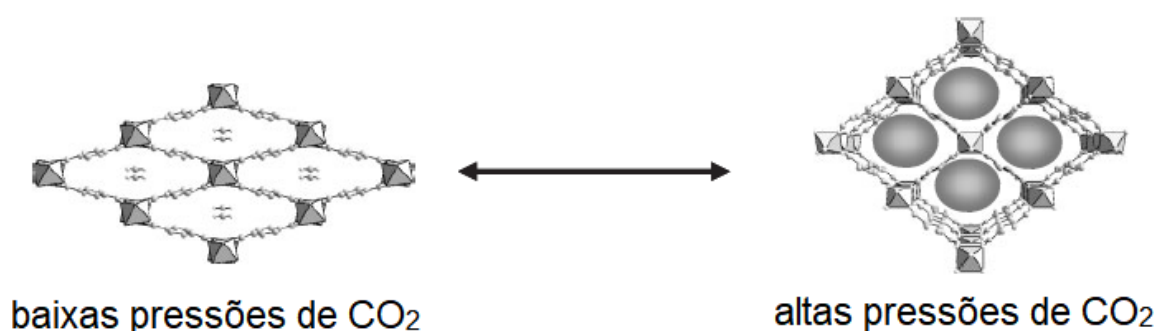


Figura 4 – Efeito da pressão de CO_2 (esfera cinza) na estrutura da **MIL-53**. Em altas pressões, o CO_2 consegue entrar nos poros da estrutura, deformando-a, de maneira reversível.

Fonte: Adaptada de (SERRE et al., 2007).

Por fim, as MOFs de quarta geração são aquelas que, além de manter a topologia e integridade estrutural, sofrem modificações pós-sintéticas. Estas funcionalizações consistem em adicionar novos ligantes ou moléculas/íons na MOF já sintetizada (BURROWS et al., 2008; COHEN, 2012; WANG; COHEN, 2009). Ao contrário do processo de adsorção de hóspedes nos poros, na modificação pós-sintética, a substância introduzida passa a fazer parte da estrutura da MOF, como ilustrado pela Figura 5.

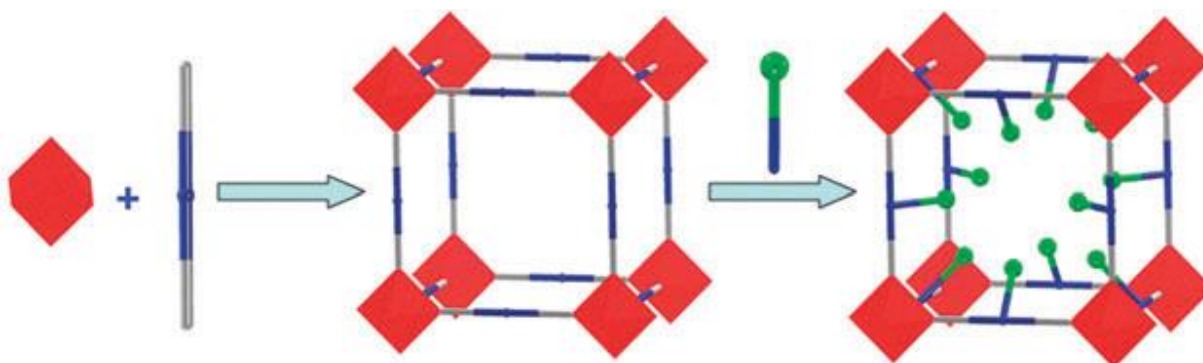


Figura 5 – Esquema geral de uma modificação pós-sintética em uma MOF.

Fonte: (BURROWS et al., 2008).

A Figura 6 resume as principais diferenças entre as gerações, ilustrando o efeito de dessorção de uma substância nos poros de diferentes MOFs. Em geral, as MOFs de primeira geração colapsam, as de segunda geração mantêm sua estrutura, as de terceira geração possuem o efeito de deformação reversível da estrutura e as de quarta geração possuem modificações pós-sintéticas que podem contribuir para manter os hóspedes ou espaços vazios estáveis no interior dos poros.

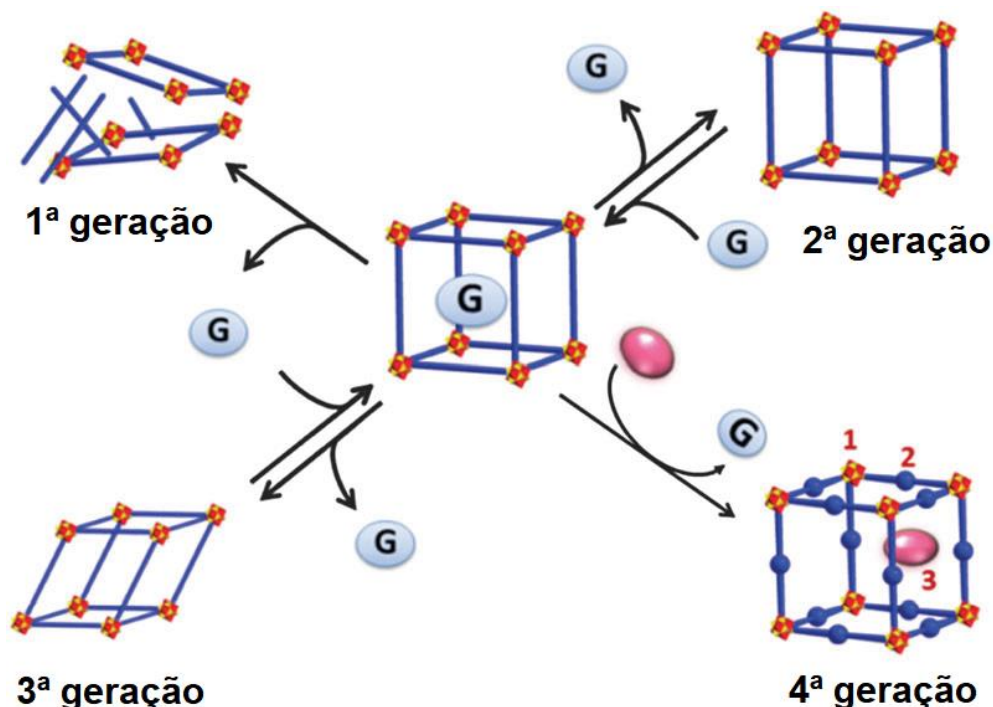


Figura 6 – Representações estruturais do efeito da remoção de uma molécula ou íon hóspede (G) dos poros em MOFs de diferentes gerações. Legenda: aresta azul = ligantes; poliedro vermelho = SBU metálica; esfera azul = modificação pós-sintética; elipse rosa: espaço vazio. **Fonte:** Adaptada de (LIU et al., 2014).

1.2 Síntese de MOFs

Para sintetizar compostos desta classe de materiais porosos é necessária a utilização de ligantes orgânicos polidentados (como os ácidos oxálico, succínico e trimésico, por exemplo) juntamente com íons metálicos. Estes ligantes devem possuir seus pontos de coordenação afastados o suficiente para que não ocorra o fechamento da estrutura em um composto discreto. Em geral, as MOFs são criadas por mecanismo de automontagem, ou seja, o processo em que os componentes formam estruturas organizadas como consequência das interações entre os mesmos (BISWAL; KUSALIK, 2017).

Parâmetros de síntese como pH, concentração, temperatura (no geral, abaixo de 250°C), solvente e velocidade de aquecimento/resfriamento desempenham um papel fundamental na formação de uma MOF. É possível obter diferentes MOFs a partir dos mesmos ligantes e metais quando se altera um ou mais destes parâmetros. Também são importantes na morfologia e cristalinidade dos compostos formados (SEOANE et al., 2015). A maioria das MOFs são sintetizadas por via solvotérmica, onde a mistura reacional é colocada em um reator fechado e submetida a uma rampa de aquecimento e resfriamento. Existem, no entanto, diversas outras rotas sintéticas que podem ser utilizadas dependendo do produto desejado, como síntese convencional (evaporação à temperatura ambiente), síntese assistida por micro-ondas (uso de radiação micro-ondas como fonte de aquecimento), sínteses mecanoquímica, sonoquímica e eletroquímica (STOCK; BISWAS, 2012). As sínteses solvotérmica e convencional são mais demoradas, no entanto, aumentam a probabilidade de obter cristais maiores e mais bem formados. As demais sínteses são mais rápidas, mas podem levar à formação de fases amorfas ou a diferentes estruturas.

Uma das maiores dificuldades na síntese das MOFs é a previsão da estrutura a ser sintetizada. Por serem moléculas de alta complexidade estrutural, procura-se obter monocristais como produto da reação para que seja possível realizar uma difração de raios-X de monocristal e assim conhecer a estrutura formada com detalhes. No entanto, para certos sistemas, a obtenção de um monocristal não é trivial. Por essa razão, novos métodos têm sido reportados na literatura no sentido de auxiliar na obtenção destes cristais de MOFs, como o uso de moduladores de coordenação. Estes moduladores são geralmente ligantes monodentados que competem com os demais ligantes espaçadores por pontos de coordenação do metal ou *cluster*, direcionando o crescimento do cristal e influenciando nos processos de nucleação e cristalização. Outro mecanismo é o de desprotonação, onde o modulador é responsável por desprotonar os ligantes facilitando a ligação com o centro metálico (ZAHN et al., 2014). O procedimento consiste em simplesmente adicionar o agente modulador (sendo ácidos monocarboxílicos os mais comuns) na mistura reacional, aumentando a cristalinidade e o tamanho do monocristal produzido bem como alterando sua morfologia (MASOOMI; BEHESHTI; MORSALI, 2015).

A Figura 7 ilustra o efeito do uso do modulador ácido fórmico na cristalinidade e no tamanho de partícula de uma MOF de zircônio contendo o ânion fumarato como ligante espaçador (WISSMAN et al., 2012).

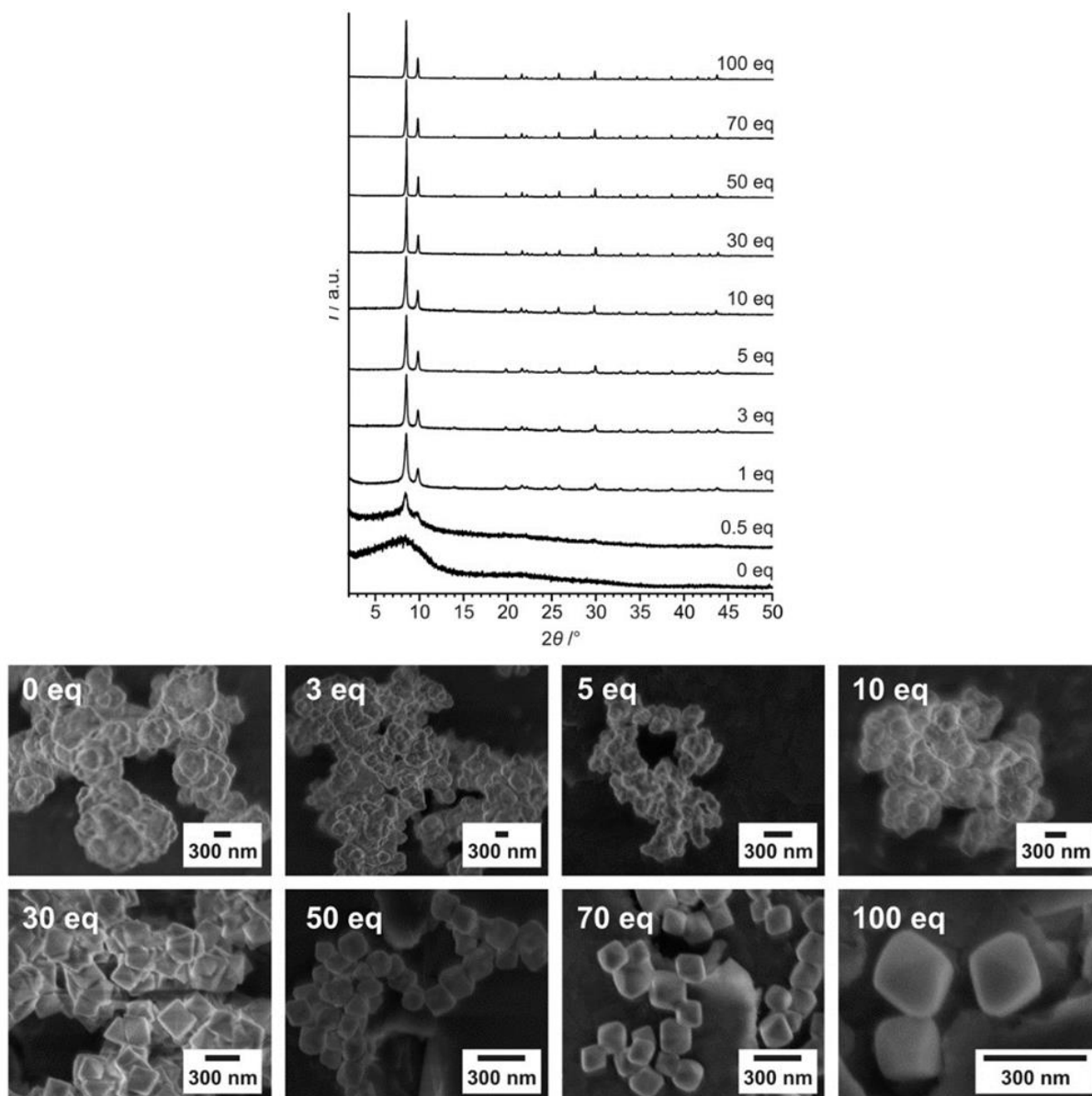


Figura 7 – Padrões de difração de raios X (DRX) de pó e imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma MOF de zircônio e fumarato, com diferentes concentrações de modulador ácido fórmico (eq=equivalentes de ácido fórmico em relação ao precursor metálico). Os diferentes difratogramas mostram uma cristalinidade crescente conforme a concentração de modulador aumenta, e as micrografias mostram um aumento no tamanho das partículas nessa mesma direção.

Fonte: (WISSMAN et al., 2012).

1.3 Aplicações

No que diz respeito às diversas aplicações que podem apresentar, por terem estrutura porosa, algumas MOFs são utilizadas, por exemplo, para armazenamento e separação de gases como hidrogênio e dióxido de carbono (LI; KUPPLER; ZHOU, 2009; MURRAY; DINČA; LONG, 2009). A empresa BASF já produz e comercializa MOFs (Basolite®) em escala industrial, principalmente para aplicações em armazenamento/separação de gases e catálise heterogênea (GAAB et al., 2012). Sendo as MOFs relativamente termoestáveis, pode-se reutilizá-las diversas vezes (ciclos) após a adsorção e dessorção de substâncias, desde que a estrutura não fique comprometida após este processo (DEY et al., 2014).

A Figura 8 ilustra as principais MOFs, de diferentes composições e topologias, que possuem aplicação como adsorvedoras de gases (conhecidas também como “tanques moleculares”).

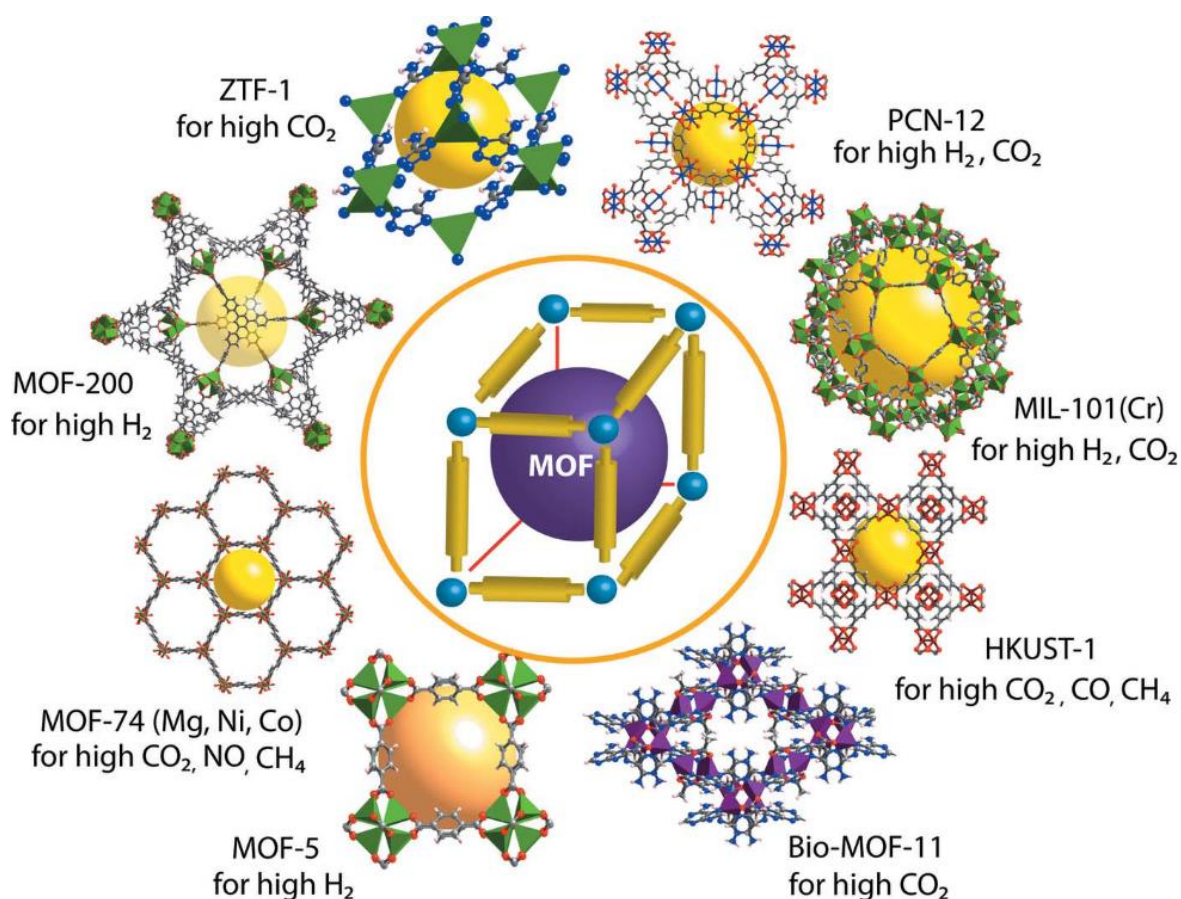


Figura 8 – Exemplos de MOFs utilizados para captura de gases.

Fonte: DEY et al., 2014.

Novas MOFs têm sido documentadas e potenciais aplicações tem surgido ao longo do tempo (PETTINARI et al., 2017), como em sensoriamento e dispositivos emissores de luz (LUSTIG et al., 2017), aplicações biomédicas como o uso em sistemas de liberação controlada de fármacos (ERUCAR; KESKIN, 2016), catálise heterogênea (KIM et al., 2013), células solares (DU et al., 2016), magnetismo (WU et al., 2015), eletrônica (GE et al., 2015) e materiais compósitos (CHEN; CHEN; LI, 2014).

1.4 LnMOFs (Lanthanide-MOFs)

Íons lantanídeos (III) são considerados pouco polarizáveis (ou ácidos duros de Pearson) devido a proteção dos orbitais *f* de valência por orbitais *s* ou *p* mais externos (SEITZ; OLIVER; RAYMOND, 2007). Os lantanídeos (III) também são conhecidos por apresentarem altos números de coordenação e emissões discretas, observadas no espectro de luminescência na forma de bandas finas, atribuídas às transições eletrônicas entre orbitais *f-f* (internos e que sofrem baixa influência dos ligantes). MOFs de íons lantanídeos (LnMOFs), portanto, são geralmente estáveis e rígidas mesmo sem a utilização de *clusters* metálicos como vértices da estrutura, como citado anteriormente para as MOFs de segunda geração. Sendo assim, LnMOFs podem possuir propriedades luminescentes associadas às propriedades gerais das MOFs, como alta cristalinidade e porosidade permanente, despertando interesse na aplicação como sensores e outros dispositivos moleculares (HU; DEIBERT; LI, 2014; XU et al., 2016).

A luminescência nas LnMOFs ocorre com a transferência de energia entre o ligante e o centro metálico. O processo, desde a excitação do ligante, transferência de energia para o lantanídeo e a emissão de luz, é conhecido como efeito-antena (LIMA; MALTA; ALVES, 2005), ilustrado na Figura 9.

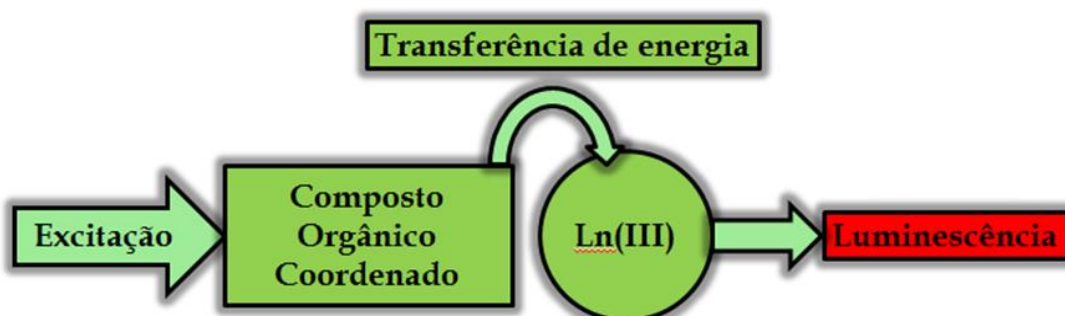


Figura 9 – Efeito antenna em compostos de coordenação com íons lantanídeos.

No caso de compostos de coordenação, são necessários ligantes aromáticos ou com duplas/triplas ligações conjugadas (ligantes cromóforos) para aumentar a eficiência de absorção da radiação de excitação (frequentemente a radiação na região do ultravioleta). No entanto, se os níveis energéticos destes ligantes estiverem muito distantes dos níveis energéticos do íon lantanídeo, a transferência de energia e consequentemente a intensidade da emissão pode ser comprometida. Outros fatores, além dos ligantes, podem influenciar na intensidade da emissão, como moléculas de água (fazem com que a energia seja perdida de forma não-radiativa pelos seus níveis vibracionais) e a relaxação cruzada (perda de energia devido à proximidade entre íons metálicos na rede cristalina) (KASKEL, 2016).

As MOFs em geral apresentam um ambiente químico bem definido para centros emissores. A blindagem e o espaçamento entre os íons promovido pelos ligantes podem ser controlados para impedir que fenômenos como a relaxação cruzada ocorram, caso uma intensa emissão de luz seja desejada.

1.4.1 LnMOFs como sensores químicos

No caso de sensores químicos, as LnMOFs podem ser consideradas materiais multifuncionais por associar porosidade às propriedades luminescentes (WANG et al., 2016), sendo possível analisar alterações na luminescência conforme alguma substância é adsorvida nas cavidades da MOF. Em princípio, qualquer mudança nas características espectroscópicas pode ser potencialmente usada como um sinal de detecção, sendo a alteração na intensidade de fluorescência a mais frequentemente observada. Dependendo do tipo de substância a ser detectada (também referida como analito), pode ocorrer a supressão ou o aumento da intensidade de luminescência. Isto pode ser atribuído à transferência de elétrons ou de energia entre a molécula do analito e a MOF, ocasionando alterações nas eficiências das transições eletrônicas. Compostos nitroaromáticos, por exemplo, são conhecidos como fortes supressores de luminescência devido a sua alta afinidade por elétrons, sendo possível usar com sucesso LnMOFs para a sua detecção (HU; DEIBERT; LI, 2014). Para aplicações práticas, as LnMOFs luminescentes devem apresentar preferencialmente alta seletividade, alta sensibilidade, resposta rápida, e possibilidade de reutilização. Para alcançar altas seletividade e sensibilidade, deve-se ter um controle preciso sobre o

tamanho dos poros e a flexibilidade da estrutura, além da presença de interações intermoleculares entre a MOF e o analito (LIN et al., 2016). No entanto, é possível também combinar diferentes LnMOFs com baixa seletividade dependendo da aplicação.

Existem diversos mecanismos pelos quais as LnMOFs podem sensoriar substâncias. Por exemplo, quando há água coordenada na estrutura da matriz, um dos mecanismos é o de substituição desta água pelo analito, ocasionando um aumento na luminescência (já que a água ocasiona *quenching* devido às perdas de energia por níveis vibracionais). A Figura 10 ilustra este mecanismo, onde vapor de dimetilformamida (DMF) substitui água coordenada na estrutura da MOF.

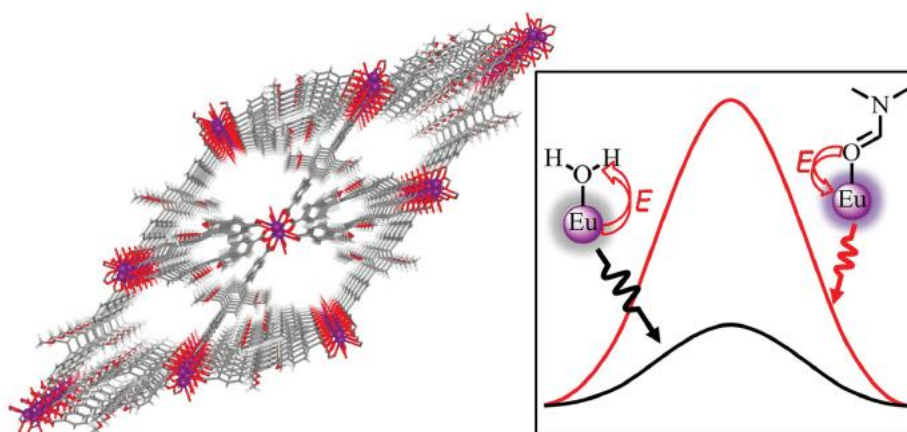


Figura 10 – Mecanismo de aumento de luminescência pela substituição de uma molécula de água por uma de DMF.

Fonte: Adaptada de LIN et al., 2016.

Quando há supressão da luminescência, o mais comum é a interferência do analito com os estados excitados do material, ocasionando uma perturbação no mecanismo do efeito-antena. O analito pode interagir com os ligantes que compõem a estrutura, distorcendo a nuvem eletrônica ou a simetria e influenciando na transferência de energia para o íon lantanídeo. Este efeito é comum em sensores de íons metálicos baseados em LnMOFs (ZHU et al., 2013). Outros mecanismos se baseiam, após adsorção do analito, na mudança de conformação da estrutura, alteração nas interações intermoleculares ou na perda de flexibilidade da rede de coordenação.

1.4.1.1 Sensores de gás carbônico

Há, atualmente, um grande interesse no que diz respeito à captura e sensoriamento de CO₂. As emissões em larga escala deste gás estão relacionadas ao fenômeno do aquecimento global, e várias pesquisas têm como objetivo reduzir a liberação do gás ou retirá-lo da atmosfera (SCHOEDEL; JI; YAGHI, 2016). No caso dos sensores, é interessante para indústrias a detecção e medição da quantidade deste gás em um determinado ambiente ou na emissão por uma chaminé, por exemplo. Além disso, ambientes de trabalho fechados com um grande número de pessoas podem ter uma emissão de CO₂ considerável para afetar a saúde destes indivíduos. Em laboratórios, reações químicas que requerem quantidades específicas de gás carbônico podem utilizar sensores quantitativos como instrumento de medida. Também podem ser utilizados em estufas de crescimento de plantas, onde é necessária uma concentração ideal deste gás para a fotossíntese e em automóveis para medição das emissões dos motores à combustão.

As MOFs podem ser sintetizadas de modo a possuir características que aumentem a afinidade pelo gás carbônico. As principais condições favoráveis para a adsorção de CO₂ são: (i) a presença de sítios metálicos abertos ou CUS, *coordinatively unsaturated metal sites*, definidos como pontos de coordenação vazios nos centros metálicos (TAO et al., 2017; WANG et al., 2015); (ii) sítios básicos de Lewis (amino- e pirimidino-, principalmente) na estrutura do ligante orgânico (devido a interação entre o CO₂ ácido e estes sítios básicos); (iii) tamanho de poro reduzido (diâmetro cinético do CO₂ = 0,33 nm); (iv) presença de unidades de construção quadradas ou *paddlewheels* (em geral, SBUs de acetato de cobre) (LIU et al., 2012; SCHOEDEL; JI; YAGHI, 2016; SUMIDA et al., 2012).

A Figura 11 mostra uma distribuição de 125 MOFs conhecidas na literatura em relação a capacidade de adsorção de CO₂, indicando o mecanismo pelo qual o gás interage com a estrutura. As MOFs que não possuem sítios metálicos abertos possuem poros de tamanhos reduzidos ou ambientes eletrostaticamente favoráveis à interação do CO₂ com a estrutura da matriz porosa.

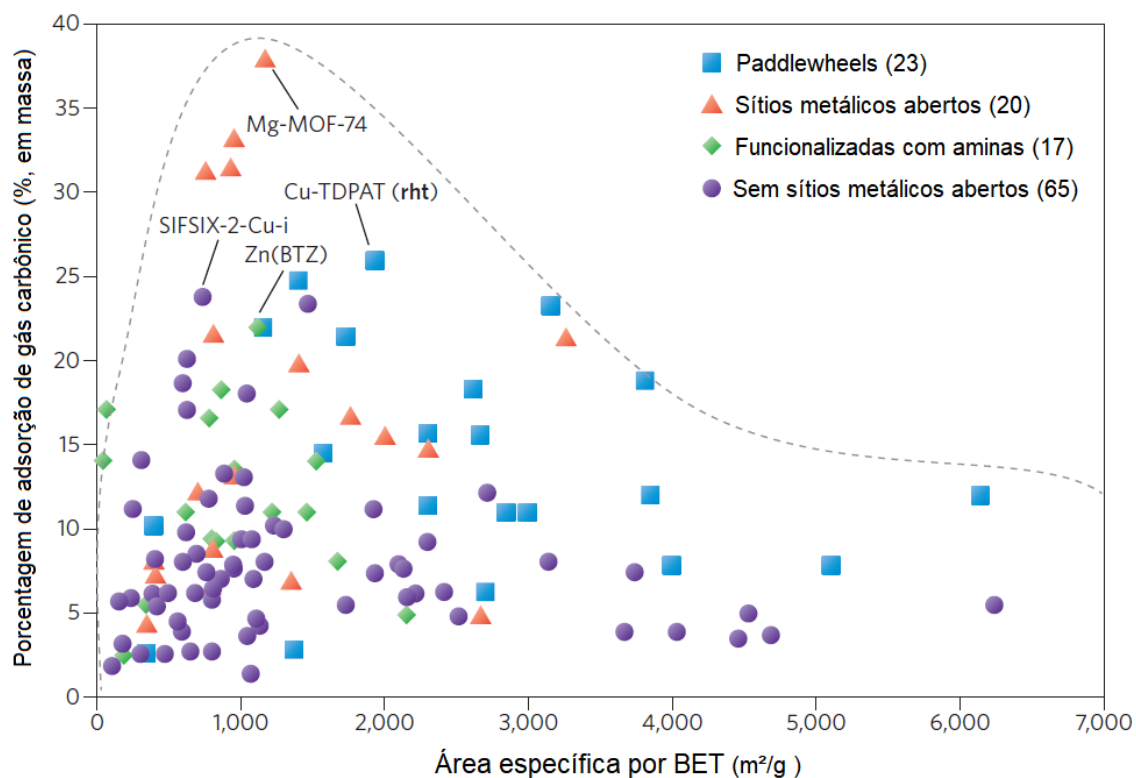


Figura 11 – Distribuição das principais MOFs em relação a capacidade de adsorção de CO₂. Estão distribuídas de acordo como o tipo de interação com o gás, porcentagem em massa de CO₂ adsorvida e área específica por BET.

Fonte: Adaptada de (SCHOEDEL; JI; YAGHI, 2016).

MOFs baseadas em íons lantanídeos (LnMOFs) com alta capacidade de adsorção de CO₂ são raras, devido às características que os íons lantanídeos impõem à estrutura, como rigidez e área específica pequena devido aos altos números de coordenação. No entanto, se a intenção de aplicação for o sensoriamento, não é necessário que o composto apresente área específica elevada e sim um mecanismo que suprima ou aumente a intensidade da luminescência. Na tentativa de aumentar a afinidade entre LnMOF e o gás carbônico, pode-se planejar determinadas estratégias de síntese que incluam pelo menos uma das condições favoráveis citadas acima.

1.4.1.2 Sensores de íon cobre (II)

O cobre é um dos elementos essenciais encontrados no corpo humano e tem um papel fundamental, fazendo parte de enzimas e atuando em diversos processos fisiológicos. No entanto, o excesso ou a deficiência de cobre podem levar a distúrbios, geralmente associados com doenças neurodegenerativas, como as doenças de Menkes, Wilson, Alzheimer e esclerose lateral amiotrófica (HICKEY et al., 2013; LIU et al., 2013).

A maneira mais comum de ocorrer uma intoxicação por cobre é devido a ingestão de água contaminada com íons Cu^{2+} , amplamente utilizado na agricultura e na indústria (DALCORSO; MANARA; FURINI, 2013; TARI et al., 2013). Consequentemente, a Organização Mundial da Saúde (OMS) definiu que o nível máximo permitido de cobre na água potável deve ser igual a 2,0 ppm ($\sim 30 \mu\text{M}$) (WHO, 2008). Sendo assim, o desenvolvimento de sensores com limites de detecção muito baixos tornou-se necessário para garantir que a quantidade de Cu^{2+} na água seja baixa o suficiente para que ela seja potável.

As LnMOFs são excelentes candidatas para esta aplicação, visto que o íon cobre (II) pode causar uma supressão de luminescência (*quenching*) ao interagir com o material. Diversas LnMOFs reportadas na literatura apresentam supressão de emissão quando expostas a metais de transição (CHEN et al., 2009; CHO et al., 2014; HAO et al., 2013). O principal mecanismo pelo qual isto acontece é a interação destes íons metálicos com sítios básicos da estrutura, geralmente átomos de nitrogênio não coordenados (CUI; CHEN; QIAN, 2014). Esta ligação faz com que haja uma perturbação nos níveis eletrônicos da MOF, interferindo, portanto, no processo efeito-antena e causando um *quenching* na luminescência. Utilizando uma LnMOF que apresente alta seletividade e reversibilidade como sensor deste íon, é possível propor a criação de dispositivos para sensoriamento nas áreas de biomedicina e tratamento de água.

1.4.2 Considerações sobre a escolha dos ligantes

Os ligantes ácido pirazol-3,5-dicarboxílico e ácido malônico foram utilizados nas sínteses das LnMOFs obtidas neste trabalho de maneira que o produto final apresentasse alta estabilidade química devido à presença de grupos carboxilatos, que

leva a forte interação entre o oxigênio e o íon lantanídeo (base dura – ácido duro). O ligante ácido pirazol-3,5-dicarboxílico também oferece alguns sítios não coordenados de nitrogênio na estrutura, para potencial interação com o gás carbônico e os íons Cu(II). Também por serem ligantes flexíveis (não rígidos), podem resultar em MOFs de terceira geração (*breathing* MOFs), onde há mudança na conformação da estrutura após a adsorção de substâncias-hóspedes nos poros. Do ponto de vista da Química de Coordenação, esses ligantes apresentam diversos modos de interação covalente com o centro metálico, alguns dos quais estão ilustrados nas Figuras 12 e 13.

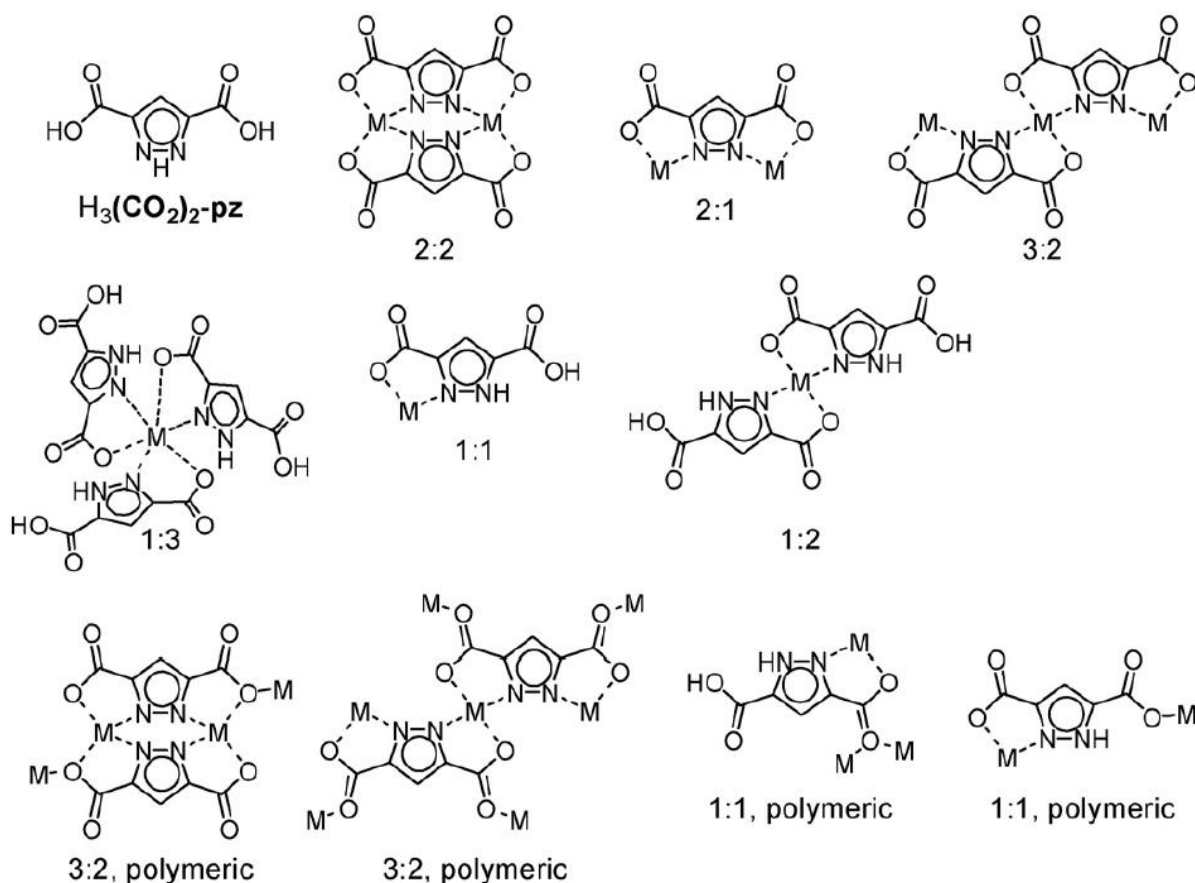


Figura 12 – Modos de coordenação do ligante ácido pirazol-3,5-dicarboxílico ($\text{H}_3(\text{CO}_2)_2\text{-pz}$) frente a um metal M.

Fonte: Adaptado de (KLINGELE; DECHERT; MEYER, 2009).

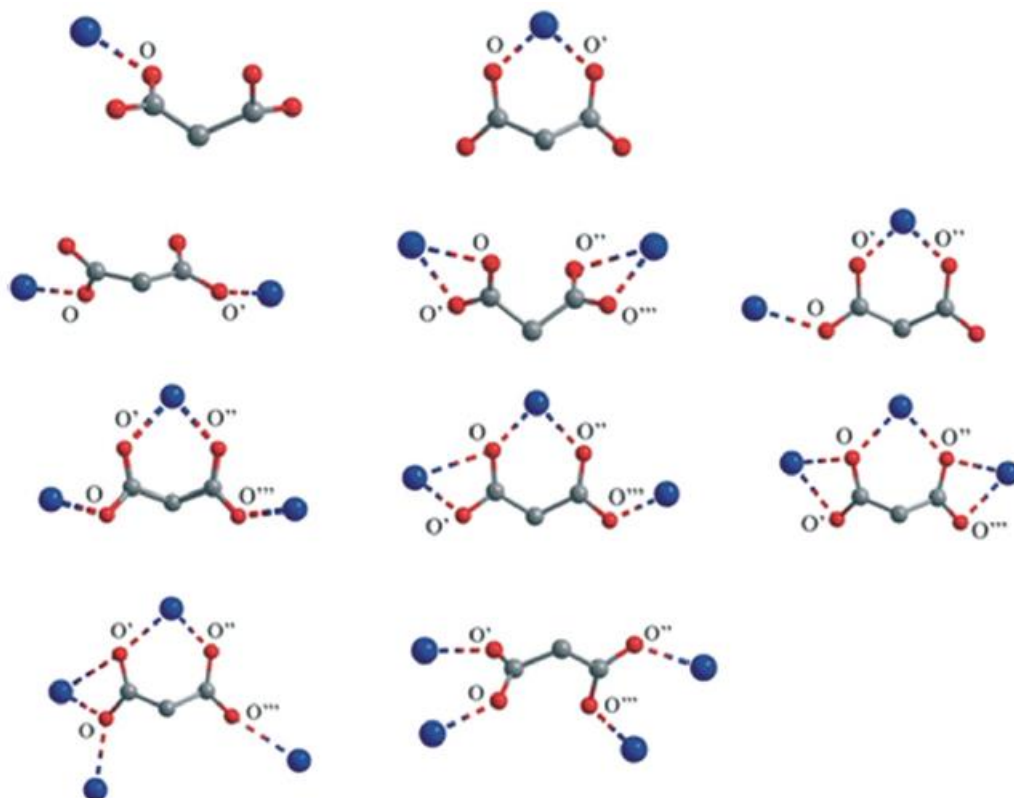


Figura 13 – Modos de coordenação do ligante ácido malônico (esfera vermelha = átomo de O; esfera cinza = átomo de C) frente a um metal (esfera azul).
Fonte: Adaptado de (DELGADO et al., 2016).

2 OBJETIVOS

- Sintetizar LnMOFs contendo os íons lantanídeos Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e os ligantes carboxílicos multitópicos ácidos 3,5-dicarboxipirazólico (hdcpz) e malônico;
- Caracterizar os LnMOFs por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise térmica, microscopia eletrônica e difração de raios-X;
- Realizar medidas de adsorção de nitrogênio para determinação de área específica e tamanho de poro dos LnMOFs;
- Estudar as propriedades luminescentes dos compostos obtidos;
- Avaliar a potencialidade de aplicação dos compostos em dispositivos fotônicos, particularmente como sensores de CO_2 e íons cobre (II).

3 DESENVOLVIMENTO

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Abertura dos óxidos

- Síntese do cloreto de térbio (III) hexahidratado a partir do óxido de térbio: o óxido de térbio comercial possui íons térbio (III) e (IV) e possui coloração escura. Para redução dos íons (IV), utilizou-se peróxido de hidrogênio concentrado, juntamente com ácido clorídrico em excesso (título = 37%) para abertura do óxido, indicada pela alteração da cor escura e turva para incolor. A reação foi conduzida sob agitação e temperatura de 100°C até quase secagem da solução, com adições sucessivas de água destilada para remover o ácido clorídrico excedente. Os cristais foram então resfriados até temperatura ambiente e deixados em um dessecador para secagem completa.

- Síntese do cloreto de európio (III) hexahidratado: o óxido de európio comercial possui apenas íon európio (III). Sendo assim, utilizou-se apenas ácido clorídrico (título = 37%) em excesso para abertura do óxido. A reação foi conduzida sob agitação e temperatura de 100°C até quase secagem da solução, com adições sucessivas de água destilada para remover o ácido clorídrico excedente. Os cristais foram então resfriados até temperatura ambiente e deixados em um dessecador para secagem completa.

3.1.2 Sínteses

O cloreto de térbio (III) comercial (Sigma-Aldrich) foi utilizado nas sínteses com pHs ajustados para 4 e 5, devido ao fato do cloreto de térbio (III) sintetizado a partir da abertura do respectivo óxido ter apresentado acidez elevada ao ser solubilizado em água. O cloreto de európio (III) usado neste trabalho foi preparado a partir do Eu_2O_3 enquanto que o precursor de samário (III) foi adquirido da Sigma-Aldrich.

Em todas as sínteses, utilizou-se como ligantes os ácidos malônico e pirazol-3,5-dicarboxílico em proporção molar 1 (metal): 2 (malônico): 1 (ácido pirazol-3,5-dicarboxílico).

3.1.2.1 Precursor metálico cloreto de térbio (III) hexahidratado

Após a pesagem, os reagentes foram dissolvidos em 15 mL de água dentro de um béquer com auxílio de ultrassom. Realizaram-se sínteses distintas, utilizando o micro-ondas e a estufa solvotérmica, neste caso funcionando como hidrotérmica já que o solvente de todas as sínteses foi a água.

No equipamento de micro-ondas colocou-se a solução do béquer diretamente em um reator (o pH da solução sendo igual a 2), e em outras duas sínteses o pH foi ajustado para 4 e 5, respectivamente, utilizando solução de hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹. As sínteses foram realizadas sob temperatura de 150 °C, potência de 250W e pressão máxima de $2,0 \times 10^6$ Pa com duração de 5 min. Após as sínteses foi possível observar a formação de um precipitado branco em cada uma das diferentes condições de pH (compostos **TBM2**, **TBM4** e **TBM5** para pH igual a 2, 4 e 5, respectivamente). Os precipitados foram então centrifugados à aproximadamente 10000 rpm por 15 min e em seguida lavados utilizando água e etanol. Os compostos foram deixados em dessecador sob atmosfera de vácuo para secagem.

As mesmas sínteses também foram realizadas na estufa hidrotérmica, na tentativa de obtenção de cristais maiores. Neste equipamento, foi utilizado um copo de teflon contendo a solução do béquer, sendo a temperatura de 150 °C, mantida por 72h, com resfriamento lento de 36h. Ao final, obtiveram-se os compostos **TBM2HT**, **TBM4HT** e **TBM5HT**. O composto **TBM2HT** apresentou a formação de monocristais suficientemente grandes para realização de difração de raios-X de monocristal; no entanto, os compostos **TBM4HT** e **TBM5HT** apresentaram cristais geminados e com tamanho insuficiente para a sua determinação estrutural.

Uma das tentativas para crescer cristais das amostras **TBM4HT** e **TBM5HT** foi a utilização do modulador de coordenação ácido fórmico no meio reacional. Porém, não foram bem-sucedidas, provavelmente pelo fato de que o ácido fórmico, usado em grande quantidade, diminui o pH da síntese abaixo do pKa do ácido malônico, impedindo sua coordenação aos íons Tb (III).

3.1.2.2 Precusores metálicos cloreto de európio (III) hexahidratado e cloreto de samário (III) hexahidratado

Para cada um dos cloretos metálicos, após a pesagem, os reagentes foram dissolvidos em 15 mL de água dentro de reatores de micro-ondas com auxílio de ultrassom, e os pH foram ajustados para 5 utilizando solução de hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹. Realizaram-se as sínteses no equipamento de micro-ondas sob temperatura de 150 °C, potência de 250W e pressão máxima de 2,0×10⁶ Pa com duração de 5 min. Após as sínteses foi possível observar a formação de precipitados brancos (compostos **EUM5** e **SMM5** para európio e samário, respectivamente), que foram então centrifugados à aproximadamente 10000 rpm por 15 min e em seguida lavados utilizando água e etanol. Os compostos foram deixados em dessecador sob atmosfera de vácuo para secagem.

3.1.3 Ativação

Como as MOFs são materiais porosos, geralmente elas possuem moléculas/íons do solvente ou dos reagentes em excesso adsorvidos em seus poros quando são sintetizadas. Na tentativa de remover estas substâncias e limpar os poros, é realizado um procedimento chamado ativação, que consiste em submeter a MOF à aquecimento sob vácuo. Este procedimento pode ser complementado deixando a MOF em contato com um solvente de baixo ponto de ebulição antes de ser colocada na estufa à vácuo. Neste trabalho, o diclorometano foi inicialmente utilizado para auxiliar no processo de ativação; no entanto, houve destruição da estrutura dos compostos **TBM4** e **TBM5** neste solvente. A ativação das amostras foi então realizada sem pré-tratamento com solvente, em uma estufa à vácuo MICROTUBE sob temperatura de 120 °C e vácuo de 3,9×10³ Pa por 24h.

3.1.4 Métodos Instrumentais

- Análise elementar

As análises quantitativas dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foram efetuadas no analisador automático da *Perkin-Elmer*, modelo 240, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da USP - São Paulo.

- Reator para síntese micro-ondas

As sínteses foram realizadas no equipamento *CEM* modelo *Discover SP* instalado no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

- Estufa hidrotérmica

Estufa com circulação da M.S.Mistura Equipamentos para Laboratórios instalada no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Possui programação de tempo para rampas de aquecimento e resfriamento.

- Microscopia Óptica

Equipamento da marca *LABOMED*, modelo *Lx-400p*, instalado no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

- Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscópio de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV) da marca *JEOL* modelo *JSM-7500F*. Durante a realização das medidas a pressão na câmara de análise se manteve entre 1,9 a $2,8 \times 10^{-4}$ Pa. As imagens foram obtidas sem recobrimento de carbono ou ouro. Agradecemos ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

- Fisissorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram registradas a 77 K, dentro de um intervalo de pressão relativa de 0.001-0.998, utilizando o equipamento da marca Micromeritics modelo ASAP 2010. Antes das medidas, as amostras foram evacuadas a 200 ° C por 12 h sob vácuo de 1×10^{-5} Pa.

- Picnometria de hélio

Realizada em um picnômetro de gás hélio da marca Micromeritics modelo AccuPyc II 1330. Os dados foram registrados a uma temperatura de 24,9 °C.

- Análise Térmica

Equipamento *TA Instruments Q500*, instalado no Laboratório Multiusuários de Análises Químicas do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Análise feita sob atmosfera de ar sintético, com razão de aquecimento de 10 °C/min.

- Espectroscopia de Absorção Vibracional no Infravermelho

Parte dos espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro *NICOLET* modelo *SX-FT Impact 400*, na região de 4000 – 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilha de KBr. Equipamento instalado no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Outros espectros também foram registrados no Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier - *VERTEX 70* da *BRUKER*, instalado no Laboratório Multiusuários de Análises Químicas do Instituto de Química da UNESP de Araraquara utilizando o acessório de reflectância total atenuada (ATR).

- Difração de raios-X de pó

Equipamento multiusuários de Difração de Raios X, marca *SIEMENS*, modelo *D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander*, instalado no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Tal equipamento é composto por dois goniômetros, sendo um para medidas de difratometria em amostras sólidas, com geometria BRAGG – BRENTANO, θ - 2θ , Radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com detector de Cintilação e Monocromador de Grafite, outro para medidas de Difração com Tratamento Térmico, utilizando detector PSD multicanaís. Dados da medida: Ângulo inicial: 4; Ângulo final: 70; Passo tempo: 0,05/1s.

- Difração de raios-X de monocristal

Difratômetro de 4 círculos (2θ , ω , ϕ e κ), marca Bruker Nonius e modelo KappaCCD. O difratômetro consistindo de um gerador de 2 kW, uma fonte de raios X de MoK α ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), um goniômetro de 4-círculos (2θ , ω , ϕ e κ) e um detector de área CCD (Charge Coupled Device).

- Espectroscopia de Luminescência

Espectrofluorímetro *Horiba Jobin Yvon*, modelo *Fluorolog FL3-222*, equipado com uma fotomultiplicadora *Hamamatsu R928* e lâmpada de Xe (450 W) com a excitação usando o modo *front face*, instalado no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Pode obter espectros de excitação na região de 220 a 600 nm e de emissão nas regiões de 290-850 nm e de 950-1700 nm. As medidas de luminescência de térbio utilizaram fenda de excitação = 2 nm e emissão = 1 nm, enquanto que os de európio utilizaram fenda de excitação = 3 nm e emissão = 2 nm e uma grade de difração com densidade de 1200 linhas. O fosforímetro acoplado permite obter espectros resolvidos no tempo, curvas de decaimento radiativo e com elas calcular tempos de vida de estados eletrônicos excitados.

3.1.5 Aparato utilizado para o estudo do sensoriamento de CO₂

As medidas de luminescência do material **TBM5** sob atmosfera de dióxido de carbono foram realizadas em um sistema construído em colaboração com o Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim e o mestrando Luís Felipe Bricks Bim do Departamento de Química Geral e Inorgânica deste Instituto. Neste sistema, (ver Figuras 14 e 15), tem-se um criostato (i) baseado em um dedo frio (ii) contendo um porta-amostras metálico (iii) com uma concavidade cilíndrica (diâmetro = 5,0 mm e profundidade = 1,0 mm), em que um arrefecimento poderia eventualmente ser controlado pela adição de nitrogênio líquido (iv). Este sistema pode tanto atingir uma temperatura mínima de ~123 K, quanto ser aquecido (até 573 K) por resistências elétricas gerenciadas por um controlador de temperatura (*Flyever FE50RPN* (v)). O dedo frio está contido numa câmara selada que possui um sensor de pressão (*Instrutherm Vaccum Sensor VC-01* acoplado ao medidor *VDR-920* (vi)) e uma saída para uma bomba de vácuo (*RC.8D D.V.P. Vacuum Technology* (vii)). O dedo frio possui liberdade de rotação de 360°, sendo que o porta-amostras pode ser direcionado para quatro janelas, existindo ainda uma quinta janela inferior. A janela frontal (viii) é de quartzo e utilizada para a excitação da amostra, enquanto que a uma das janelas laterais é acoplada uma fibra óptica (ix), que coleta o sinal de luminescência da amostra. A segunda janela lateral é utilizada para acoplar uma válvula de injeção de gás carbônico (x), sendo que as janelas traseira e inferior são vedadas (xi).

Após posicionar a MOF ativada no porta-amostras (iii), todas as janelas são firmemente vedadas e um espectro é registrado com uma pressão inicial de $9,4 \times 10^5$ Pa. Depois disso, a bomba de vácuo (vii) é ligada e a pressão é reduzida para $9,3 \times 10^2$ Pa na câmara, sendo registrado um segundo espectro. A bomba de vácuo (vii) é, então, desligada e a válvula de dióxido de carbono (x) é aberta até a pressão na câmara aumentar para $9,6 \times 10^5$ Pa. Quando o criostato é estabilizado nesta pressão, um espectro é registrado após 2 min e outro após 4 min. Em sequência, a fonte de CO_2 é fechada, a pressão no interior da câmara é reduzida novamente para $9,3 \times 10^2$ Pa e um espectro final é registrado.

Os espectros de emissão foram obtidos a temperatura ambiente utilizando-se um sistema de excitação (xii) munido de fibra óptica (200 μm core, 240-1200 nm, 1,8 m (ix)) acoplada em iluminador ISS, modelo P110, equipado com monocromador (distância focal de 100 mm, resolução de 1,0 nm, abertura F/3.5, grade de difração de 32×32 mm) e lâmpada contínua (230-850 nm) de arco de xenônio de 300 W (xii). O sistema de emissão (xiv) coleta a luminescência numa fibra óptica (*SR-OPT-8024, one way fiber bundle, 200 μm core, HOH-UV/VIS, 2,0 m* (xiii)) acoplada a um monocromador de emissão constituído de um espectrógrafo *SHAMROCK 303i, Andor Tech.*, com grade de difração de 600 linhas mm^{-1} e detector tipo câmera CCD *NEWTON DU940P-BV, Andor Tech.*, de 2048×512 pixels (xv) operando em modo *full vertical binning*. Os espectros de emissão corrigidos foram coletados (500-640 nm) 10 vezes com tempo de aquisição de 1,5 s. Uma possibilidade desta montagem é a realização de medidas cinéticas de supressão de luminescência com a pressão de gás carbônico, além das mesmas medidas em diferentes temperaturas.

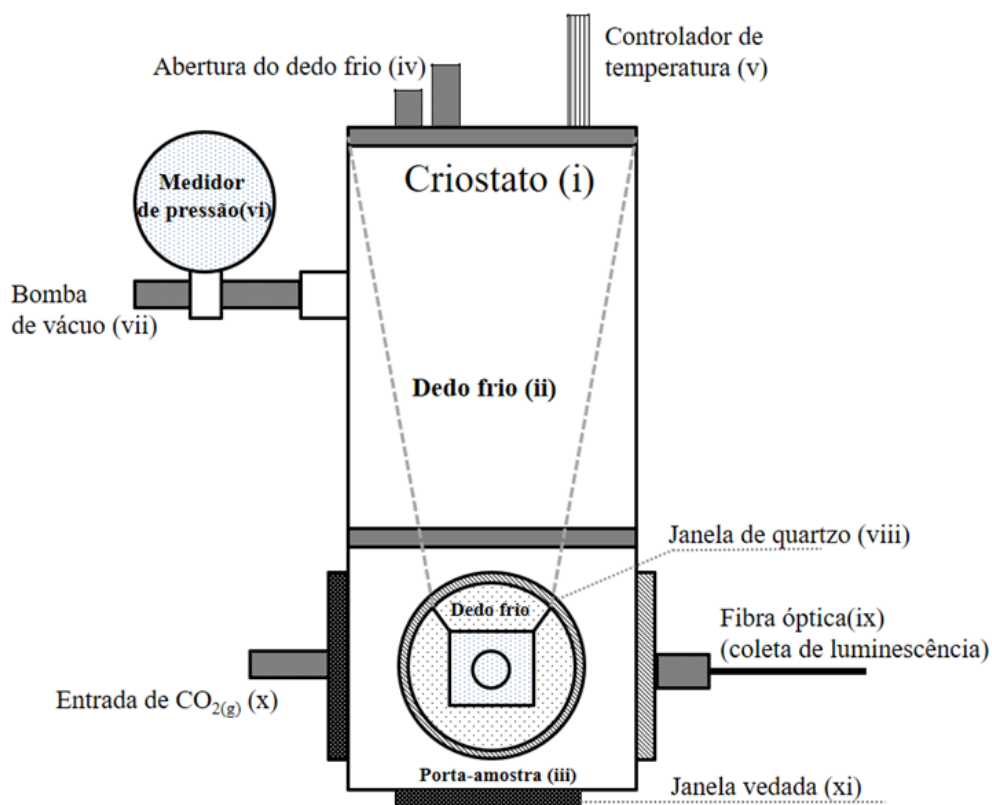


Figura 14 – Vista lateral do sistema utilizado nas medidas de sensoriamento de CO_2 .

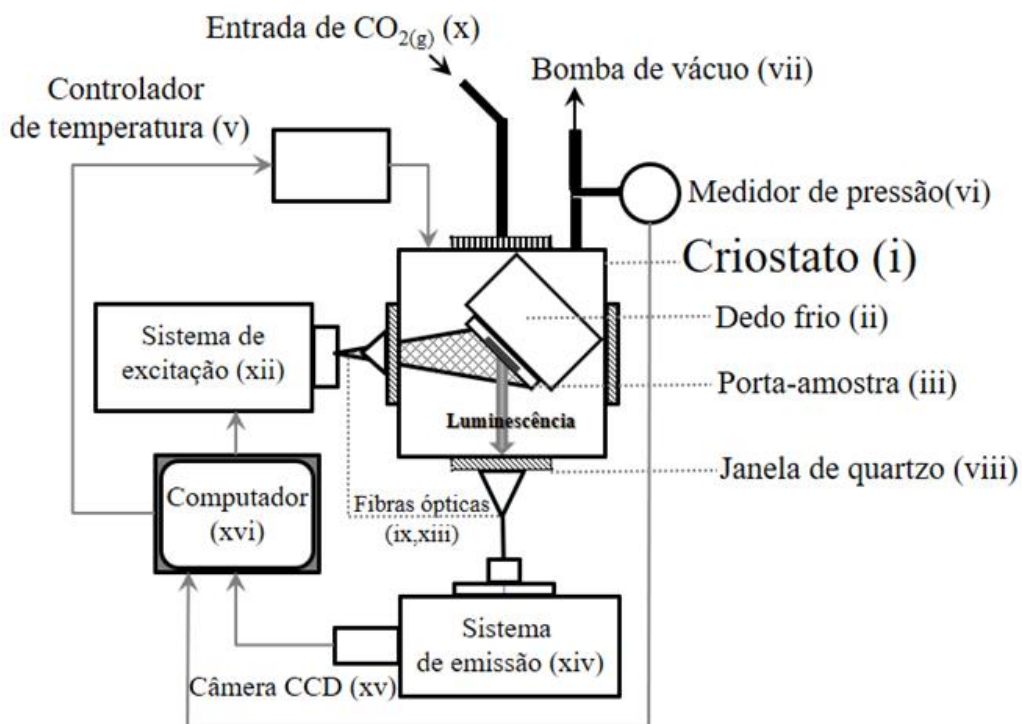


Figura 15 – Vista superior do sistema utilizado nas medidas de sensoriamento de CO_2 .

3.1.6 Sensoriamento de íons cobre (II)

Para os testes de sensoriamento de íons Cu^{2+} , a MOF **TBM5** ativada foi imersa em soluções de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) com as seguintes concentrações (valores para estudo inicial):

- $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Após a imersão, o sistema foi deixado em agitação por 20 min. Em seguida, o sistema foi submetido a centrifugação à 5000 rpm, 5 min e lavagem com água destilada nas mesmas condições. A MOF foi então separada do sobrenadante e colocada para secagem à temperatura ambiente em um dessecador sob vácuo. Para a medida de luminescência, o espectrofluorímetro convencional (*Horiba Jobin Yvon*, modelo *Fluorolog FL3-222*) foi utilizado.

3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Compostos TBM4 e TBM5

Os sólidos formados após a síntese por micro-ondas utilizando pHs 4 e 5 foram observados através de um microscópio óptico, não sendo possível observar alterações significativas entre os mesmos (ver a seguir). Ambos se apresentam na forma de microesferas com tamanho na ordem de 3 μm . As imagens observadas para as amostras **TBM4** e **TBM5** estão apresentadas nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

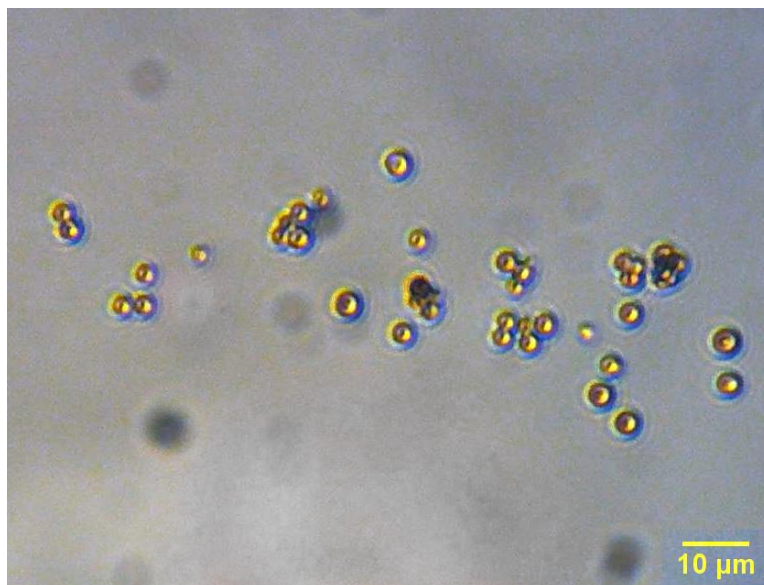


Figura 16 – Fotomicrografia óptica do composto **TBM4**.

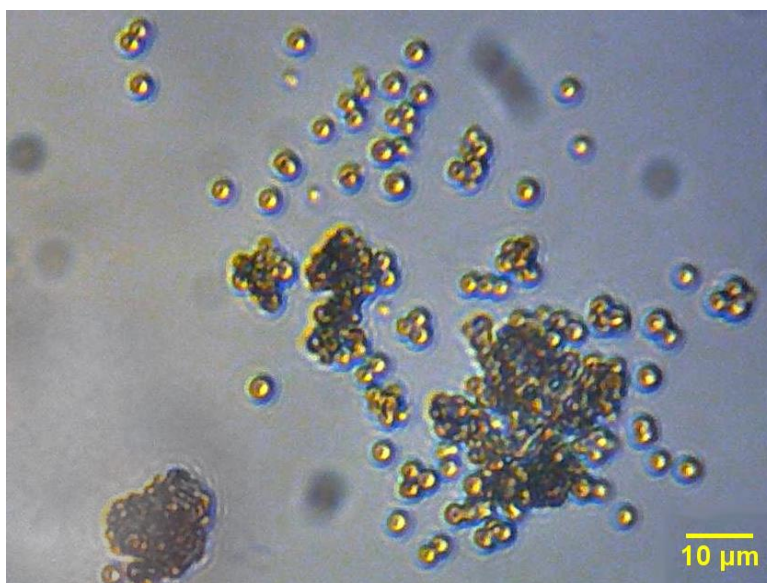


Figura 17 – Fotomicrografia óptica do composto **TBM5**.

No entanto, o uso da microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) permitiu observar as diferenças entre os dois compostos, sendo que aquele sintetizado utilizando pH=5 apresentou partículas mais rugosas do que o obtido em condições mais ácidas (pH=4), sendo ambas com morfologia esférica. As imagens obtidas para as amostras **TBM4** e **TBM5** estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 18-19 e 20-21. Como podem ser visualizadas nas figuras, o material se organiza com boa regularidade de forma (esférica) e tamanho (0,5 - 2 μm).

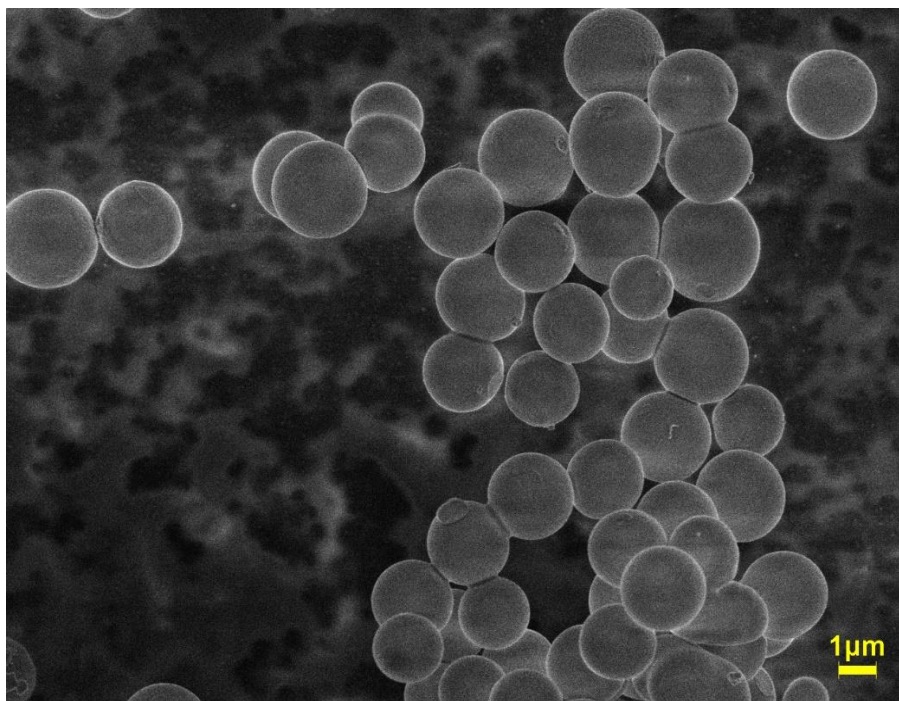


Figura 18 – Imagem MEV do composto **TBM4**.

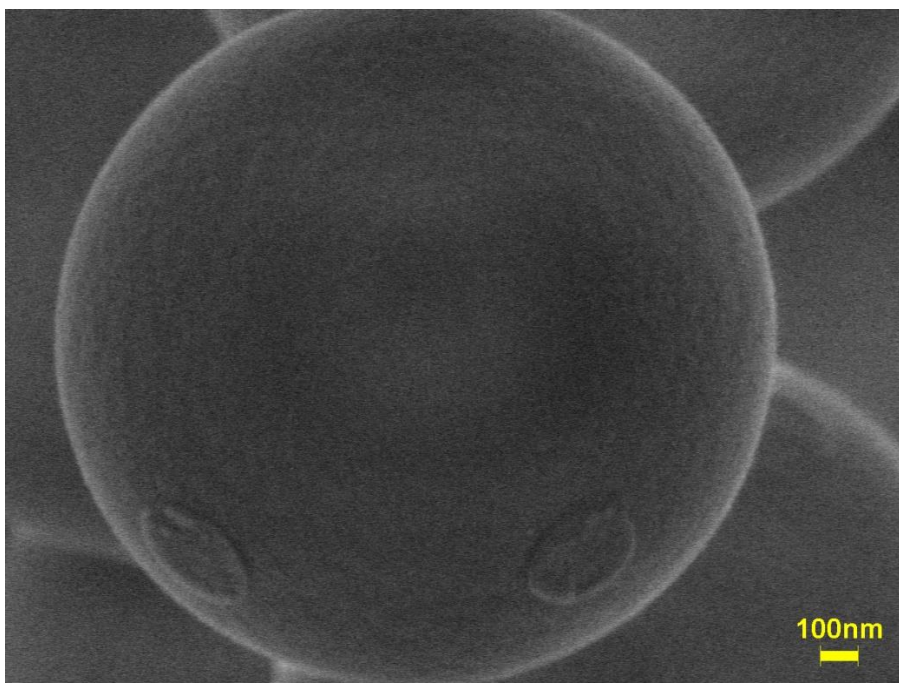


Figura 19 – Imagem MEV do composto **TBM4**.

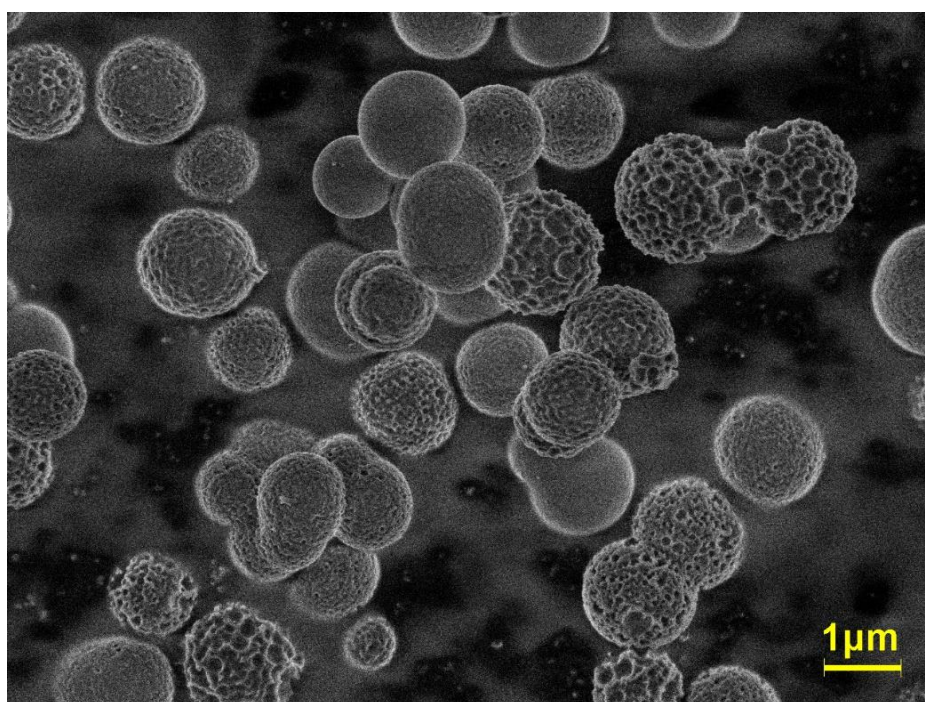


Figura 20 – Imagem MEV do composto **TBM5**.

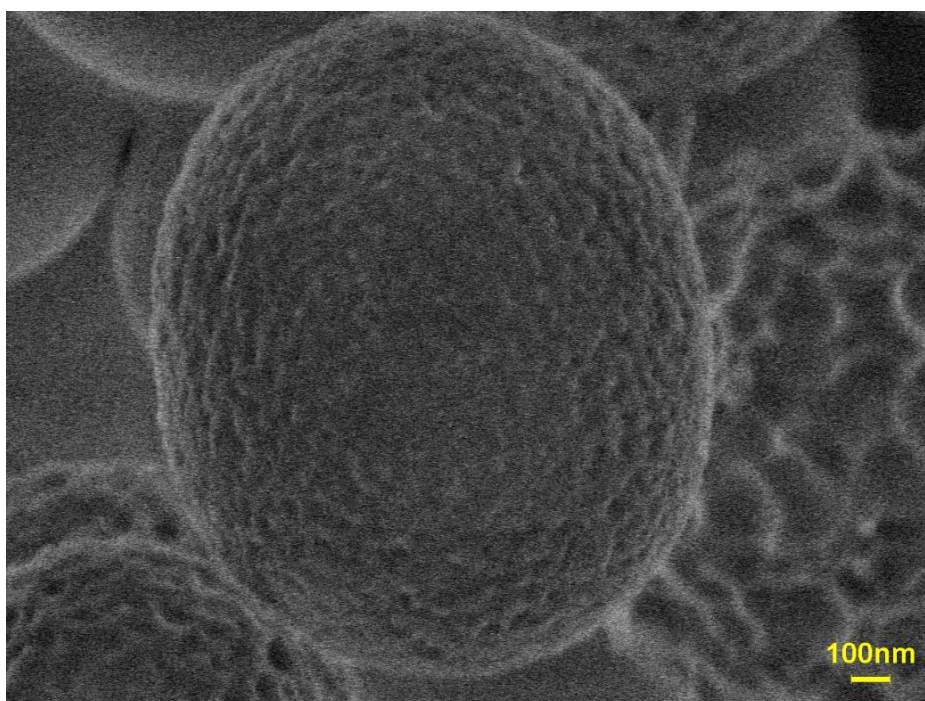


Figura 21 – Imagem MEV do composto **TBM5**.

A morfologia esférica observada nas partículas do material **TBM5** pode estar associada a dois mecanismos de crescimento distintos, crescimento esferulítico e crescimento por adesivação (*adhesive growth*). O crescimento esferulítico ocorre principalmente em situações onde a nucleação é muito rápida (para este composto, 5 min em reator de micro-ondas), o que leva ao fenômeno de *splitting* durante o processo de cristalização. Trata-se do crescimento de cristais em várias direções a partir de um centro comum, ilustrado em diferentes intensidades pela Figura 22.

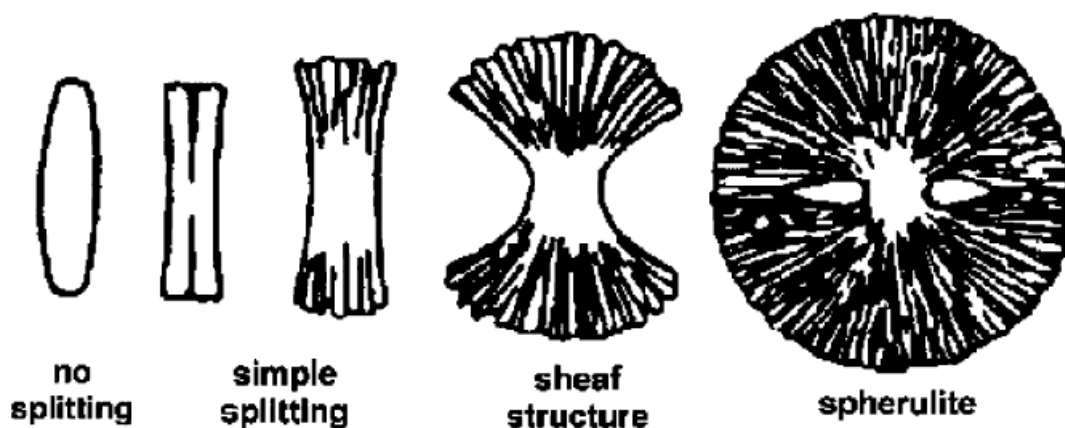


Figura 22 – Fenômeno de *splitting* cristalino observado em diferentes intensidades.
Fonte: (HU; CHEN, 2007).

De acordo com Seoane et al., o crescimento da superfície de cristais de MOF (após ocorrida a nucleação) se baseia em três mecanismos, relacionados à supersaturação da mistura reacional de partida. O crescimento espiral (*spiral growth*) ocorre em baixa supersaturação e baixas concentrações de reagentes. O crescimento “*birth and spread*” ocorre em supersaturação intermediária da solução de partida, onde é formado um ponto sobre a superfície da partícula e este ponto se propaga formando faces do cristal. O crescimento por adesivação (*adhesive growth*) ocorre em alta supersaturação e ocorre pela anexação de núcleos cristalinos na superfície da partícula, que por sua vez crescem em diversas direções e orientações cristalográficas. Estes mecanismos estão ilustrados na Figura 23.

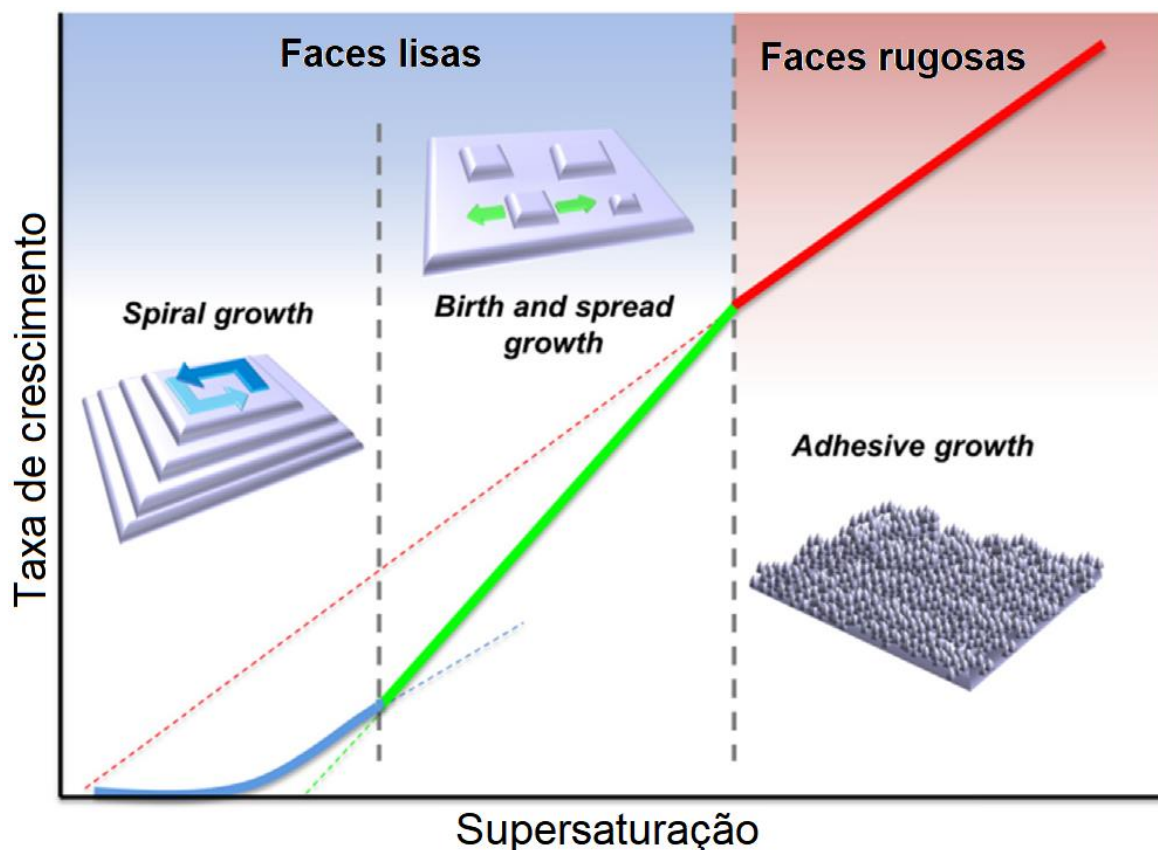


Figura 23 – Possíveis tipos de crescimento de superfície de cristais, dependendo do grau de supersaturação da mistura reacional.

Fonte: Adaptado de (SEOANE et al., 2015).

A partir desse estudo, pode-se inferir que o sistema se encontra com supersaturação elevada (*adhesive growth* e formação de faces rugosas) e a morfologia esférica das partículas dos compostos **TBM4** e **TBM5** deve ser proveniente da combinação dos dois fenômenos: *splitting* e *adhesive growth*. Isto significa que a nucleação ocorreu de maneira muito rápida e que a mistura reacional se encontrava com alta supersaturação. Convém destacar que esses mesmos mecanismos de formação de microesferas foram documentados para carbonato de cálcio, CaCO_3 (ANDREASSEN; BECK; NERGAARD, 2012; RIEGER et al., 2007).

Para estudar a cristalinidade dos materiais, realizou-se uma difração de raios-X de pó dos compostos **TBM4** e **TBM5**. Os difratogramas obtidos foram similares, sendo apresentado na Figura 24 apenas o difratograma obtido para o composto **TBM5**.

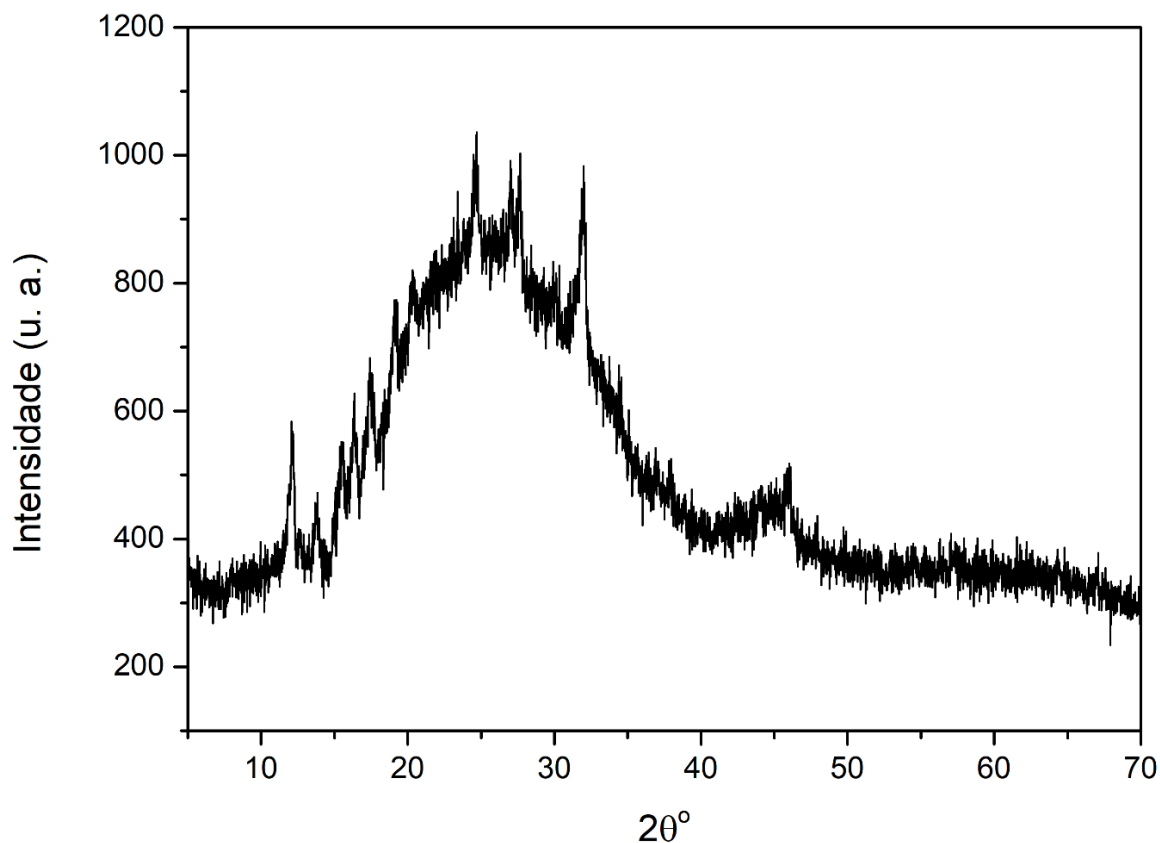


Figura 24 – Difratoograma de raios-X de pó do composto **TBM5** tal como sintetizado.

No difratograma do material, observam-se picos entre 10–15° e 25–35° (2θ) juntamente com uma fase amorfa. Essa baixa cristalinidade, embora não característica de MOFs, está relacionada ao crescimento de partículas esféricas através de crescimento esferulítico e por *adhesive growth*, como mencionado anteriormente. Ambos os processos levam a formação de cristais que crescem em várias direções devido ao rápido tempo de síntese e supersaturação do meio reacional.

Cabe destacar que quando a síntese foi realizada usando concentrações mais baixas (diluição de 10 vezes em relação à concentração original) e em condições hidrotérmicas (72 h a 150 °C e resfriamento de 36 h até 30 °C), obteve-se partículas esféricas (composto **TBM5HT**), com superfície diferente das amostras **TBM4** e **TBM5**, como atesta a imagem de microscopia eletrônica apresentada na Figura 25.

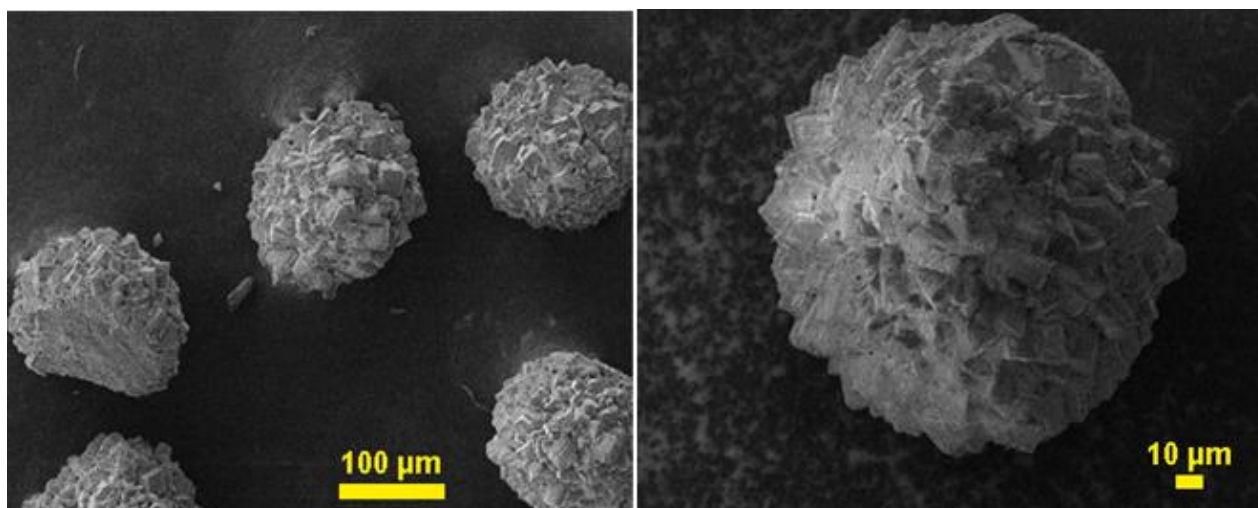


Figura 25 – Imagens MEV do composto **TBM5HT**, preparado em condições hidrotérmicas.

Observa-se a formação de partículas ainda com tendência a se tornar esféricas, mas com uma superfície menos lisa do que as apresentadas anteriormente. O DRX de pó do composto **TBM5HT** mostra que a cristalinidade também aumentou em relação ao composto **TBM5**, como pode ser visualizado na Figura 26. Este resultado demonstra, de fato, que aumentando o tempo de síntese e diminuindo a concentração da mistura reacional é possível diminuir os efeitos de *splitting* e *adhesive growth*, embora as condições ainda não sejam ideais para a obtenção de monocristais.

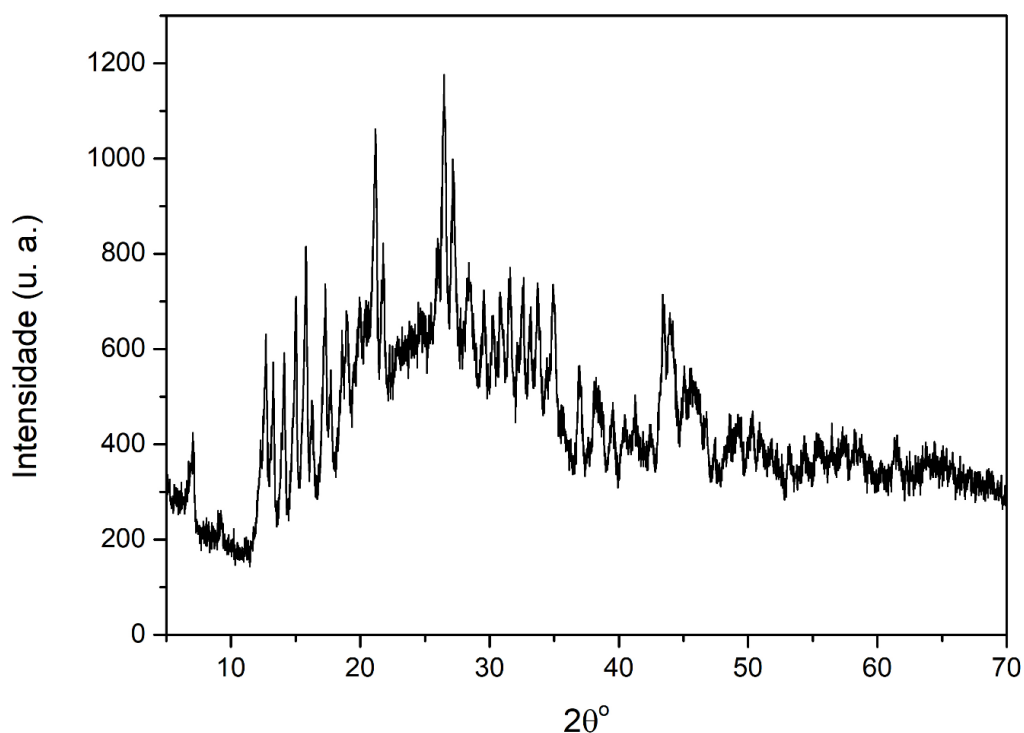


Figura 26 – Difractograma de raios-X de pó do composto **TBM5HT** tal como sintetizado.

Infelizmente, como a tentativa de utilização do modulador de coordenação ácido fórmico não foi bem-sucedida, a obtenção de monocristais deste sistema deve ser possível apenas com a utilização de outros solventes, seja na síntese ou no pós-síntese com a interconversão de um sistema amorfo em um cristalino através de um processo de recristalização (JEON; HEO; MIRKIN, 2007; LEE; CHO; OH, 2010).

Como os compostos seriam aplicados para sensoriamento de CO₂, era importante que o CO₂ fosse adsorvido pelos poros da estrutura, sendo este processo provavelmente facilitado caso houvesse uma elevada superfície de contato. Por isso, o composto com partículas mais rugosas (**TBM5**) foi escolhido para as medidas de adsorção do gás.

De qualquer modo, exceto a rugosidade das partículas formadas em pH mais alto, os resultados de todas as outras caracterizações foram similares. Por essa razão, serão apresentados apenas os resultados obtidos para a amostra **TBM5**.

A estabilidade térmica do composto **TBM5** foi investigada desde a temperatura ambiente até 800 °C através de termogravimetria, antes e depois de sofrer o processo de ativação (conforme explicado no item 3.1.3). Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

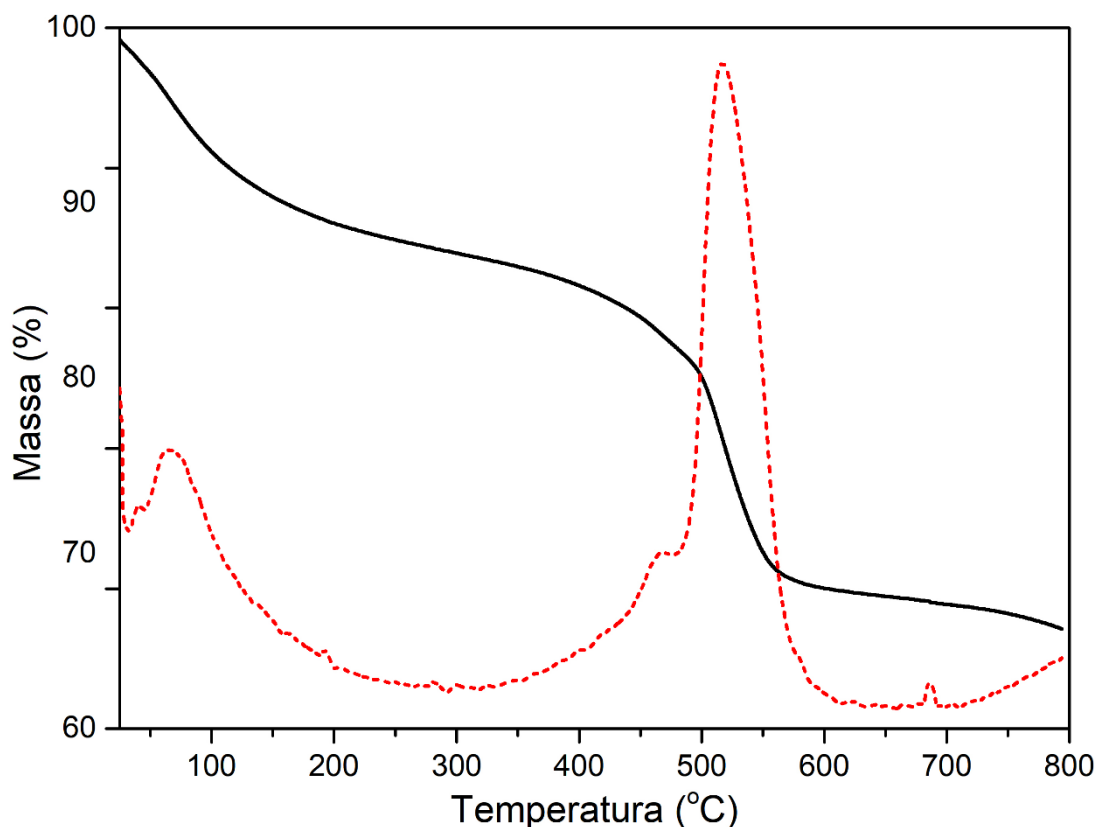


Figura 27 – Curvas TGA (preto)/DTG (vermelho) do composto **TBM5** tal como sintetizado.

No termograma do composto tal como sintetizado, ou seja, antes de ser submetido ao processo de ativação, observa-se uma perda de massa entre 20-172 °C e outra entre 425-580 °C, com picos DTG em 31,8 °C e 517,6 °C atribuídos à perda inicial de água e destruição da estrutura da MOF, respectivamente, obtendo-se óxido de térbio como resíduo final. A temperatura *onset* de decomposição do material (T_{onset}) é igual a 450,0 °C. Convém ressaltar que temperaturas de decomposição tão altas quanto essa têm sido observadas em alguns MOFs (MU; WALTON, 2011).

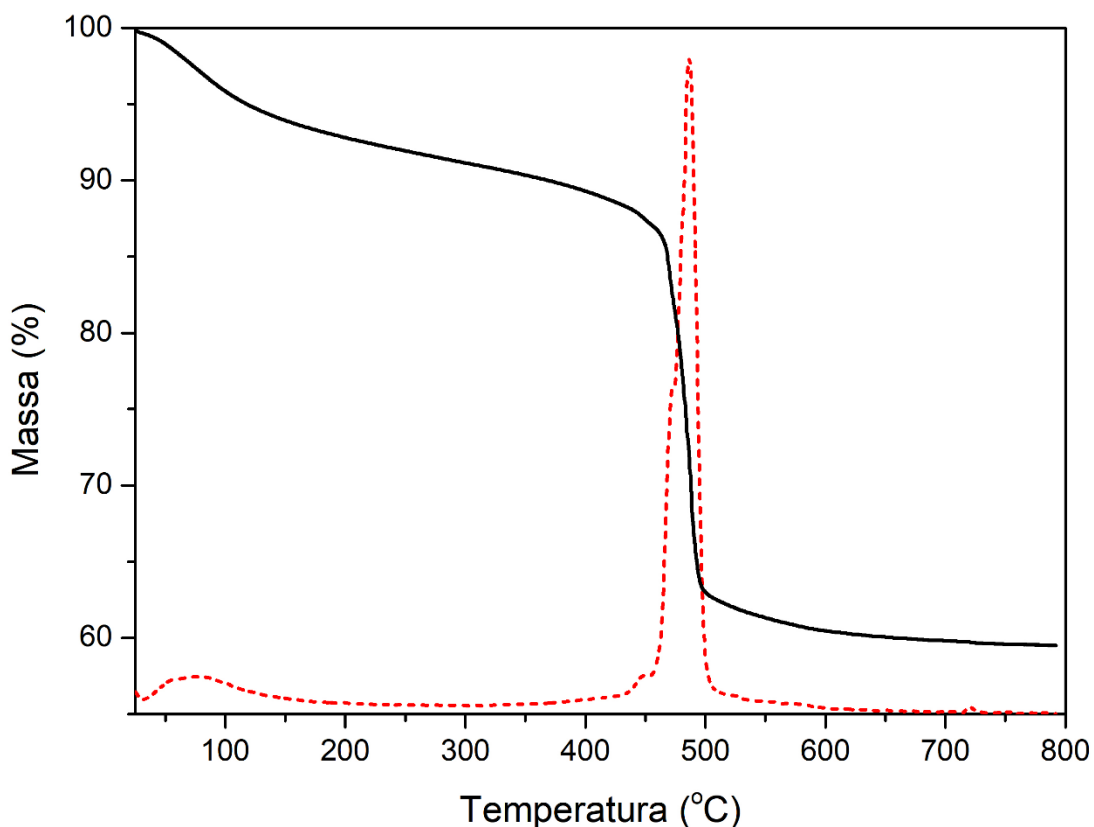


Figura 28 – Curvas TGA (preto)/DTG (vermelho) do composto **TBM5** após ativação.

No composto ativado, observa-se que a ativação retirou grande parte das moléculas de água adsorvidas nos poros do material, gerando uma curva menos acentuada do que no composto pós-síntese. A perda entre 20,0-156,0 °C é atribuída a saída de água remanescente e entre 455,7-562,0 °C há a pirólise dos ligantes, com a consequente decomposição térmica do material gerando Tb_2O_3 como resíduo final. Os picos DTG correspondentes encontram-se em 32,1 °C e 486,8 °C. A temperatura *onset* de decomposição do material (T_{onset}) é igual a 455,7 °C, sendo este valor considerado seu máximo de estabilidade térmica.

A análise elementar do composto **TBM5** apresentou os resultados indicados na Tabela 1.

Tabela 1 – Porcentagens obtidas e calculadas de C/H/N para o composto **TBM5**.

% Elemento	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
obtida	12,53	1,52	3,36
calculada	11,94	1,50	3,48

Observam-se porcentagens relativamente baixas de carbono e hidrogênio. Este resultado pode ser atribuído à presença de três íons Tb^{3+} na unidade de repetição. A fórmula mínima proposta, então, para o composto **TBM5** é $[\text{Tb}_3(\text{C}_3\text{O}_4)(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$.

A estrutura cristalina desse material deverá ser determinada por duas diferentes estratégias: (i) determinação através do Método de Rietveld (Prof. Dr. Alexandre Cuin, Universidade Federal de Juiz de Fora-MG); (ii) determinação através de difração de raios-X de monocristal (Prof. Dr. Javier Ellena, Instituto de Física da USP, São Carlos). Essa segunda alternativa só será possível se os monocristais forem obtidos a partir de modificações na síntese. De qualquer modo, convém mencionar um artigo da literatura, no qual foi determinada a estrutura cristalina de uma MOF mista de térbio contendo ligantes similares àqueles usados neste trabalho (MIN; LEE, 2002). Muito provavelmente, o composto **TBM5** deve apresentar uma estrutura bastante similar àquela ilustrada nas Figuras 29 e 30, correspondente ao material de fórmula mínima $[\text{Tb}_2(3,5\text{-piridinadicarboxilato})_2(\text{oxalato})(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$.

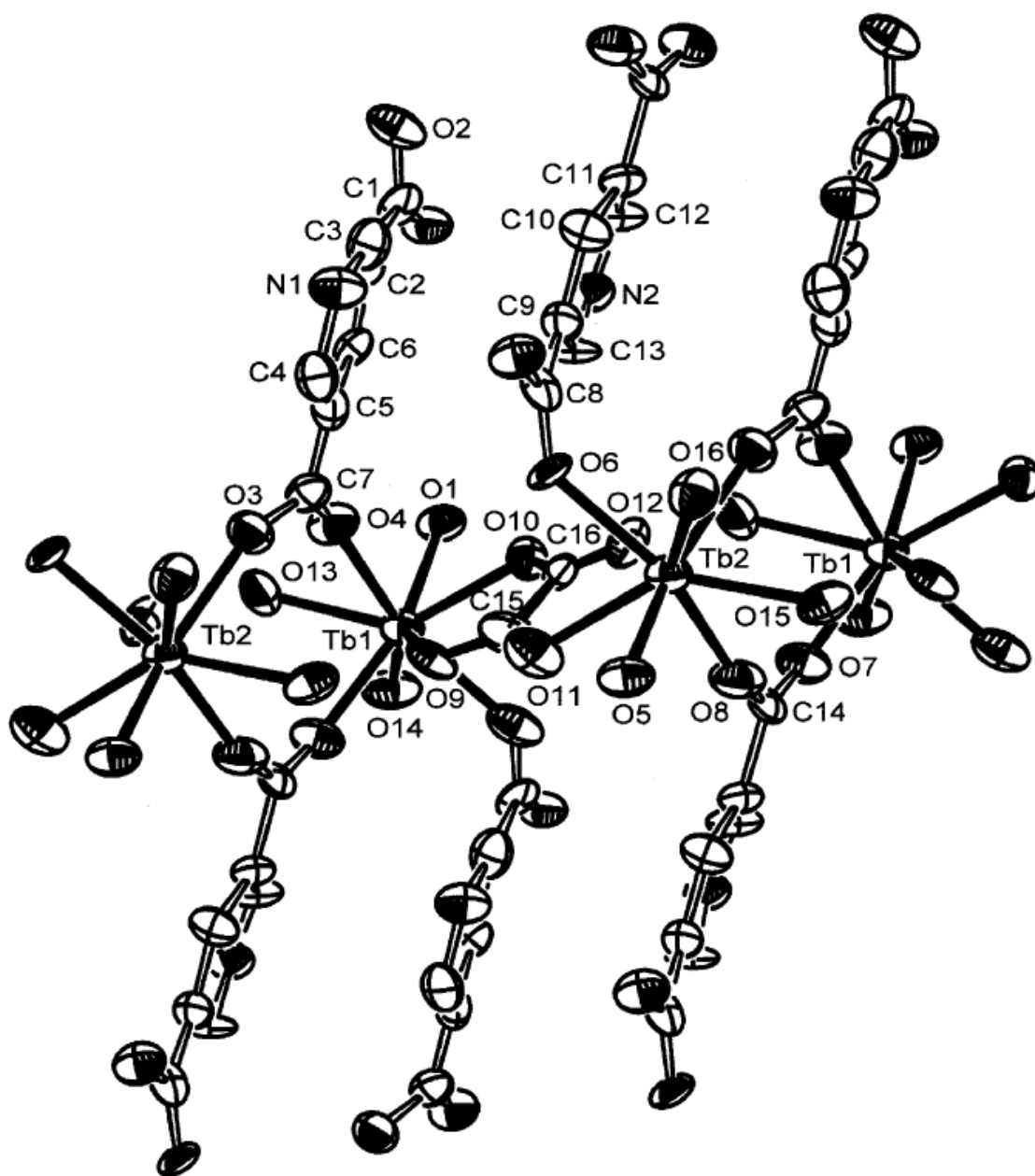


Figura 29 – Diagrama ORTEP do composto de fórmula mínima $[\text{Tb}_2(3,5\text{-piridinadicarboxilato})_2(\text{oxalato})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Fonte: (MIN; LEE, 2002).

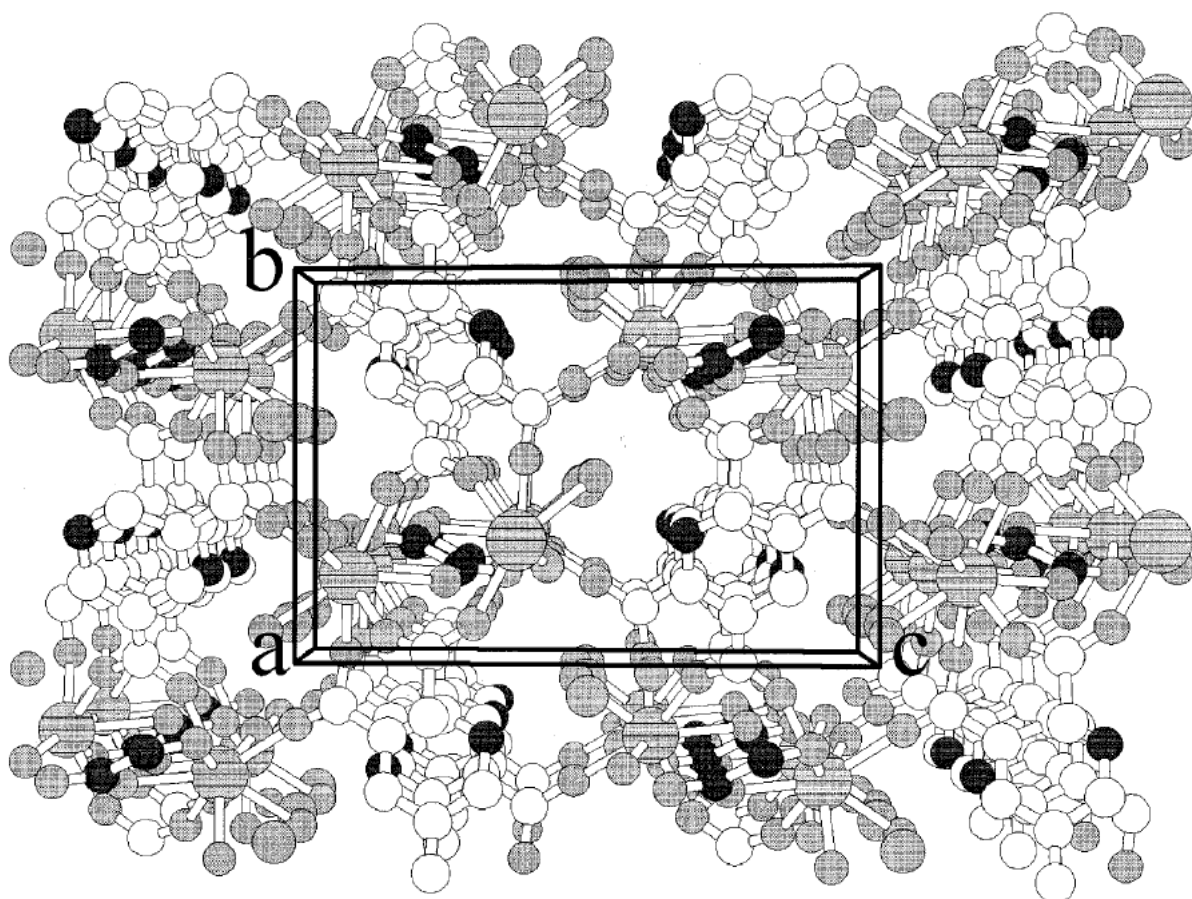


Figura 30 – Representação 3D do composto de fórmula mínima $[\text{Tb}_2(3,5\text{-piridinadicarboxilato})_2(\text{oxalato})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esfera branca = carbono; esfera cinza grande = térbio; esfera cinza pequena = oxigênio; esfera preta = nitrogênio.

Fonte: (MIN; LEE, 2002).

A Figura 31 apresenta os espectros vibracionais na região do IV do composto **TBM5** tal como sintetizado e dos ligantes utilizados na síntese.

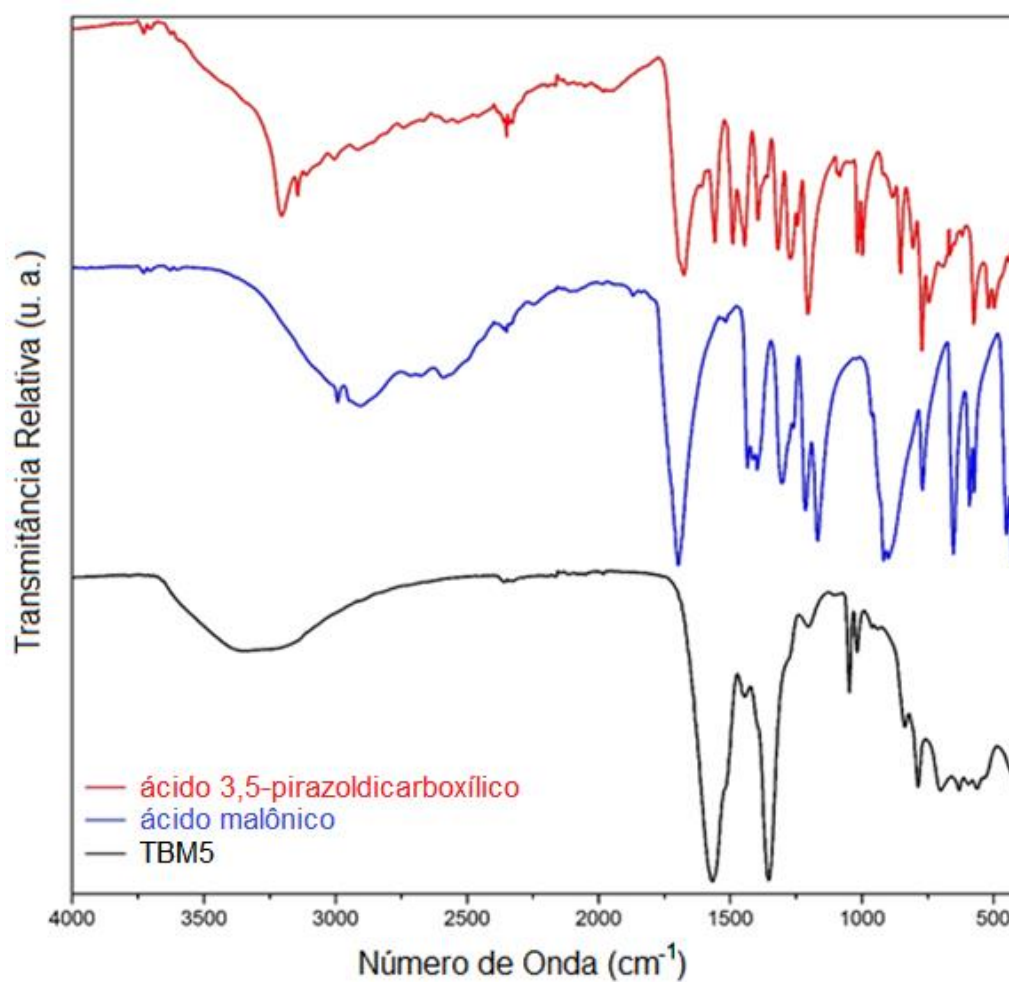


Figura 31 – Espectro vibracional na região do IV do composto **TBM5** e ligantes.

A Tabela 2 mostra as atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais dos ligantes e do composto **TBM5**.

Tabela 2 – Frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições para os dois ligantes e para o composto **TBM5**.

Ácido pirazol-3,5-dicarboxílico	Ácido Malônico	TBM5	Atribuição
-	-	3506-3073 <i>w, br</i>	$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{CH})$
3202 <i>s, br</i>	-	-	$\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{OH})$
3141 <i>m</i>	-	-	$\nu(\text{CH})$
3108 <i>w</i>	-	-	$\nu(\text{CH})$
3003 <i>w</i>	-	-	$\nu(\text{=CH})$
-	2989 <i>m</i>	-	$\nu(\text{OH})$
2916 <i>w</i>	-	-	$\nu(\text{CH})$
-	2948 <i>sh</i> , 2902 <i>m</i>	2908 <i>vw</i>	$\nu(\text{CH})$
-	-	1565 <i>vs, br</i>	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
-	-	1355 <i>vs, br</i>	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
-	1697 <i>vs</i>	-	$\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C-O})$
1689 <i>sh</i> , 1674 <i>vs</i>	-	-	$\nu(\text{C=O})$
1557 <i>s</i>	-	-	$\nu_{\text{s}}(\text{anel})$
1488 <i>s</i>	-	-	$\delta_{\text{ip}}(\text{anel})$
1442 <i>s</i>	-	1444 <i>w</i>	$\nu(\text{anel})$
-	1434 <i>s</i>	-	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{OH})$
1393 <i>m</i>	1394 <i>s</i>	-	$\nu(\text{anel})$, $\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{CO})$, $\delta(\text{CC})$
1314 <i>s</i>	-	-	$\nu(\text{C-O})$
-	1301 <i>s</i>	-	$\delta(\text{OH})$, $\nu(\text{CO}_2)$, $\nu(\text{CC})$
1265 <i>s</i>	-	-	$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$
-	1212 <i>s</i>	-	$\delta_{\text{op}}(\text{CH}_2)$
1206 <i>vs</i>	-	1202 <i>w, br</i>	$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$
-	1166 <i>vs</i>	-	$\delta_{\text{op}}(\text{CH}_2)$
1014 <i>s</i>	-	1017 <i>w</i>	$\delta_{\text{ip}}(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{op}}(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{anel})$
993 <i>s</i>	-	-	$\delta_{\text{ip}}(\text{anel})$
-	916 <i>vs</i>	-	$\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{C-O})$
-	897 <i>vs</i>	-	$\delta_{\text{ip}}(\text{OH})$
853 <i>s</i>	-	836 <i>w</i>	$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$
771 <i>s</i>	771 <i>s</i>	785 <i>m</i>	$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C=O})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C-O})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{C-C})$
746 <i>m</i>	-	-	$\delta_{\text{op}}(\text{OH})$
-	649 <i>vs</i>	630 <i>w</i>	$\delta(\text{CCO})$
-	591 <i>s</i>	596 <i>w, br</i>	$\delta_{\text{ip}}(\text{C=O})$, $\delta(\text{CCO})$
571 <i>m</i>	-	-	$\delta_{\text{op}}(\text{anel})$
-	570 <i>s</i>	563 <i>w, br</i>	$\delta_{\text{ip}}(\text{C=O})$, $\delta(\text{CCO})$
518 <i>w</i>	-	533 <i>vw</i>	$\delta_{\text{op}}(\text{NH})$
496 <i>w</i>	-	-	$\delta(\text{OCO})$
-	448 <i>vs</i>	-	$\delta_{\text{ip}}(\text{CCO})$
-	427 <i>vs</i>	-	$\delta_{\text{ip}}(\text{CCO})$

Legenda: ν : estiramento; ν_{s} : estiramento simétrico; ν_{as} : estiramento assimétrico; δ_{op} : deformação fora do plano; δ_{ip} : deformação no plano.

O espectro vibracional do composto apresenta uma banda de alta intensidade e muito larga na região entre 3506 e 3073 cm^{-1} que pode ser atribuída a uma combinação dos modos vibracionais νOH , νNH e νCH . Há também o aparecimento de bandas intensas em 1565 e 1354 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}$, respectivamente. Além disso, o deslocamento da banda δCCO do ácido malônico (BOUGEARD; DE VILLEPIN; NOVAK, 1988) de 649 para 630 cm^{-1} (no composto)

assim como o da banda δNH do ácido pirazol-3,5-dicarboxílico (KOSTOVA, I.; PEICA, N.; KIEFER, 2007) em 518 cm^{-1} para 533 cm^{-1} sugerem a formação de um composto misto, com a presença de ambos os ligantes na esfera de coordenação.

A amostra **TBM5** foi submetida a uma medida de fisissorção de nitrogênio à 77 K para avaliação textural do material. As isotermas de adsorção/dessorção obtidas estão ilustradas na Figura 32.

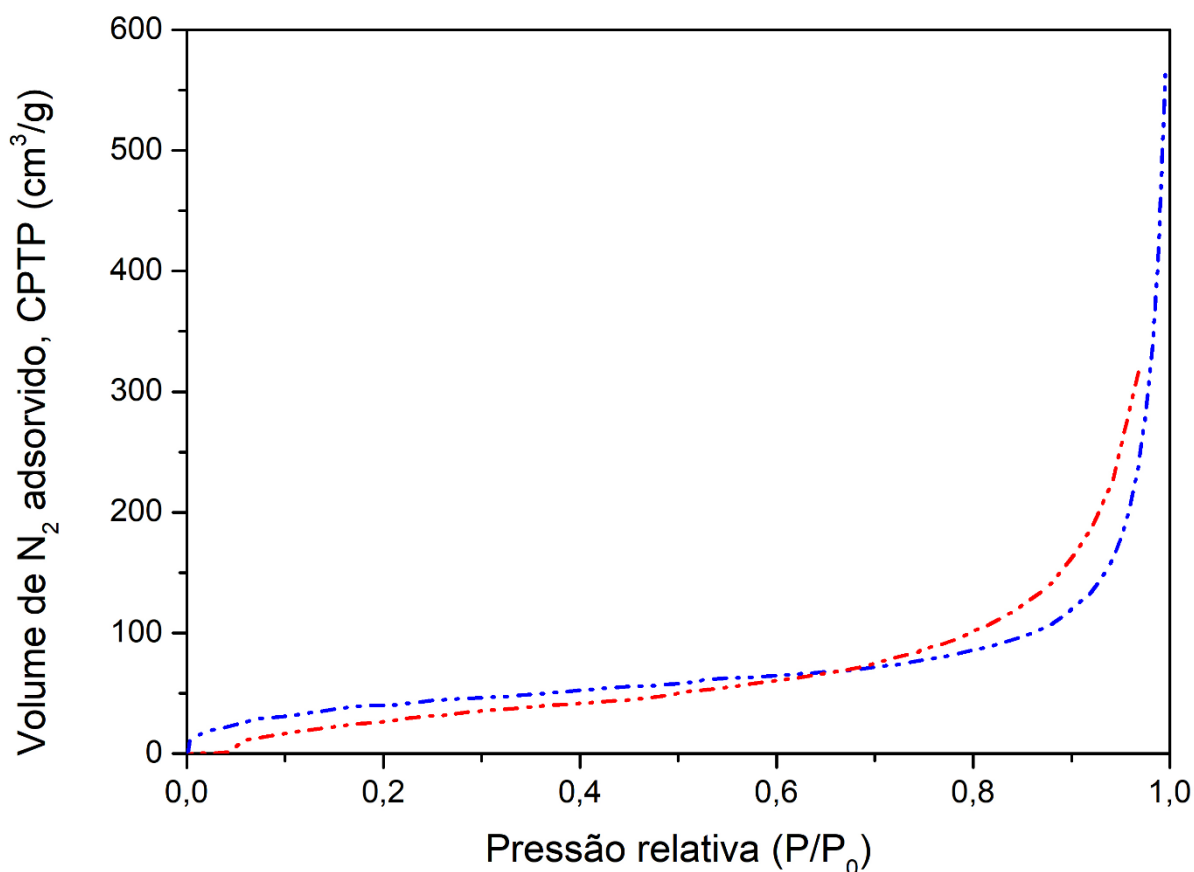


Figura 32 – Isotermas de adsorção (azul) e dessorção (vermelho) de nitrogênio para a amostra **TBM5**.

Como ilustrado na Figura 32, observou-se uma isoterma com comportamento de adsorção de multicamadas. As áreas específicas de BET e Langmuir do composto **TBM5** são $15,92$ e $24,89\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, respectivamente. Esse mesmo comportamento foi observado em alguns trabalhos da literatura envolvendo polímeros de coordenação porosos (DYBTSEV et al., 2004; LEE; CHO; OH, 2010; OK et al., 2008). Os autores são unânimes em afirmar que a baixa adsorção de N_2 por esse tipo de material pode ser atribuída às fortes interações de quadrupolo entre as moléculas do gás e os

gradientes de campo eletrostático ao redor da superfície, assim bloqueando a janela (o acesso ao) do poro. No entanto, como atesta a análise da Figura 33, quando os autores realizaram medidas de adsorção de CO₂ para o composto **CPP-9** (fórmula mínima {In[2,6-bis((4-carboxianilino)carbonil)piridina](OH)(H₂O)}_n), foi observada uma maior adsorção de gás, muito provavelmente pelo fato de que a energia térmica relativamente mais alta nesse caso (195 K) foi suficiente para superar a interação de quadrupolo.

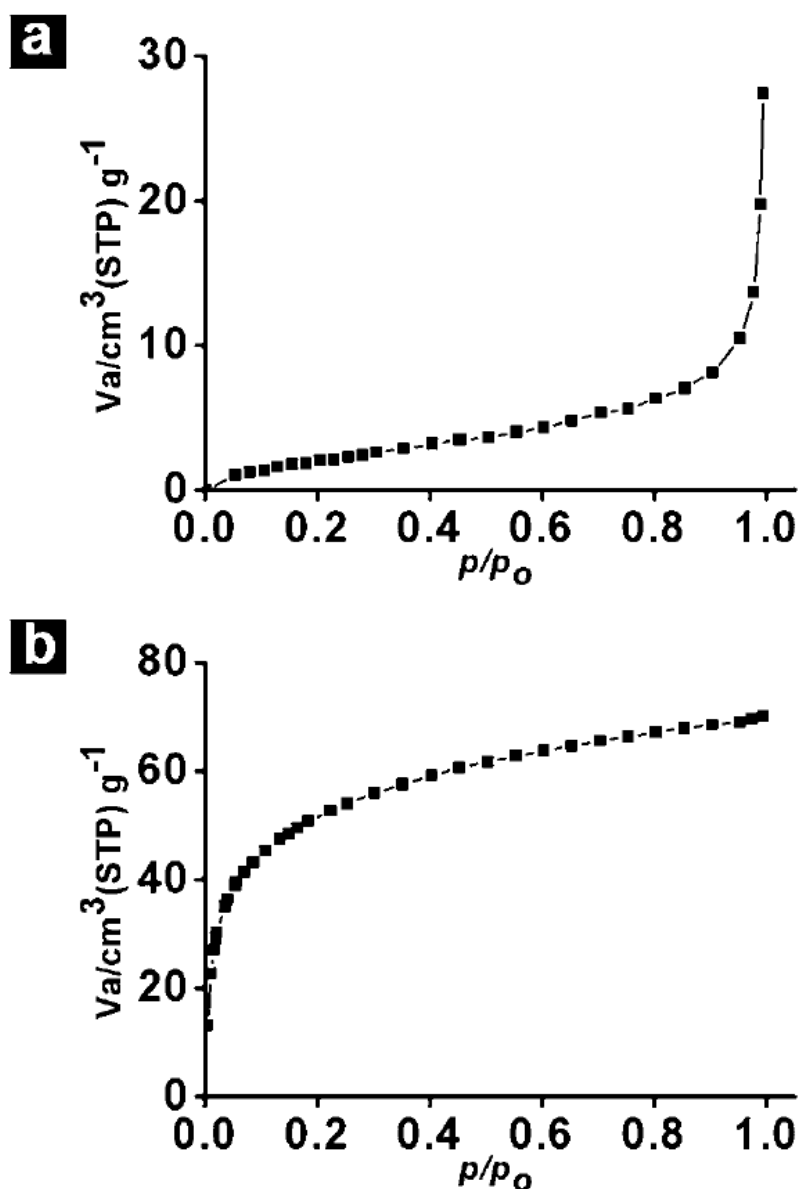


Figura 33 – (a) Isotherma de adsorção de N₂ para o composto **CPP-9**; (b) Isotherma de adsorção de CO₂ para o composto **CPP-9**.

Fonte: (LEE; CHO; OH, 2010)

A picnometria de hélio foi realizada e revelou um valor de densidade igual a 2,4653 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, condizente com uma amostra contendo um metal de alta massa molar

como o térbio. Além disso, são valores que se encontram na mesma ordem de grandeza de algumas LnMOFs descritas na literatura (HÖLLER et al., 2012).

3.2.1.1 Investigação das propriedades luminescentes do material

Os estudos de aplicação do composto como um sensor luminescente envolveram o uso do fenômeno conhecido como efeito antena (ROCHA et al., 2011). Este fenômeno ocorre devido à absorção da radiação de excitação pela parte orgânica da estrutura (ligante orgânico) e posterior transferência desta energia para os níveis $4f$ do íon Tb^{3+} , populando então os níveis eletrônicos do íon lantanídeo, que por sua vez decaem para o estado fundamental, emitindo fótons de luz visível.

A alta intensidade de emissão do composto **TBM5** pode ser observada, inclusive a olho nu, ao se excitar a amostra com radiação ultravioleta ($\lambda_{excitação} = 280$ nm), produzindo uma emissão de cor verde intensa. Tal intensidade se deve a alta probabilidade da ocorrência de transições eletrônicas, e pode ser explicada pela eficiência de transferência de energia dos ligantes para o centro metálico devido a: (i) o estado excitado do ligante estar acima do nível emissor do lantanídeo; (ii) a existência de uma distância adequada entre os íons térbio na estrutura para impedir fenômenos de relaxação cruzada; (iii) a baixa desativação não-radiativa pela presença de água; (iv) a baixa cristalinidade (pode relaxar regras de seleção e assim aumentar a intensidade de luminescência).

A Figura 34 ilustra um diagrama de Jablonski simplificado para o fenômeno de emissão de luz neste composto.

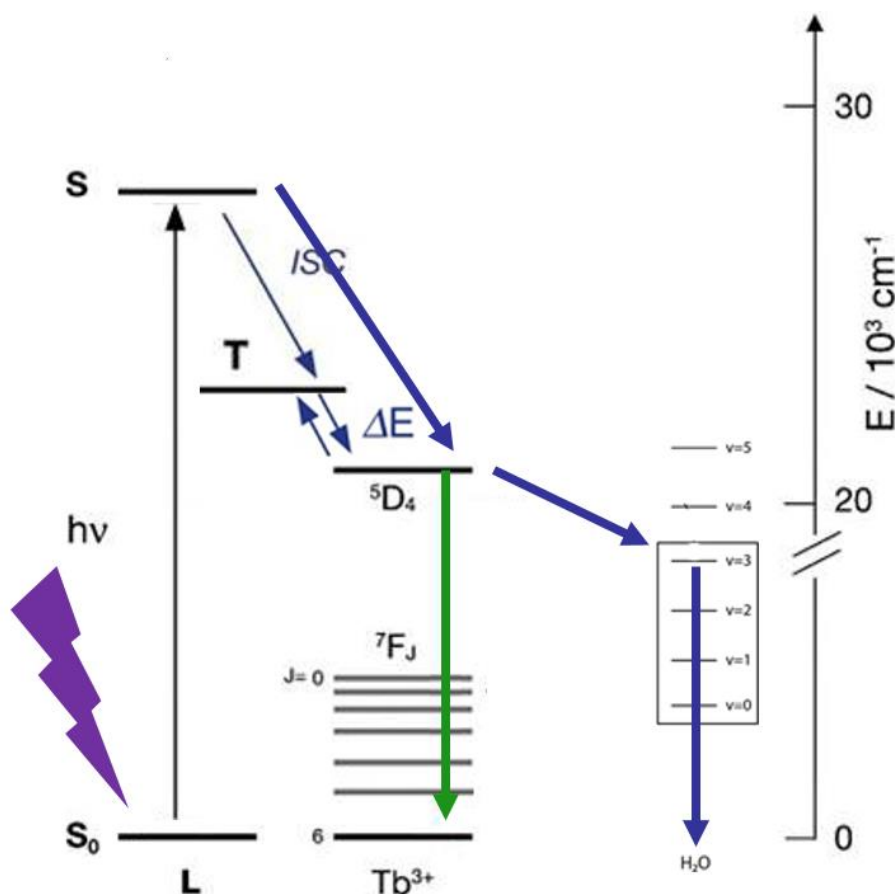


Figura 34 – Diagrama de Jablonski que ilustra o fenômeno do efeito antena ocorrendo no material e o processo de desativação não-radiativa pelos níveis vibracionais da água. S_0 = nível singleto fundamental do ligante (L); S = nível singleto excitado do ligante; T = nível tripleto do ligante; setas azuis = processos não-radiativos; seta verde = processo radiativo; ISC = cruzamento intersistema.

Como será visto mais adiante, o composto contendo os mesmos ligantes com o íon európio (III) apresentou intensidade de luminescência muito baixa, sendo possível afirmar que os níveis dos ligantes estão em energias mais adequadas em relação ao íon térbio (III) (e provavelmente mais distantes energeticamente dos níveis do európio (III)). A Figura 35 ilustra este comportamento, indicando a posição dos níveis de energia do Tb^{3+} em relação ao Eu^{3+} .

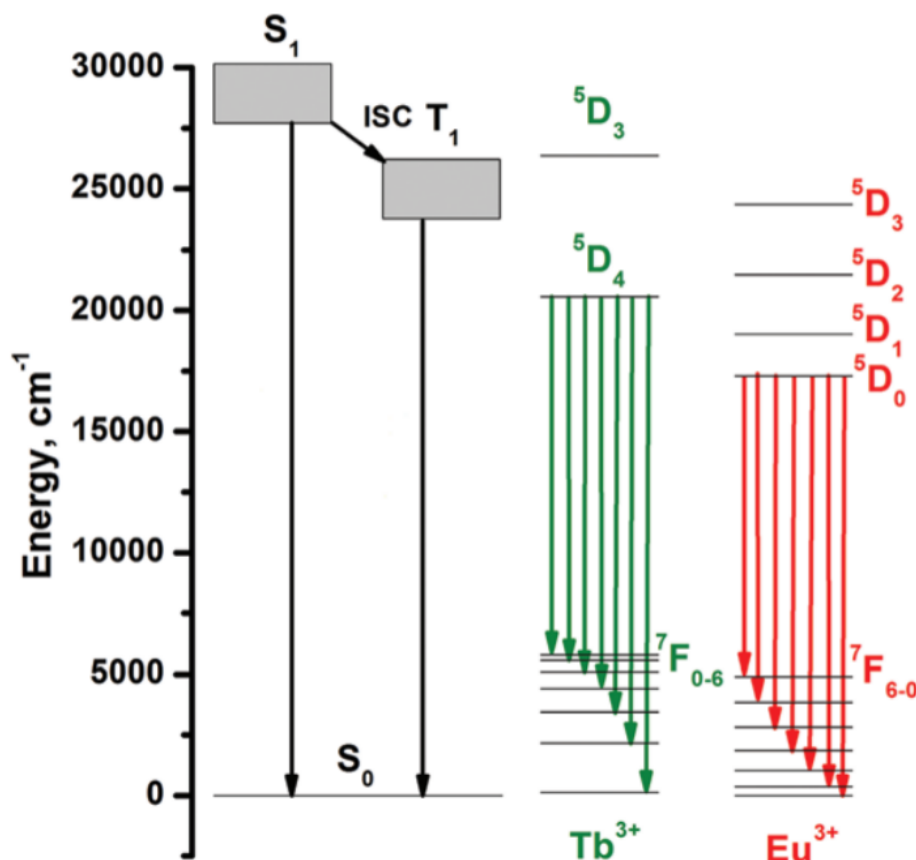


Figura 35 – Diagrama de Jablonski, onde é possível comparar a provável posição dos níveis de energia do ligante com os níveis do Tb^{3+} e do Eu^{3+} . Legenda: S_0 = nível singlete fundamental do ligante (L); S_1 = nível singlete excitado do ligante; T_1 = nível tripleto do ligante; setas pretas = processos não-radiativos; setas coloridas = processos radiativos; ISC: cruzamento intersistema.

Fonte: Adaptada de (SHUVAEV et al., 2014).

Para estudar o comportamento fotofísico do material, foi obtido um espectro de excitação para confirmar o efeito antena e para verificar o comprimento de onda de maior intensidade de emissão. O espectro está ilustrado na Figura 36.

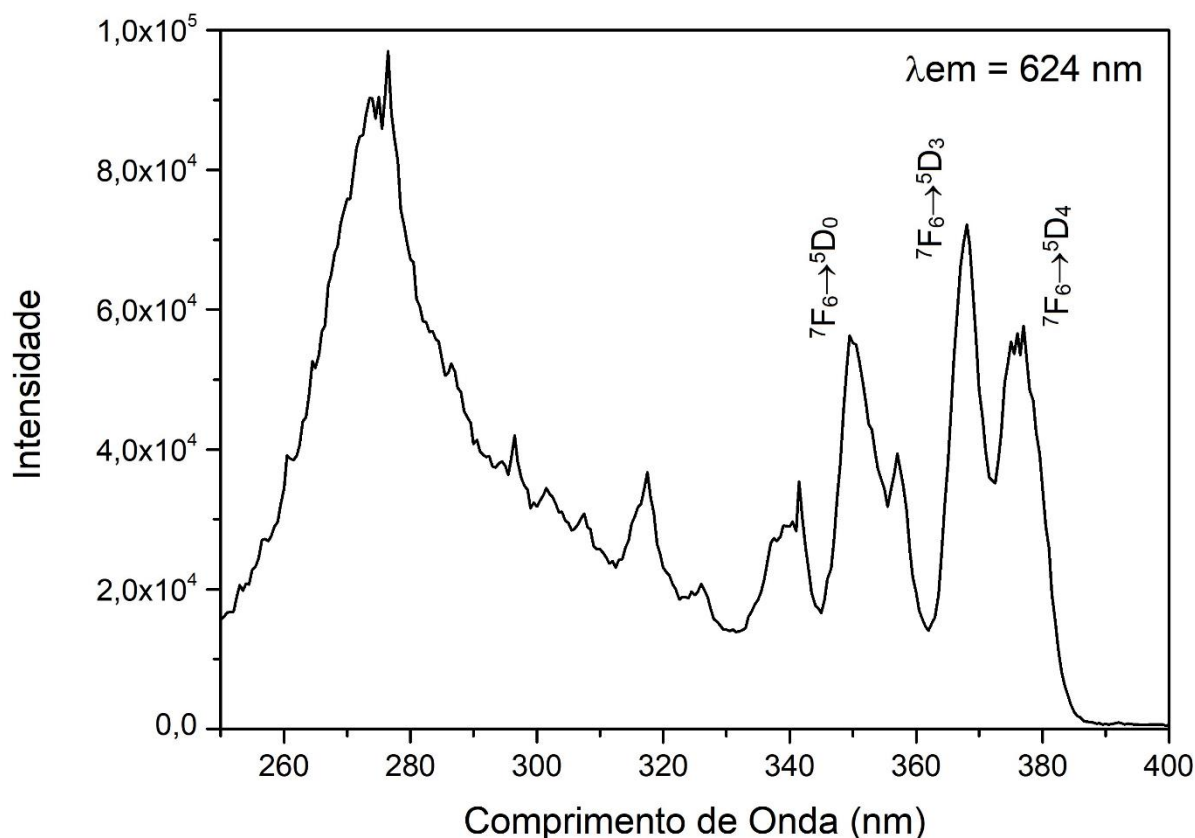


Figura 36 – Espectro de excitação do composto **TBM5** ($\lambda_{\text{emissão}} = 624 \text{ nm}$).

Como ilustrado na figura, observa-se uma banda larga e intensa na região compreendida entre 250-320 nm com máximo em 280 nm (comprimento de onda utilizado para obter os espectros de emissão), que pode ser atribuída às transições intraligante (HEINE; MÜLLER-BUSCHBAUM, 2013). A alta intensidade dessa banda em relação às demais bandas de transições do térbio indica uma boa eficiência de transferência de energia do ligante para o metal (efeito antena). A partir de 335 nm, observam-se as bandas atribuídas às transições intraconfiguracionais dos íons térbio, cujas atribuições foram feitas na própria figura (COTTON, 1999).

As Figura 37 e 38 apresentam espectros de emissão para o composto **TBM5**, com excitação realizada em 280 nm (comprimento de onda de absorção máxima do ligante) e 375 nm (comprimento de onda da transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$), com as respectivas atribuições.

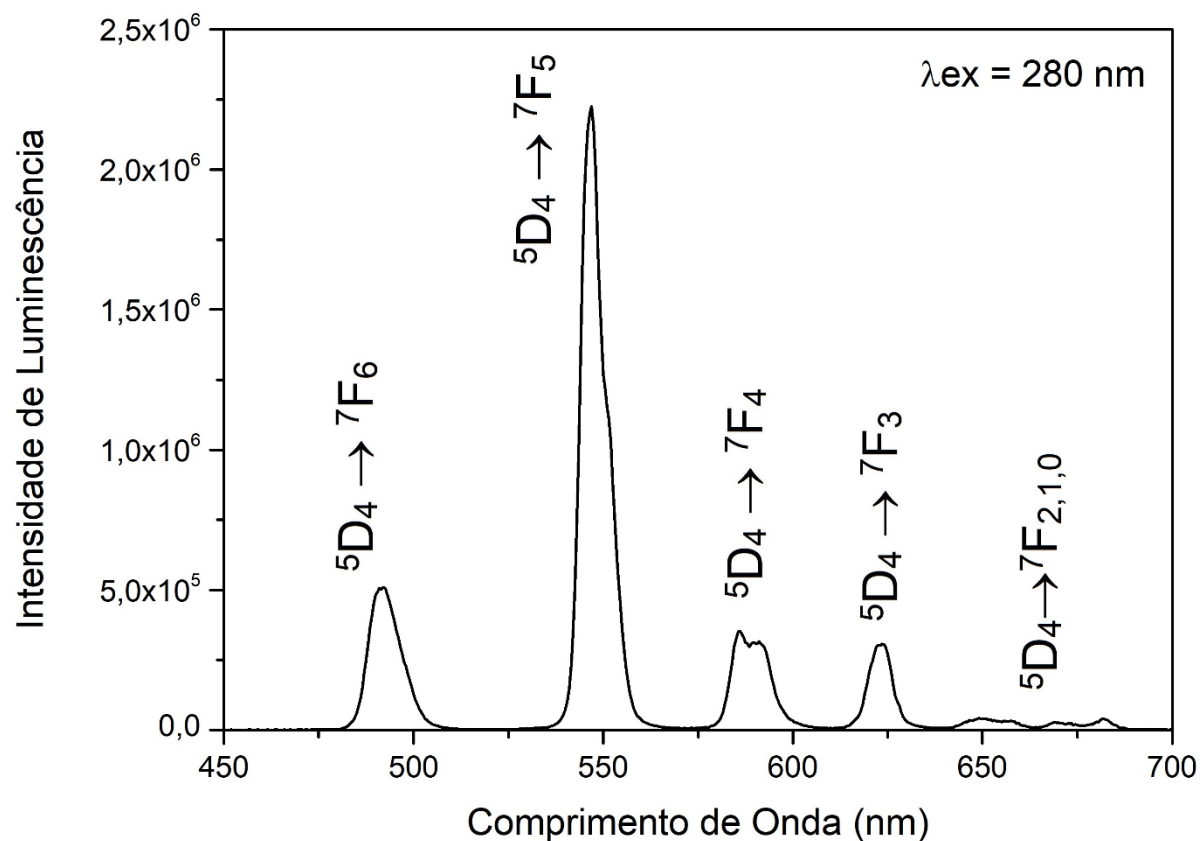


Figura 37 – Espectro de emissão do composto TBM5 ($\lambda_{excitação} = 280$ nm).

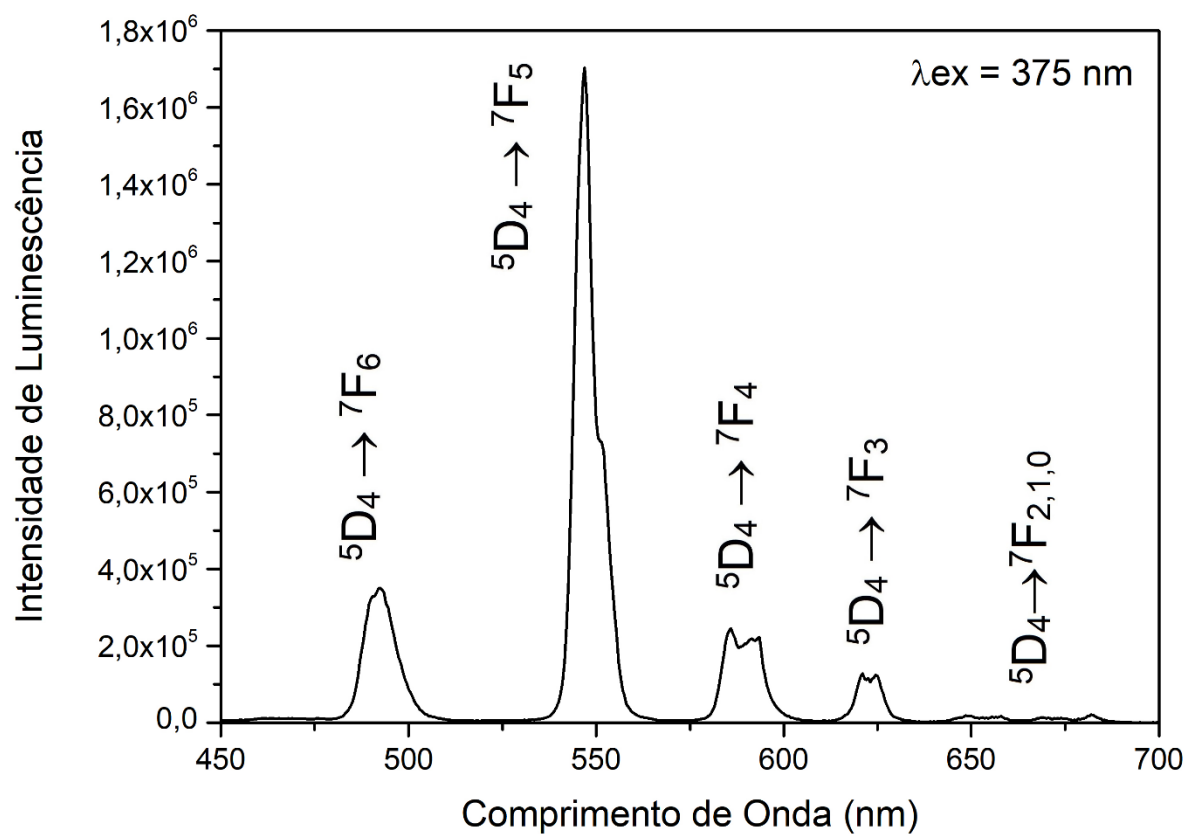


Figura 38 – Espectro de emissão do composto TBM5 ($\lambda_{excitação} = 375$ nm).

É possível observar os máximos de emissão do íon térbio (III) em 491, 546, 587 e 624 nm, atribuídas às transições $f-f$ $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente. As bandas alargadas são características de compostos poliméricos e/ou de baixa cristalinidade, como é esperado para o composto **TBM5**. O composto apresentou intensidade de emissão mais alta quando excitado em 280 nm, indicando que os ligantes oferecem um eficiente efeito-antena para o íon Tb^{3+} . A dificuldade de se retirar informações estruturais relevantes de um espectro de luminescência de térbio (III) deve-se ao fato das transições partirem do nível 5D_4 . Este nível pode se desdobrar em 9 ($2J+1$) outros níveis por efeito de campo cristalino, como ilustrado na Figura 39.

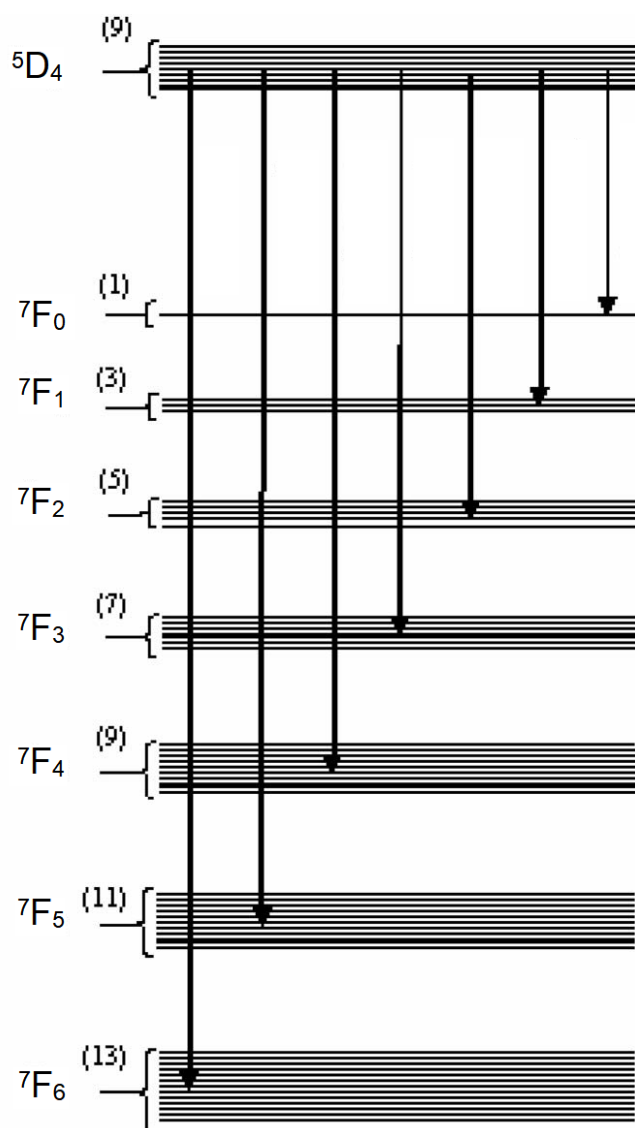


Figura 39 – Níveis de energia do íon térbio (III) desdobrados por efeito de campo cristalino ($2J+1$). Possíveis transições são indicadas pelas setas.

Fonte: Adaptada de (NAZAROV et al., 2009).

Portanto, há diversas possibilidades de transição devido ao desdobramento de campo cristalino, sendo impossível atribuir os níveis $2J+1$ que efetivamente participam das transições sem um espectro de luminescência de maior resolução e/ou cálculos de energia (DAVIS, 1960).

O tempo de vida do estado emissor 5D_4 para a amostra **TBM5** foi obtido a partir da curva de decaimento apresentada na Figura 40, que apresentou ajuste com $R^2 = 0,9981$ para um decaimento exponencial de primeira ordem.

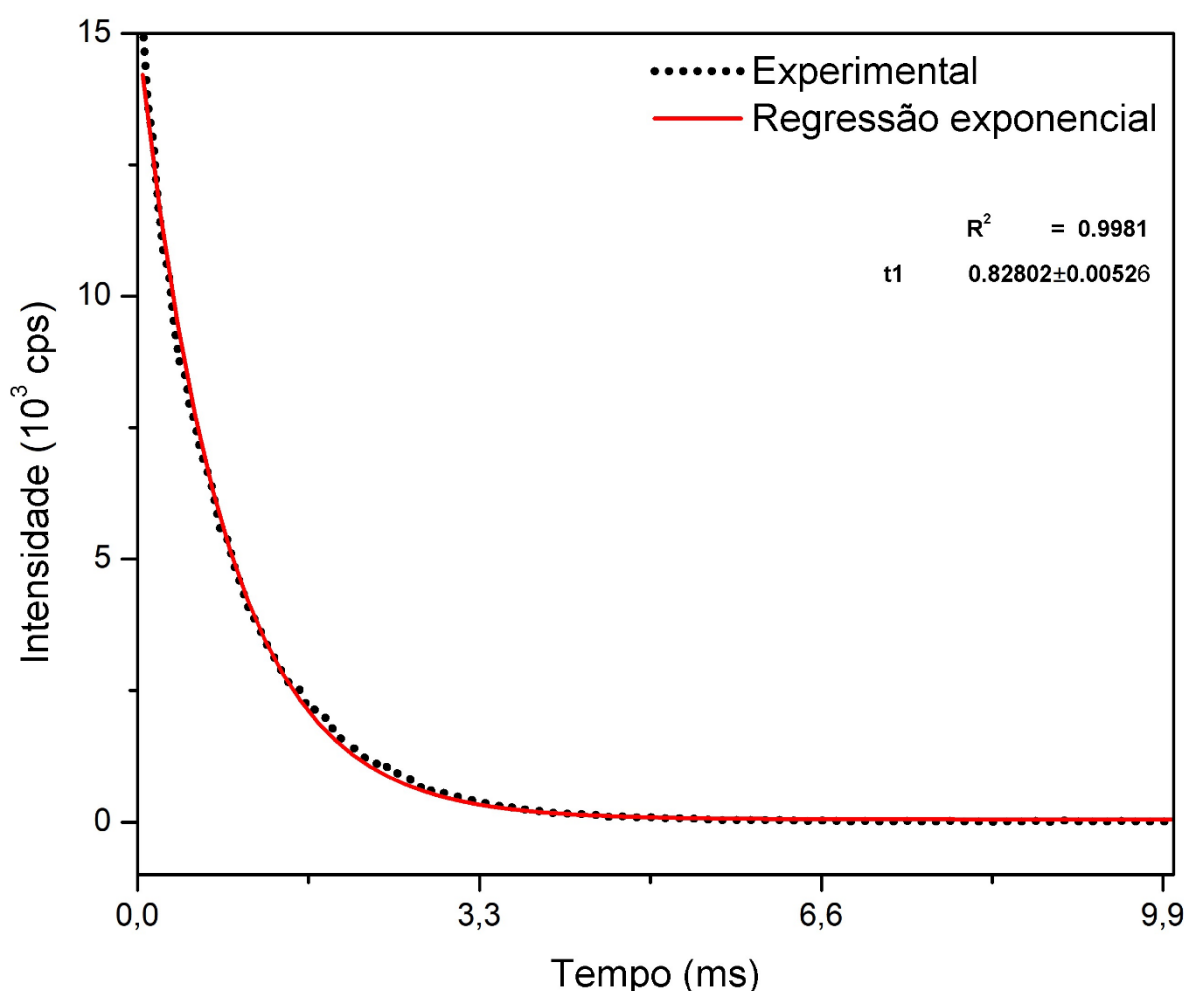


Figura 40 – Curva de decaimento do estado emissor 5D_4 para o composto **TBM5** com $\lambda_{ex} = 280$ nm e $\lambda_{em} = 624$ nm.

A partir da regressão exponencial, obteve-se um tempo de vida de aproximadamente 0,83 ms. Observa-se um comportamento de monoexponencial indicando que os íons Tb^{3+} possuem apenas um tipo de simetria na estrutura.

3.2.1.2 Sensoriamento de CO₂

Os estudos de aplicação como sensor de CO₂ basearam-se no aproveitamento da intensa emissão da MOF, antes e após exposição do material ativado à uma atmosfera de CO₂. Os resultados iniciais desses experimentos estão mostrados na Figura 41.

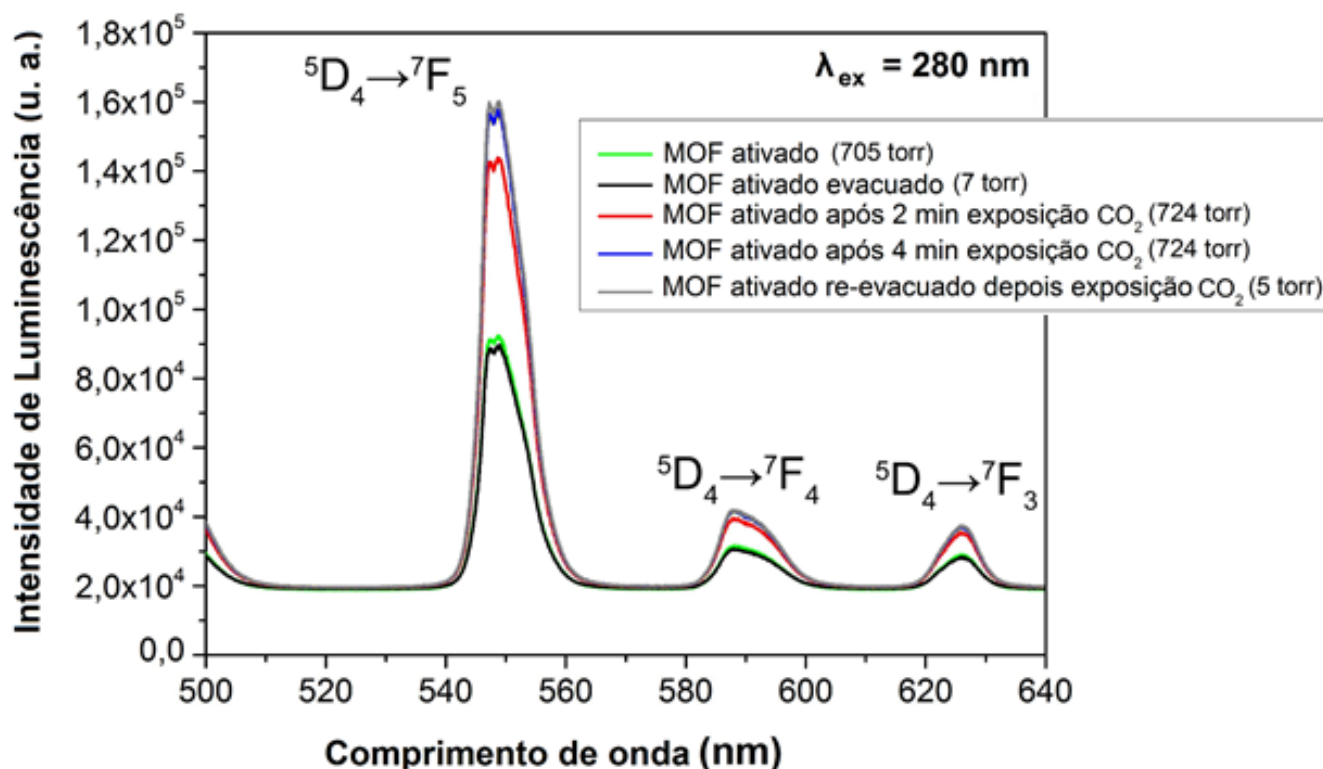


Figura 41 – Espectros de emissão do composto **TBM5** com excitação fixada em 280 nm, antes e após exposição a uma atmosfera de gás carbônico.

É possível observar um aumento na intensidade de luminescência após exposição ao CO₂, embora esta seja uma medida apenas qualitativa, isto é, não foi possível determinar uma relação entre a pressão do gás e a intensidade de emissão ao longo do tempo (ver medidas cinéticas a seguir). Também é possível observar que a luminescência não foi alterada após re-evacuação, indicando que o gás não deixa os poros do material com facilidade.

Foram obtidos novos espectros vibracionais na região do infravermelho para estudar essa interação entre o gás e a MOF. Os espectros estão representados na Figura 42.

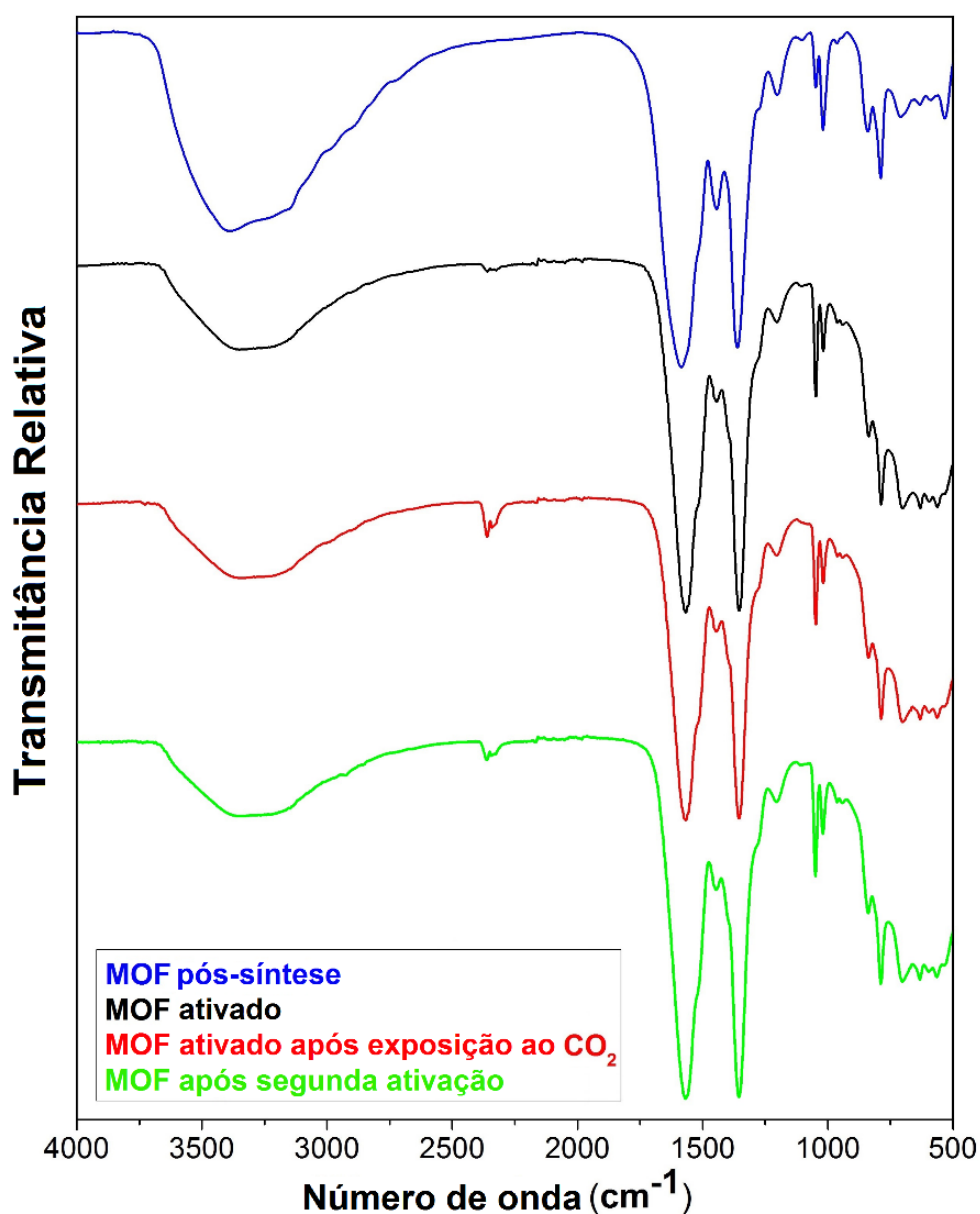


Figura 42 – Espectros vibracionais na região do IV do composto **TBM5** antes e após exposição ao gás carbônico.

Como pode ser visto na Figura 42, o espectro no IV da amostra exposta ao gás (linha vermelha) exibe duas bandas características de CO_2 em 2341 e 2360 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico ν_3 do CO_2 no estado adsorvido e em fase gasosa, respectivamente (KAZANSKY et al., 1999). No espectro registrado na cor verde na Figura 42, é possível observar também que mesmo quando o material foi submetido a um novo processo de ativação ($150\text{ }^\circ\text{C}$, vácuo, 24h), as bandas correspondentes ao dióxido de carbono ainda estão presentes (embora menos intensas), sugerindo uma forte interação entre o hóspede e a MOF.

Visando o aprimoramento das medidas de sensoriamento de dióxido de carbono, surgiu a hipótese de que diversos outros fatores poderiam estar interferindo na intensidade de luminescência coletada, sendo a oscilação de potência da lâmpada de excitação (inicialmente fixada em 17 W) o principal deles. Sendo assim, o sistema de coleta dos dados foi reformulado, utilizando outro espectrofotômetro (espectrógrafo *SHAMROCK 163*, *Andor Tech.*, com detector tipo câmera CCD *iDus DV401A-BV*, *Andor Tech.*) para coletar espectros da lâmpada ao mesmo tempo em que se registrava espectros de emissão e medidas de pressão do criostato. Desta forma, registraram-se 900 espectros de emissão da amostra e da lâmpada durante 1 h em três experimentos, com o sistema em pressão ambiente, sob vácuo de $3,2 \times 10^3$ Pa e durante a pressurização com CO_2 até $1,1 \times 10^5$ Pa.

Com o auxílio do prof. Dr. Marco Aurélio Cebim, os dados foram tratados e corrigidos utilizando um espectro coletado de uma lâmpada incandescente (corpo negro) comparado a um espectro teórico obtido a partir da Lei de Wien. O deslocamento observado do espectro coletado em relação ao teórico serviu como fator de correção para os demais dados. Sendo assim, gráficos de tempo versus a área integrada (intensidades relativas) dos espectros de emissão da amostra e da lâmpada foram plotados. De fato, a lâmpada apresentou variação de intensidade em relação ao tempo quando medida nas três diferentes condições, como pode ser visto na Figura 43.

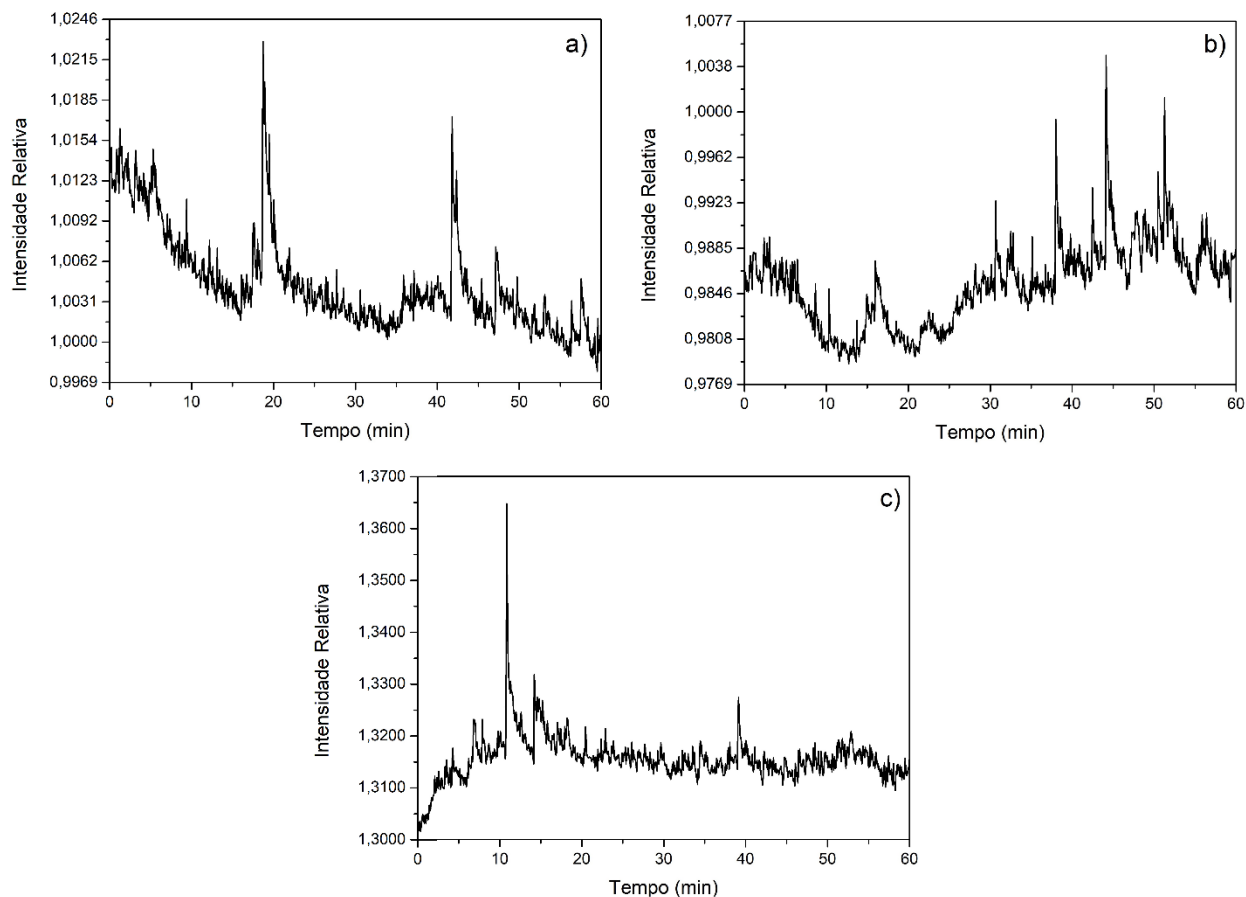


Figura 43 – Variações da intensidade da lâmpada de excitação no decorrer dos diferentes experimentos, com a amostra: a) na condição de pressurização com gás carbônico até $1,1 \times 10^5$ Pa; b) exposta ao ar em pressão ambiente de $9,4 \times 10^4$ Pa; c) sob vácuo de $3,2 \times 10^3$ Pa. Cabe destacar que a lâmpada se encontra fora do sistema de pressurização.

Esta variação de intensidade ocorreu provavelmente devido a oscilações de energia da rede elétrica no momento da aquisição dos dados. Os gráficos plotados para os dados obtidos para a amostra nos três experimentos estão ilustrados na Figura 44.

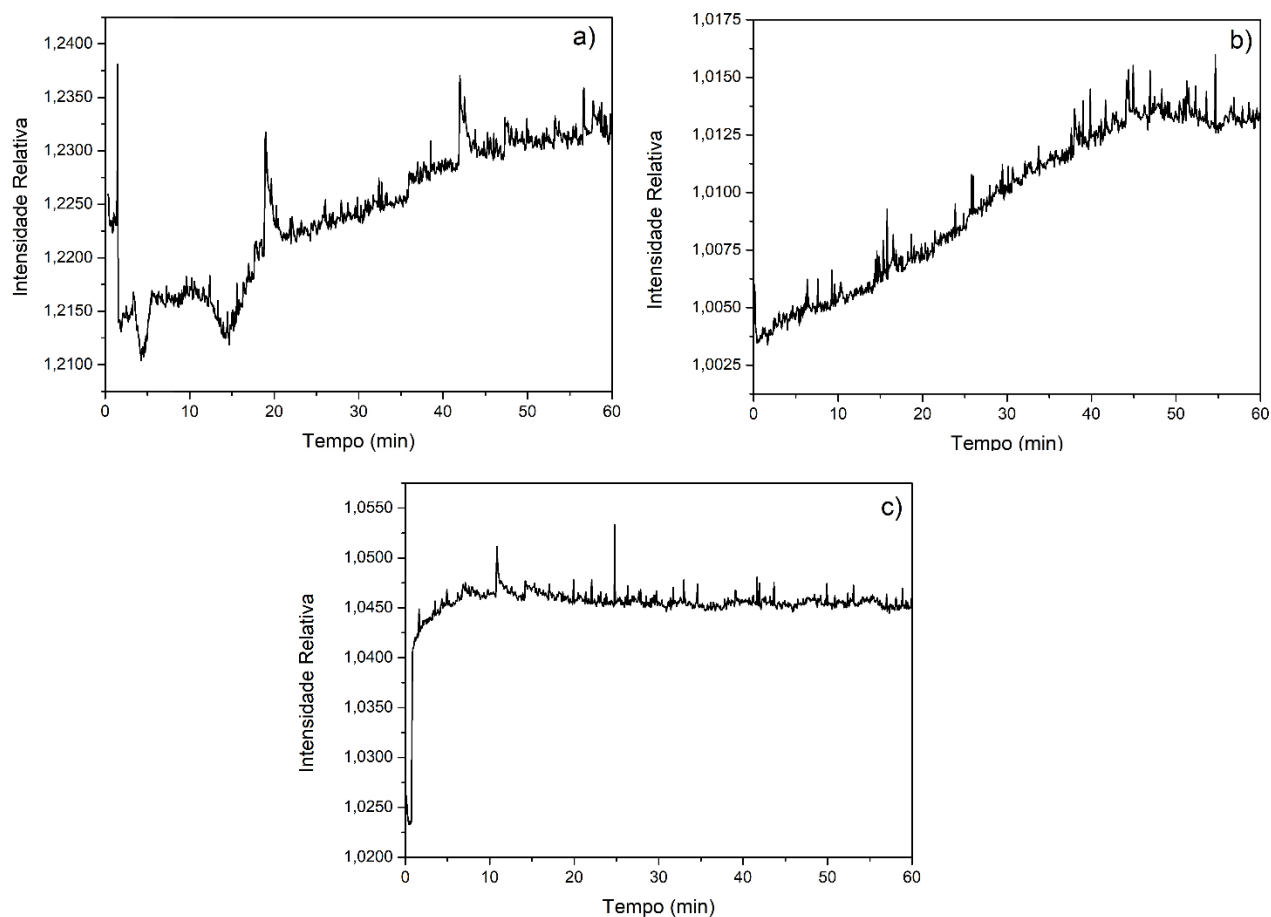


Figura 44 – Variações da intensidade de emissão da amostra **TBM5** no decorrer dos experimentos, com a amostra: a) na condição de pressurização com gás carbônico até $1,1 \times 10^5$ Pa; b) exposta ao ar em pressão ambiente de $9,4 \times 10^4$ Pa; c) sob vácuo de $3,2 \times 10^3$ Pa.

É possível observar que a intensidade de emissão da amostra também sofre variação com o tempo, sendo possível observar que para os dois primeiros experimentos (amostra com pressurização de CO_2 e exposta ao ar) houve um padrão de aumento na intensidade de luminescência ao longo do experimento. Para garantir que a lâmpada não fosse o fator que interferiu neste processo, os espectros obtidos da lâmpada (Figura 43) foram subtraídos dos espectros da amostra (Figura 44) em cada experimento. Os resultados estão indicados nas Figuras 45 - 47.

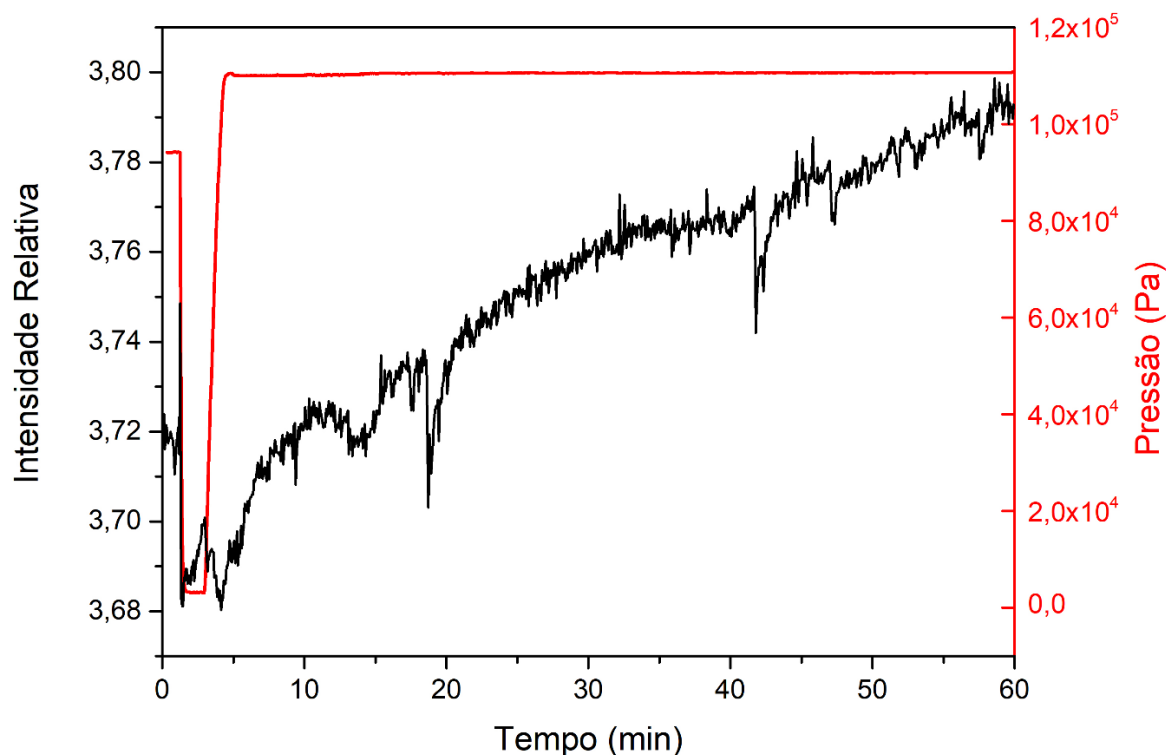


Figura 45 – Integrações das intensidades dos espectros da amostra **TBM5** na condição de pressurização com gás carbônico até $1,1 \times 10^5$ Pa. A variação de pressão ao longo do experimento está indicada na cor vermelha.

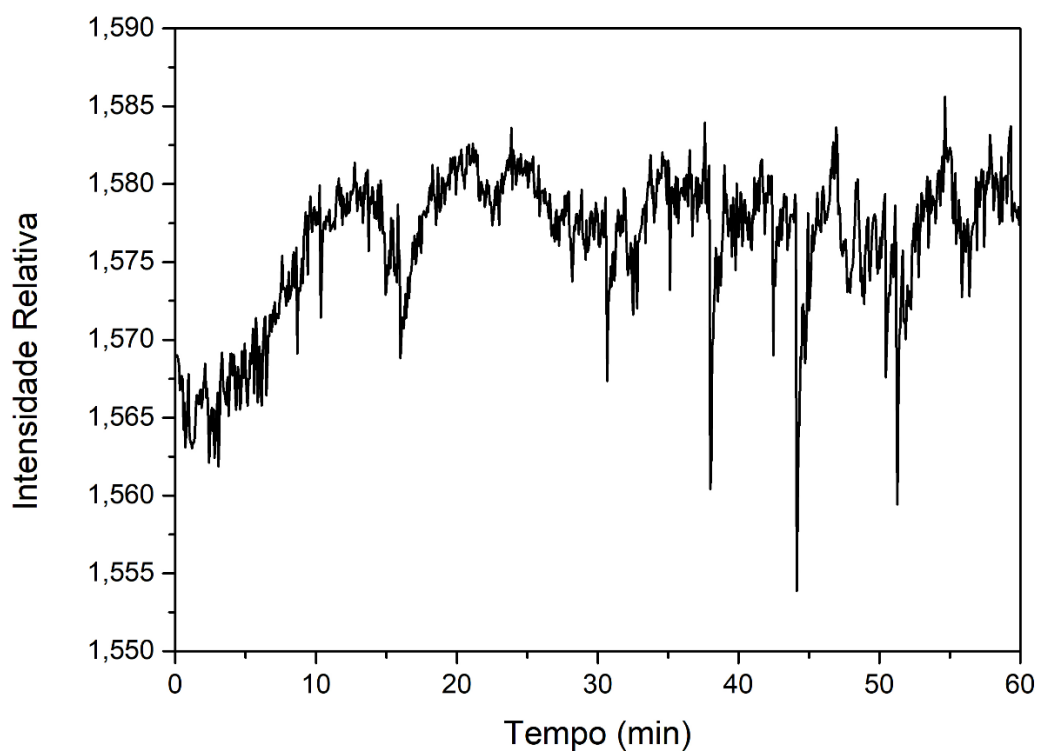


Figura 46 – Integrações das intensidades dos espectros da amostra **TBM5** na condição de exposição ao ar sob pressão ambiente de $9,4 \times 10^4$ Pa.

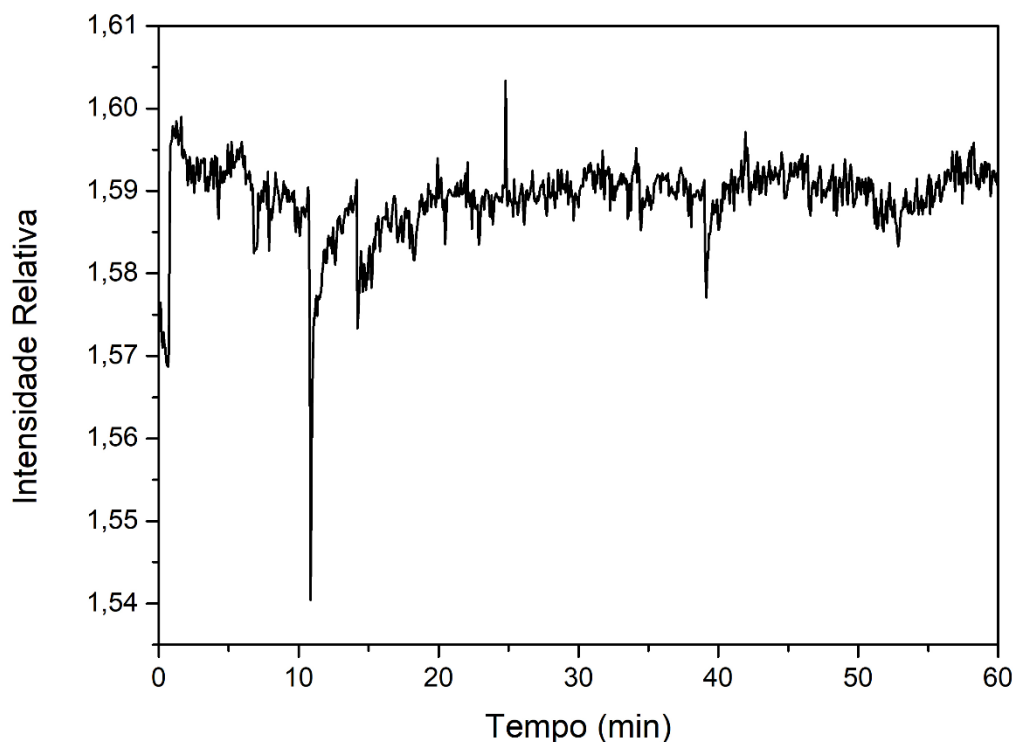


Figura 47 – Integrações das intensidades dos espectros da amostra **TBM5** sob vácuo de $3,2 \times 10^3$ Pa.

Observa-se na Figura 45 uma tendência crescente de intensidade de luminescência conforme se aumenta a pressão de CO_2 (de acordo com uma cinética de adsorção), assim como uma queda na intensidade simultânea ao abaixamento de pressão no momento em que é feito vácuo no criostato. Este resultado, após todas as correções realizadas, indicou que o composto **TBM5** se comporta como um medidor de pressão de CO_2 , principalmente quando comparado aos gráficos de intensidade dos dois outros experimentos. O nível de ruído apresentado pelos resultados é alto devido às correções aplicadas e condições experimentais (oscilações de energia elétrica, vida útil das lâmpadas e detectores), no entanto é possível observar tendências como ilustrado pela Figura 48.

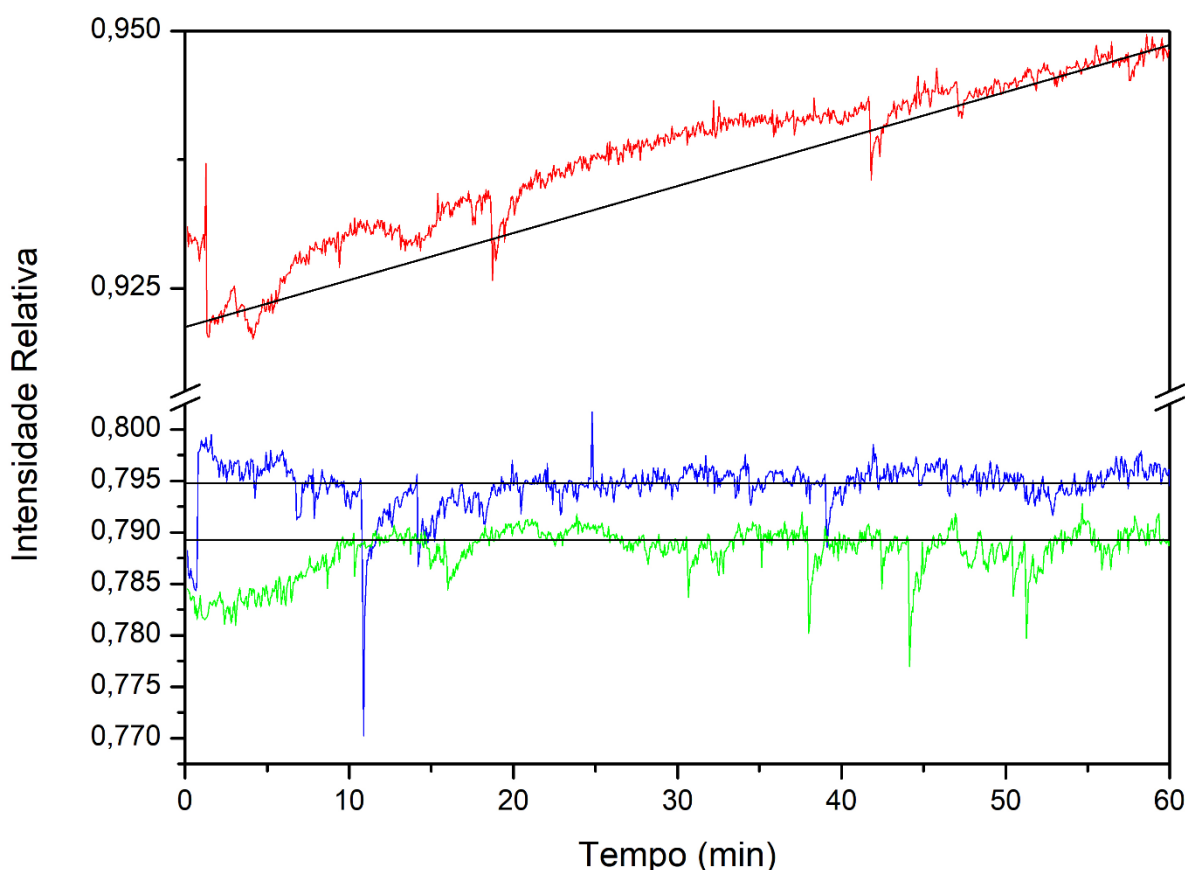


Figura 48 – Tendências de aumento da intensidade de luminescência ao longo do tempo para as três condições experimentais. Vermelho: = condição de pressurização com gás carbônico até $1,1 \times 10^5$ Pa; Verde = exposição ao ar em pressão ambiente de $9,4 \times 10^4$ Pa; Azul = sob vácuo de $3,2 \times 10^3$ Pa.

A tendência de aumento observada para a amostra na pressurização com CO_2 confirma a sua sensibilidade ao gás e às variações de pressão (aumento de aproximadamente 0,026 unidades de intensidade relativa). Nos dois outros experimentos, são observadas linhas de tendência contínuas (variando entre 0,01 unidades de intensidade relativa), indicando que sob pressão ambiente e sob vácuo a intensidade de luminescência pouco se alterou em relação ao tempo.

Acredita-se que o mecanismo pelo qual o CO_2 interage com o material seja através do sítio básico de Lewis, ou seja, átomos de nitrogênio não coordenados do ligante pirazol-3,5-dicarboxilato, já que tanto esse gás quanto os íons lantanídeos são considerados ácidos de Lewis. De fato, há apenas um trabalho teórico na literatura que relata possíveis interações entre CO_2 e terras raras (WANG et al, 2011). Um segundo modo de adsorção possível seria interações do tipo van der Waals entre moléculas de gás e a parede dos poros, destacando que o diâmetro cinético do CO_2 é igual a 3,3 Å.

3.2.1.3 Sensoriamento de íons cobre (II)

O composto **TBM5** também foi testado para sensoriamento de íons Cu^{2+} . Após o processo de imersão da matriz inorgânica em soluções aquosas de sulfato de cobre pentahidratado de diferentes concentrações, as amostras coletadas foram analisadas no espectrofluorímetro convencional sem câmera CCD. Foram obtidos espectros de emissão das amostras imersas em soluções de concentrações $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, além da amostra original sem contato com íons cobre. Após centrifugação, as amostras que tiveram contato com as soluções mudaram de cor, de branco para azul, devido à adsorção de íons Cu^{2+} . A Figura 49 apresenta as fotografias do composto **TBM5** registradas antes e depois da imersão na solução de sulfato de cobre $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

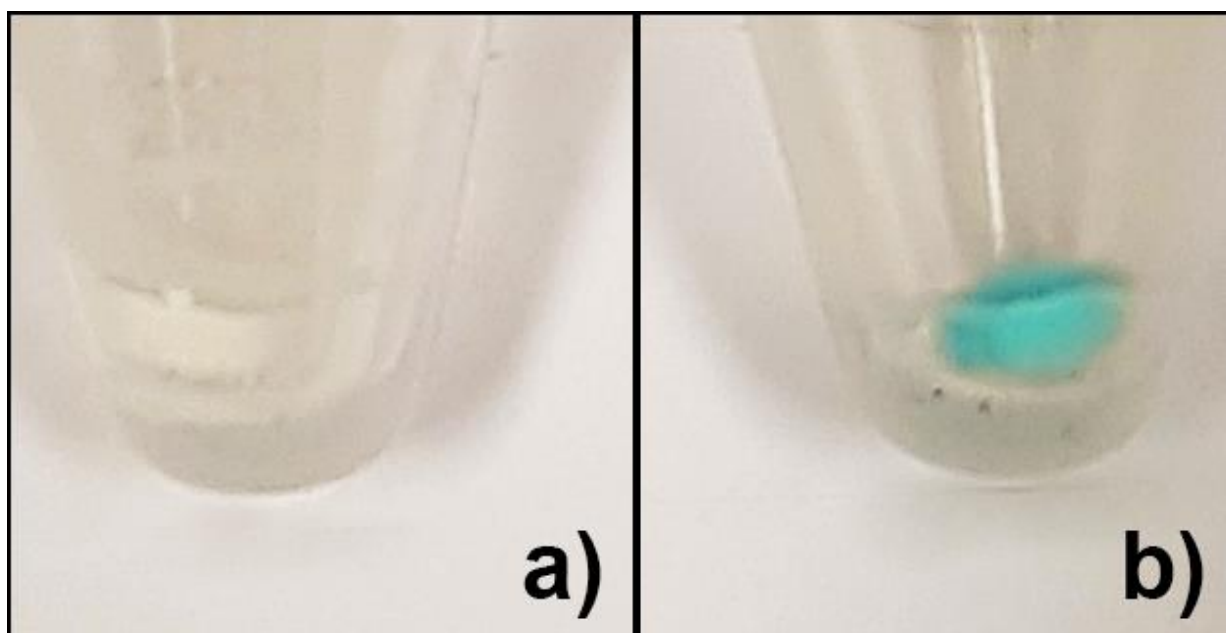


Figura 49 – Aparência da amostra **TBM5** antes (a) e depois (b) da imersão em uma solução de sulfato de cobre (II).

Os espectros de luminescência do composto **TBM5**, antes e após a exposição a diferentes concentrações de cobre estão apresentados na Figura 50.

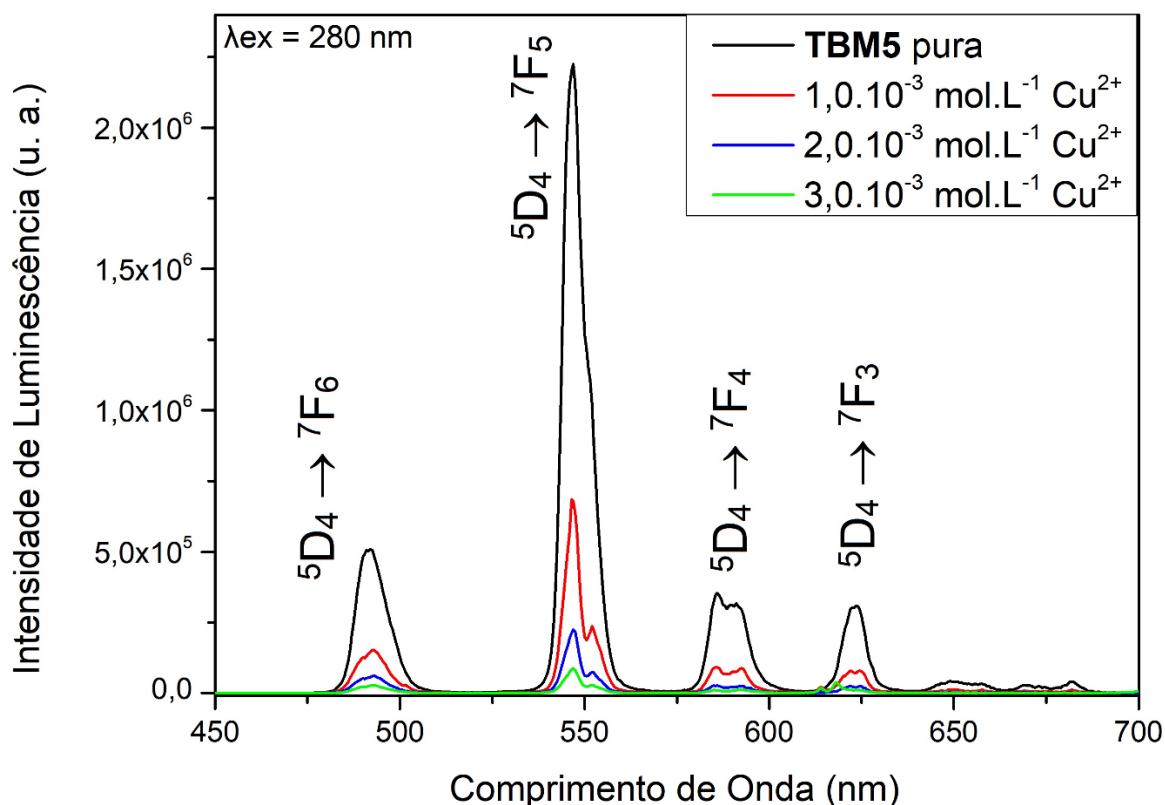


Figura 50 – Espectros de emissão registrados para o composto **TBM5** puro e após imersão em soluções de sulfato de cobre (II) de diferentes concentrações.

Como claramente ilustrado na figura, observa-se uma supressão da luminescência quanto maior a concentração da solução de sulfato de cobre utilizada na imersão da amostra. De acordo com a literatura (CHEN et al., 2009; CHO et al., 2014; HAO et al., 2013), um dos possíveis mecanismos para a supressão de luminescência pelo íon Cu^{2+} é a interação do mesmo, após ser adsorvido, com átomos de nitrogênio ou oxigênio não coordenados da estrutura, reduzindo assim a eficiência do efeito-antena causado pelo ligante ácido pirazol-3,5-dicarboxílico. Os poros da MOF permitem a difusão dos analitos através da estrutura e permitem a interação com os sítios de reconhecimento do material (LI et al., 2017).

3.2.2 Compostos **TBM2** e **TBM2HT**

Os compostos sintetizados com $\text{pH} = 2$ tanto por micro-ondas (**TBM2**) quanto por síntese hidrotérmica (**TBM2HT**) foram caracterizados inicialmente por microscopia eletrônica e óptica. As imagens observadas para os compostos estão apresentadas nas Figuras 51 e 52, respectivamente.

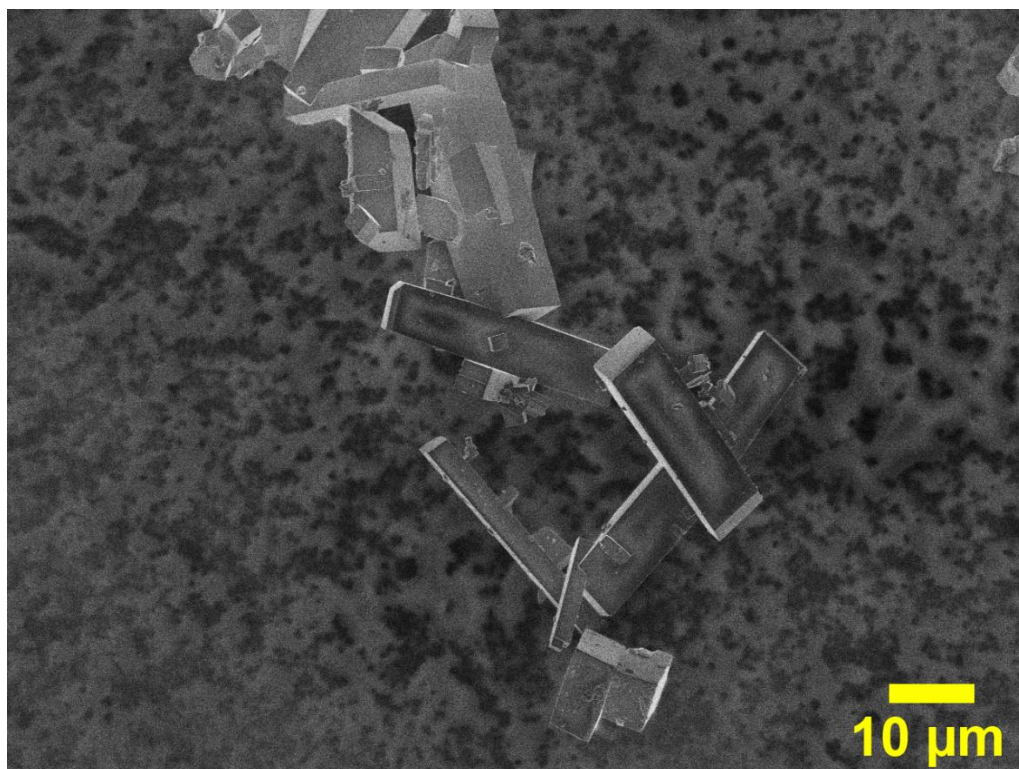


Figura 51 – Imagem MEV do composto **TBM2**.

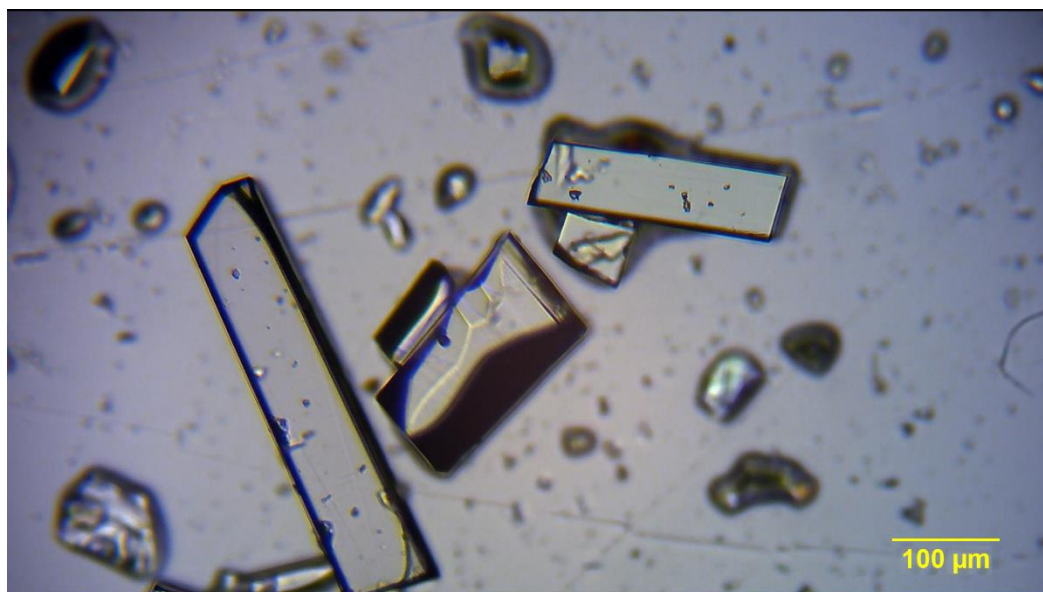


Figura 52 – Fotomicrografia óptica do composto **TBM2HT**.

Quando as reações forem realizadas em meio fortemente ácido, foi observada a formação de monocristais com a morfologia de paralelepípedos, cujos tamanhos variaram de 10-15 μm a 200-400 μm para os compostos obtidos via micro-ondas e hidrotérmica, respectivamente. Todas as técnicas de caracterização realizadas apresentaram resultados equivalentes para os dois compostos, sendo o tamanho do cristal a única diferença.

O espectro vibracional no infravermelho obtido para o composto **TBM2HT** pode ser observado na Figura 53.

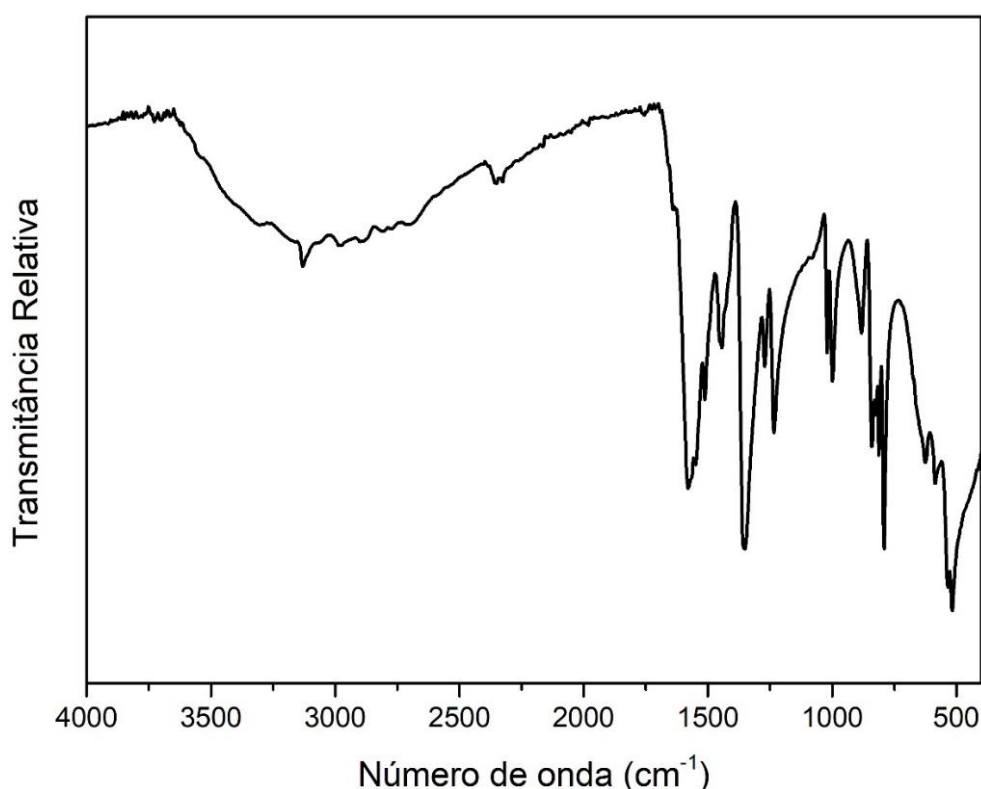


Figura 53 – Espectro vibracional na região do infravermelho do composto **TBM2HT**.

De fato, foram observadas bandas diferentes daquelas encontradas nos espectros FTIR dos compostos **TBM4** e **TBM5**, tais como as bandas em 3130, 1512, 1271, 1234, 997 e 881 cm^{-1} , assim como a ausência das bandas características do íon malonato.

Os espectros de excitação e de emissão do composto **TBM2** (com excitação realizada em 280 nm e 375 nm) estão ilustrados nas Figuras 54-56.

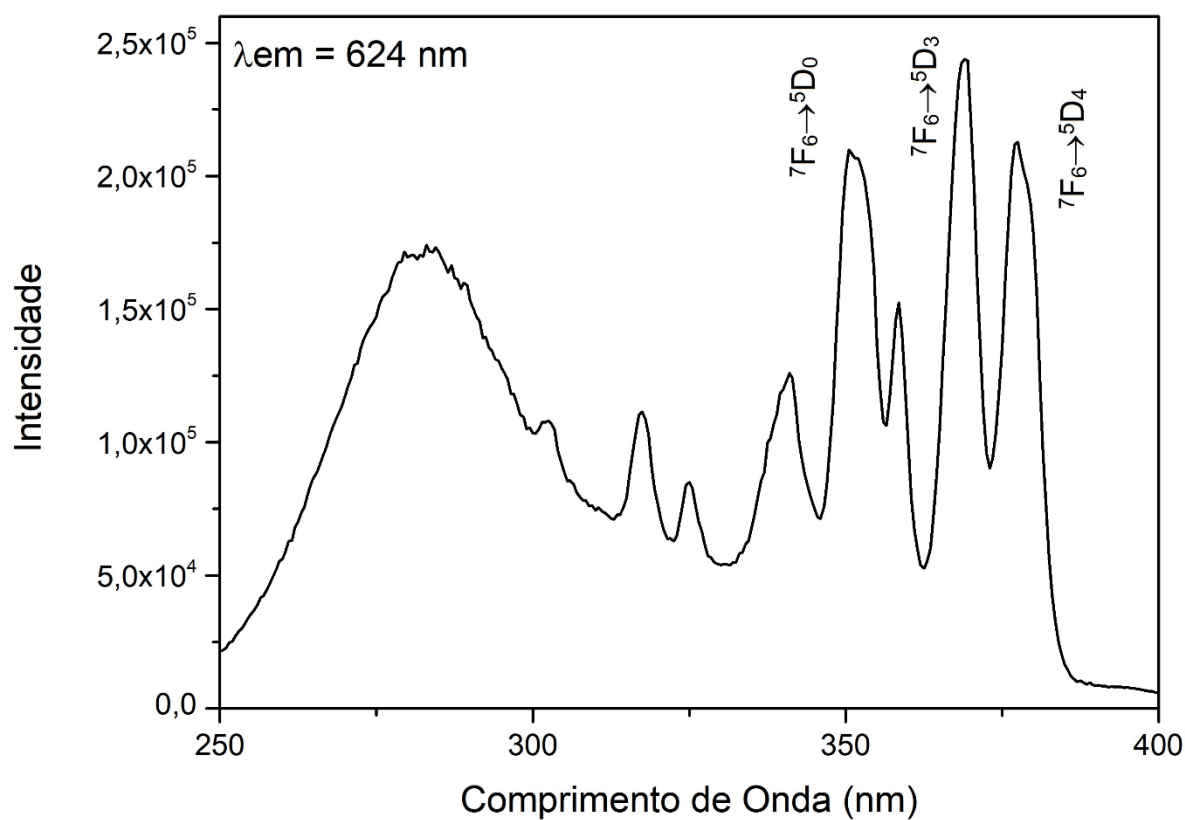


Figura 54 – Espectro de excitação do composto **TBM2HT** ($\lambda_{emissão} = 624 \text{ nm}$).

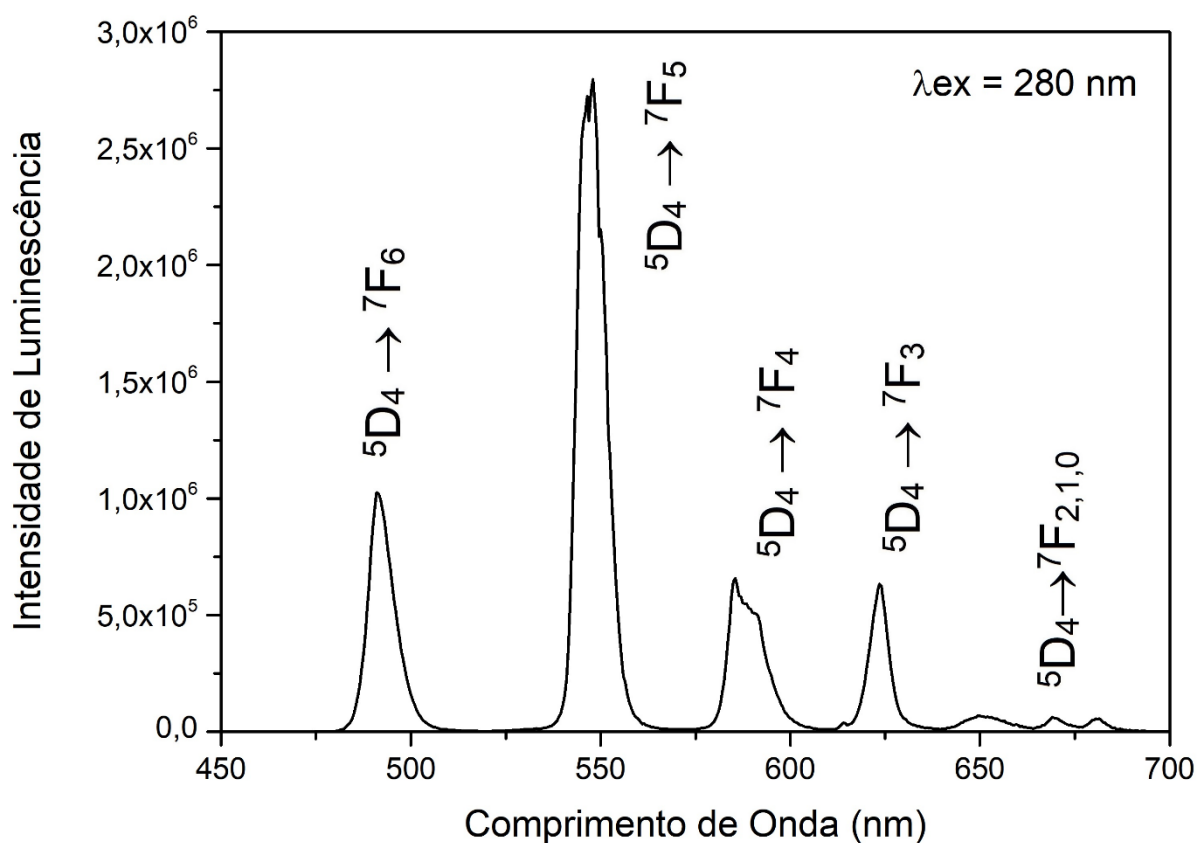


Figura 55 – Espectro de emissão do composto **TBM2HT** ($\lambda_{emissão} = 280 \text{ nm}$).

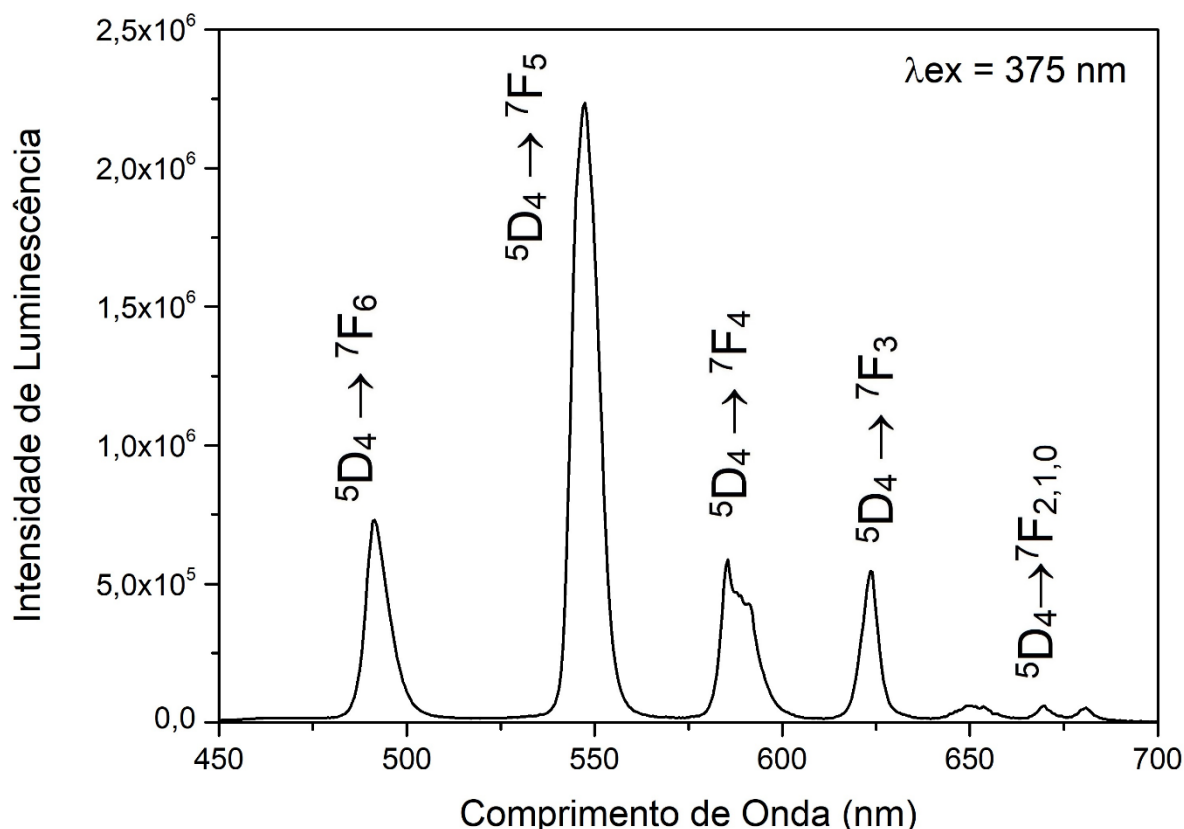


Figura 56 – Espectro de emissão do composto **TBM2HT** ($\lambda_{\text{emissão}} = 375 \text{ nm}$).

Assim como nos compostos **TBM4** e **TBM5**, o máximo da excitação pelo ligante é observado em 280 nm, e a emissão é mais intensa com a excitação fixada neste comprimento de onda. É possível também observar as bandas características do íon térbio (III) em 491, 548, 585 e 624 nm, atribuídas às transições $f-f$ $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente.

O tempo de vida do estado emissor 5D_4 para a amostra **TBM2HT** foi obtido a partir da curva de decaimento apresentada na Figura 57, que apresentou ajuste com $R^2 = 0,99924$ para um decaimento exponencial de primeira ordem.

A partir da regressão exponencial obteve-se um tempo de vida de aproximadamente 1,01 ms. É possível identificar um comportamento de monoexponencial indicando que os íons Tb^{3+} possuem apenas um tipo de simetria na estrutura. Esse resultado pode ser confirmado pela Figura 58, que mostra o diagrama ORTEP obtido a partir da difração de raios-X de monocristal do composto **TBM2HT** indicando claramente que há apenas um sítio de simetria para o íon Tb(III) no retículo.

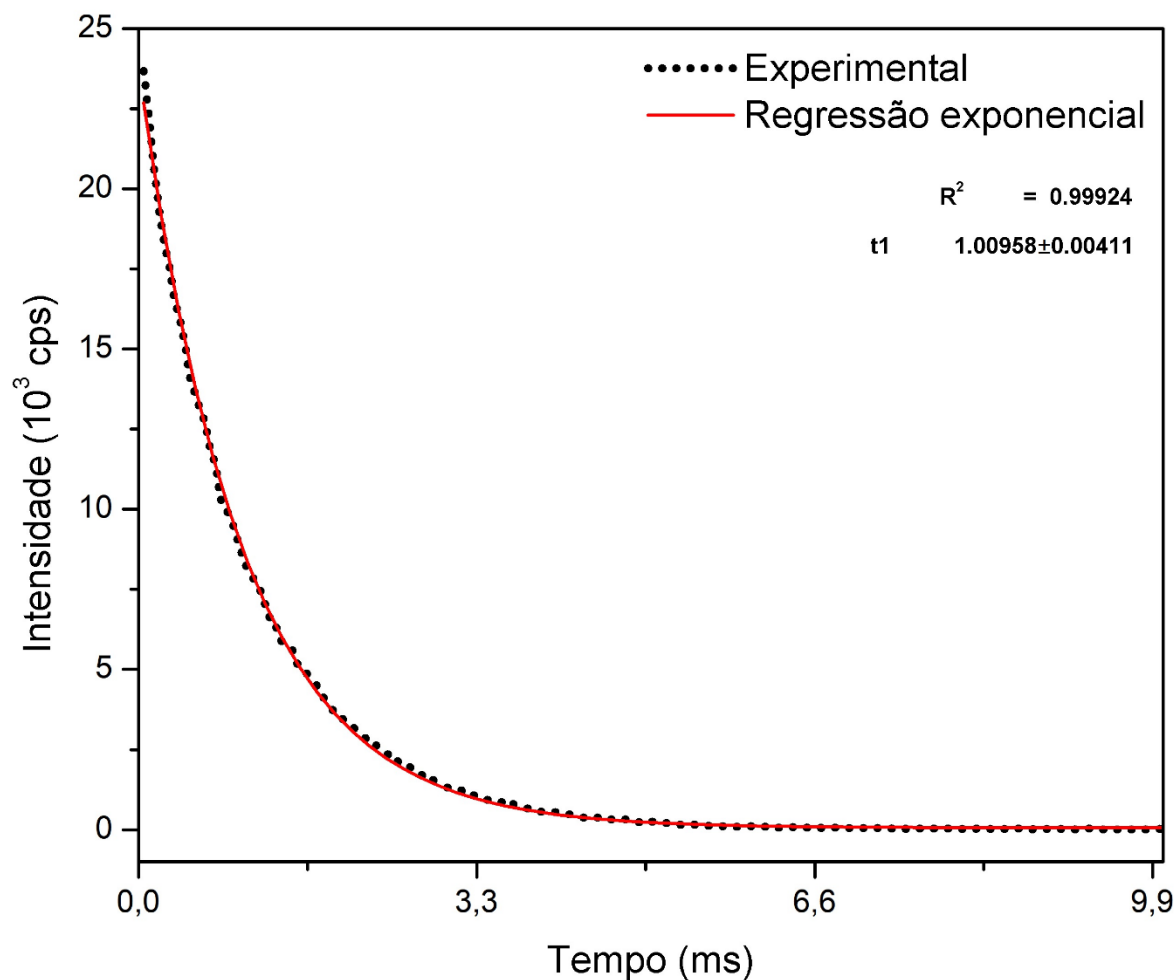


Figura 57 – Curva de decaimento do estado emissor 5D_4 para o composto **TBM2HT** com $\lambda_{ex} = 280$ nm e $\lambda_{em} = 624$ nm.

Como os monocristais obtidos possuíam tamanho e qualidade adequados para resolução estrutural via difratometria de raios-X de monocristal, esta técnica foi usada sob a coordenação do professor Javier Ellena do Instituto de Física da USP de São Carlos. O diagrama ORTEP observado para o composto **TBM2HT** está ilustrado na Figura 58.

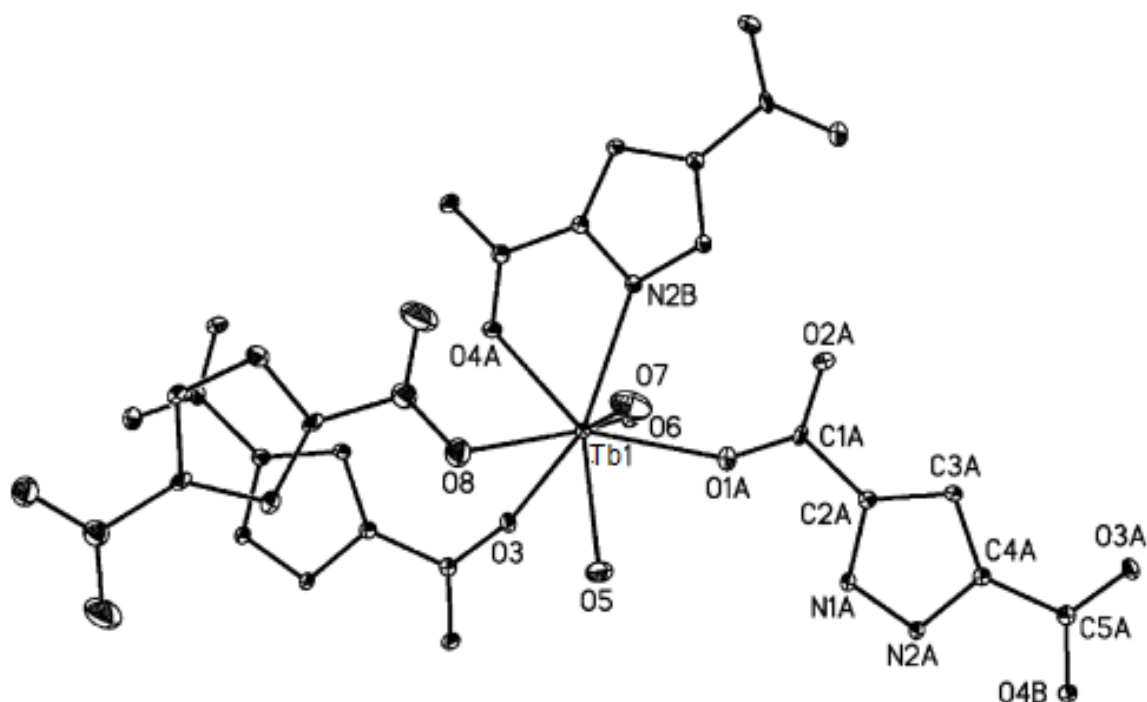


Figura 58 – Diagrama ORTEP do composto **TBM2HT**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: (XIA et al., 2007).

É possível comprovar com a elucidação estrutural do composto que o ácido malônico não coordenou ao íon térbio, muito provavelmente devido à não desprotonação do mesmo devido ao pH de síntese ter sido igual a 2 (valores de pKa para o ácido malônico = 2,83 e 5,69). Este composto contendo apenas o ácido pirazol-3,5-dicarboxílico como ligante e o íon térbio(III) como centro metálico já havia sido relatado anteriormente por (PAN et al., 2000) e (XIA et al., 2007). É uma MOF bidimensional, de fórmula mínima $\{[\text{Tb}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (L = ácido pirazol-3,5-dicarboxílico), cuja estrutura está apresentada na Figura 59.

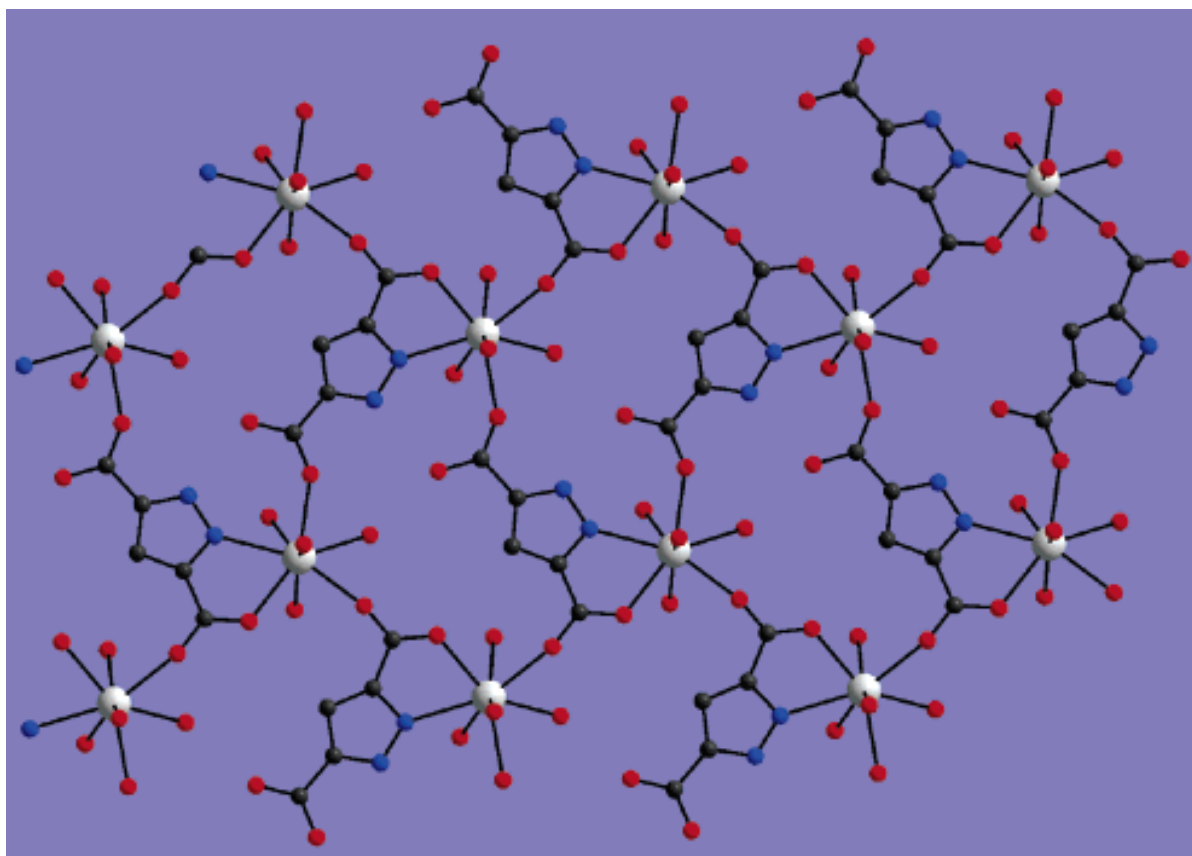


Figura 59 – Estrutura polimérica 2D do composto **TBM2HT**. Tb, cinza; O, vermelho; N, azul; C, preto.

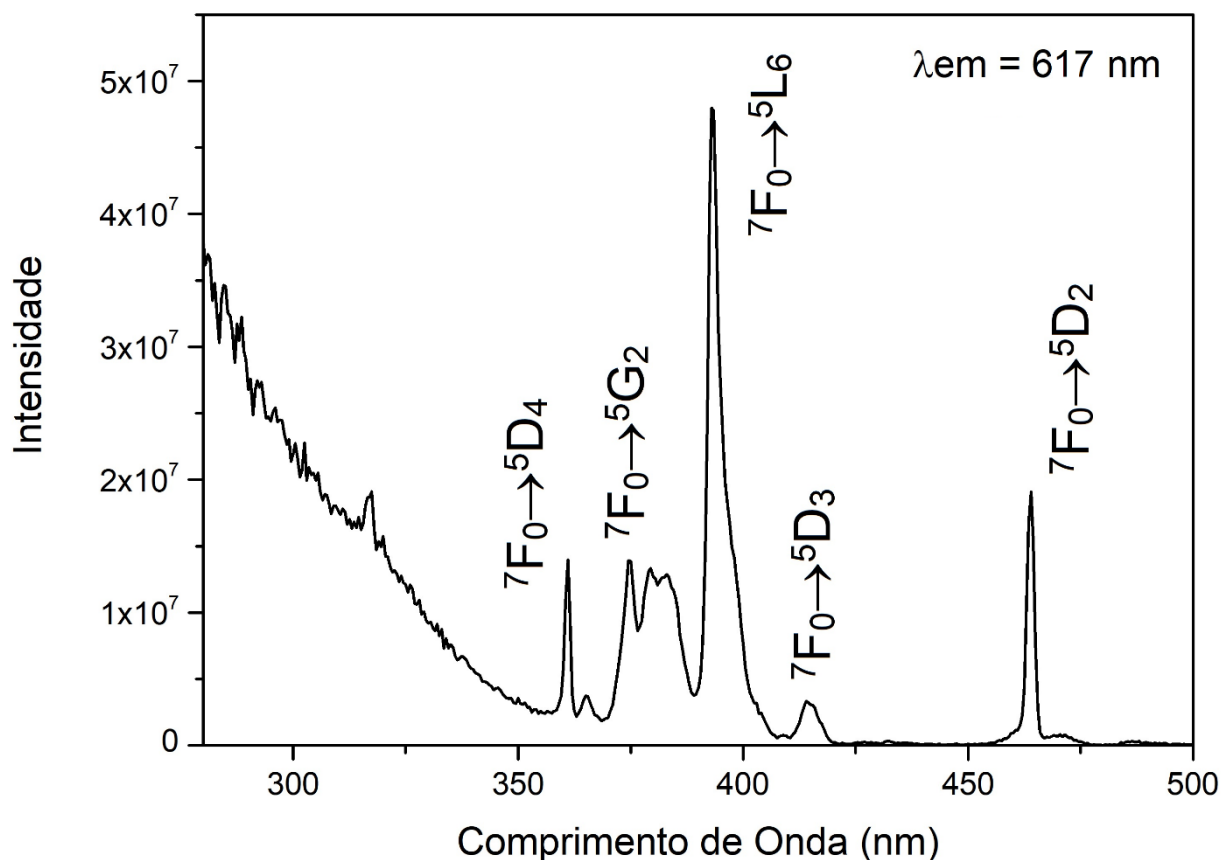
Fonte: (XIA et al., 2007).

Os íons Tb^{3+} nesta estrutura apresentam geometria de coordenação antiprisma quadrado distorcido (número de coordenação = 8), ligados por um átomo de nitrogênio e sete átomos de oxigênio, sendo o nitrogênio e quatro oxigênios provenientes do ligante pirazol-3,5-dicarboxilato e outros três oxigênios provenientes de moléculas de água. Quatro íons Tb^{3+} adjacentes e coplanares formam uma grade irregular no plano *bc*. Esta unidade Tb_4 se repete no plano *bc* para formar uma rede 2D (ver Figura 59), que está conectada a outra rede 2D paralela através dos grupos carboxilato dos ânions pirazol-3,5-dicarboxilato, resultando em um empacotamento destas redes.

3.2.3 Compostos EUM5 e SMM5

O composto **EUM5** foi inicialmente sintetizado devido à dificuldade de se obter informações estruturais relevantes a partir do espectro de luminescência do sistema análogo contendo íons térbio(III). Os íons lantanídeos possuem modos de coordenação semelhantes, portanto sistemas de térbio e európio contendo os mesmos ligantes poderiam apresentar semelhanças do ponto de vista estrutural. Este composto foi testado para sensoriamento de CO₂ no mesmo sistema apresentado anteriormente, no entanto a intensidade de luminescência apresentada pelo composto era muito baixa para serem observadas diferenças significativas quando coletada no espectrofluorímetro com câmera CCD.

Os espectros de excitação e emissão foram então coletados no espectrofluorímetro convencional a fim de utilizar o íon Eu³⁺ como uma sonda espectroscópica. As Figuras 60-62 mostram os espectros obtidos para a amostra **EUM5**.



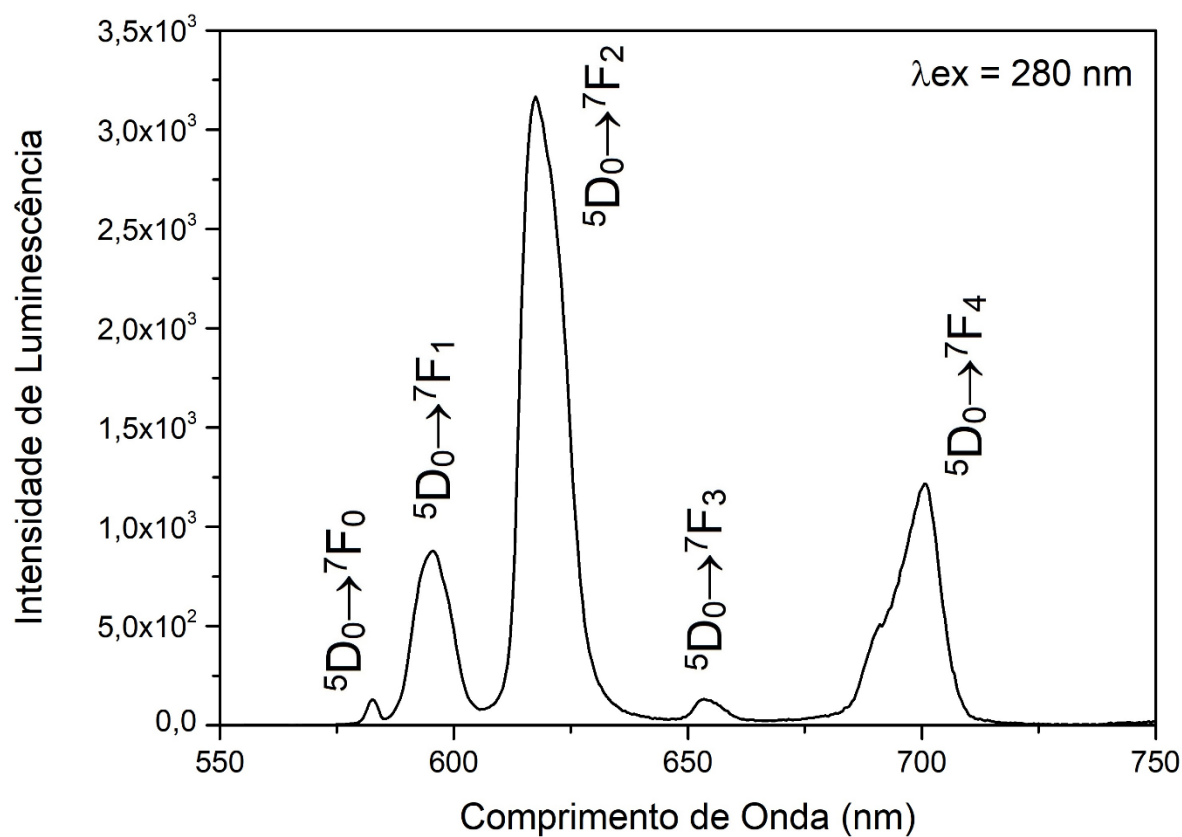


Figura 61 – Espectro de emissão do composto EUM5 ($\lambda_{excitação} = 280$ nm).

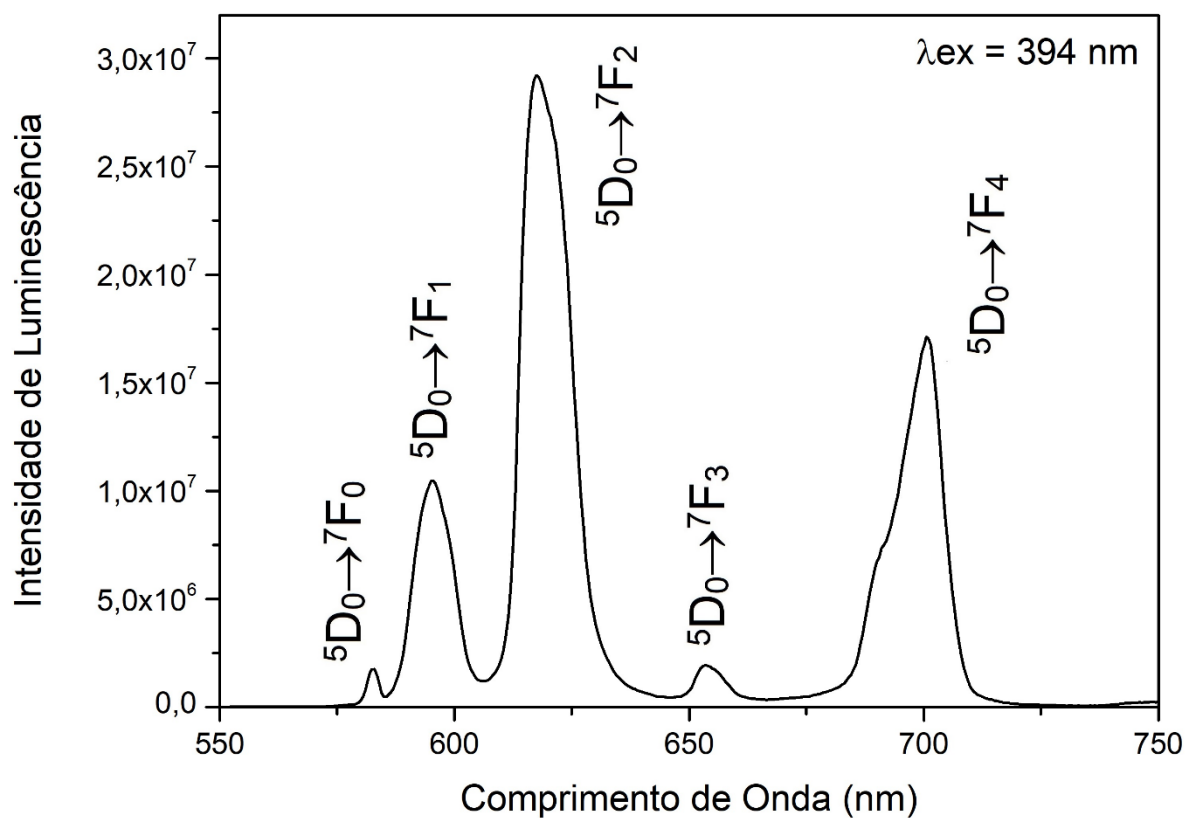


Figura 62 – Espectro de emissão do composto EUM5 ($\lambda_{excitação} = 394$ nm).

É possível observar as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mais intensa que a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indicam que ao menos um sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} não possui centro de inversão. Além disso, as bandas relativamente largas ocorrem devido à polimerização ou baixa cristalinidade do material. Diferente dos compostos **TBM5** e **TBM2**, a excitação em 394 nm faz com que a intensidade de emissão seja mais alta do que em 280 nm, demonstrando que os ligantes neste caso não são antenas tão eficientes para o íon Eu^{3+} (os níveis de energia dos ligantes devem estar muito acima níveis do európio).

O tempo de vida do estado emissor 5D_0 para a amostra **EUM5** foi obtido a partir da curva de decaimento apresentada na Figura 63, que apresentou ajuste com $R^2 = 0,99653$ para um decaimento exponencial de primeira ordem.

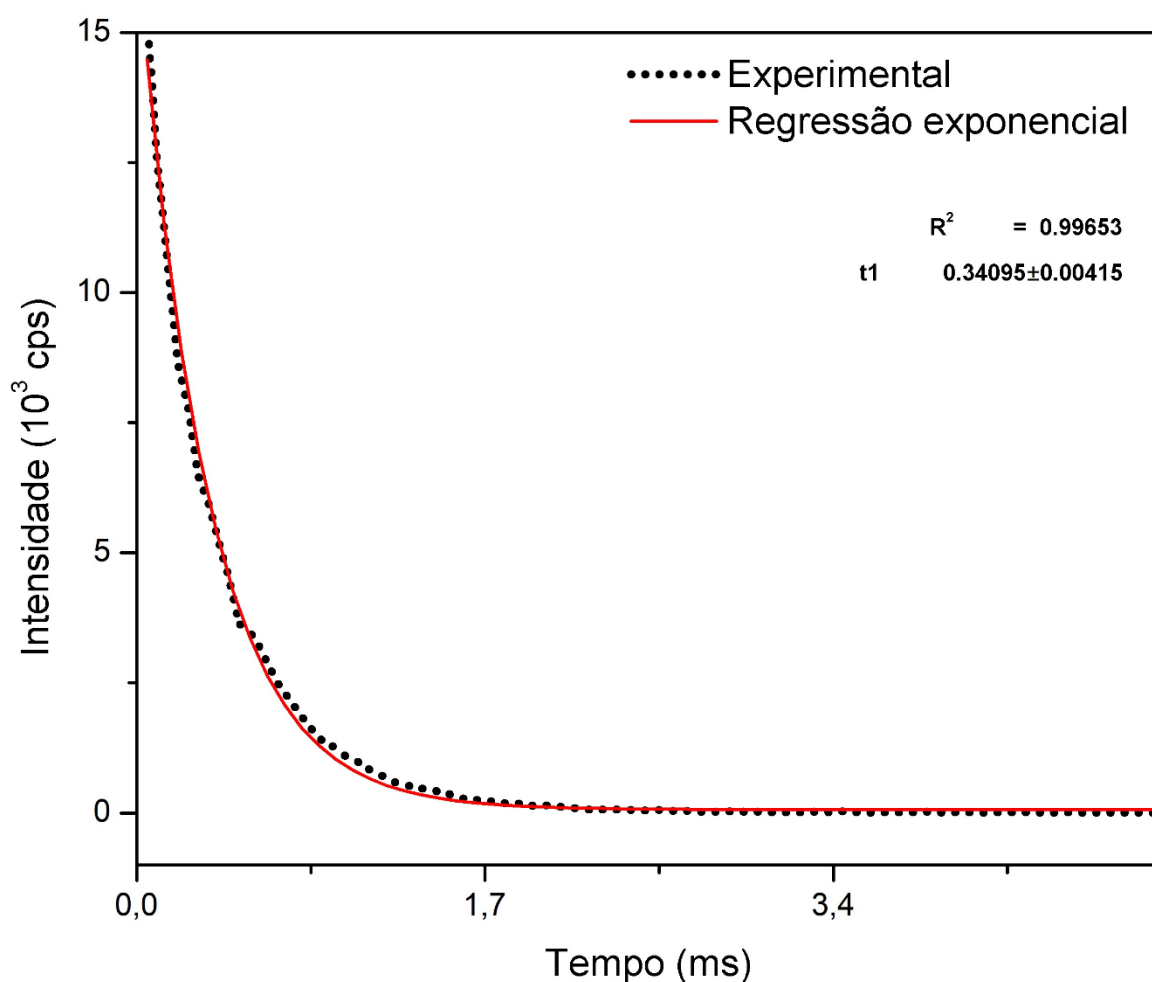


Figura 63 – Curva de decaimento do estado emissor 5D_0 para o composto **EUM5** com $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 617$ nm.

A partir da regressão exponencial obteve-se um tempo de vida de aproximadamente 0,34 ms. É possível identificar um comportamento de monoexponencial, indicando que os íons Eu^{3+} possuem apenas um tipo de simetria na estrutura, de maneira similar ao íon térbio (III) no composto **TBM5**.

Cabe mencionar que a amostra **SMM5**, contendo o íon Sm^{3+} , não apresentou propriedade luminescente.

Os compostos **EUM5** e **SMM5** também foram observados por microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 64 – 67 apresentam as imagens obtidas.

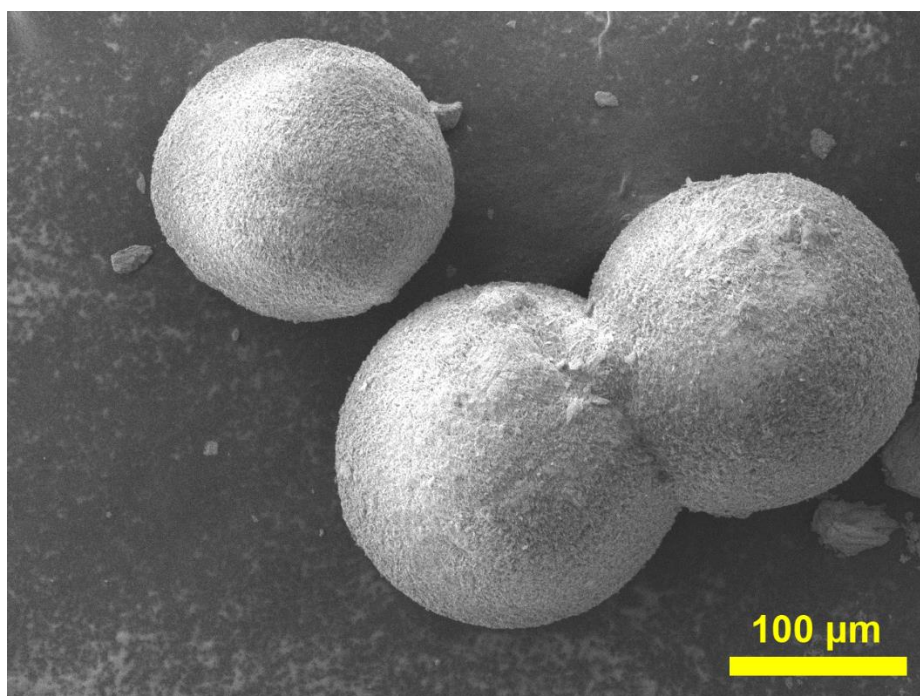


Figura 64 – Imagem MEV do composto **EUM5**.

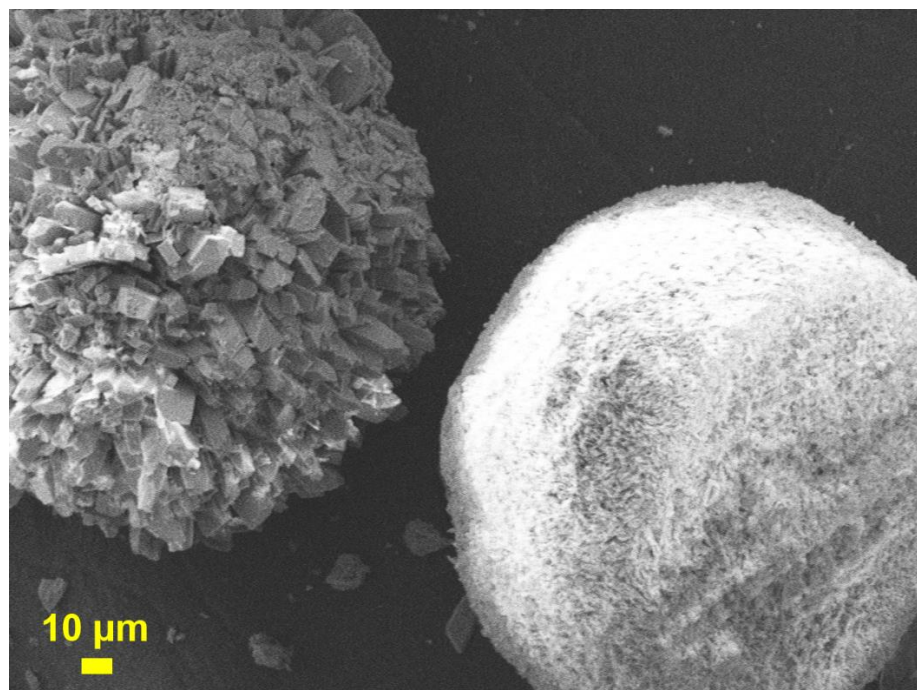


Figura 65 – Imagem MEV do composto **EUM5**.

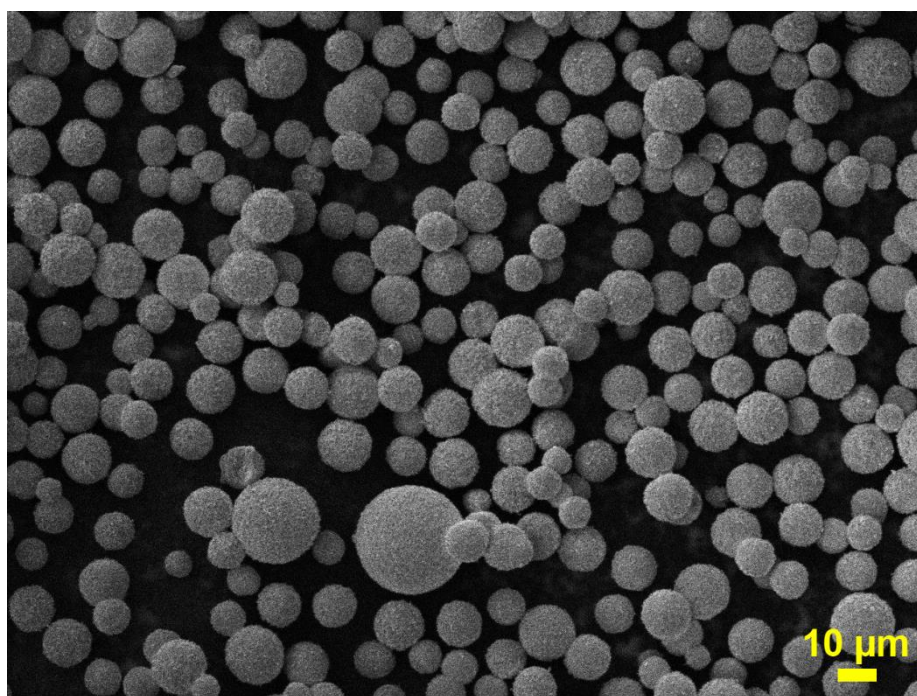


Figura 66 – Imagem MEV do composto **SMM5**.

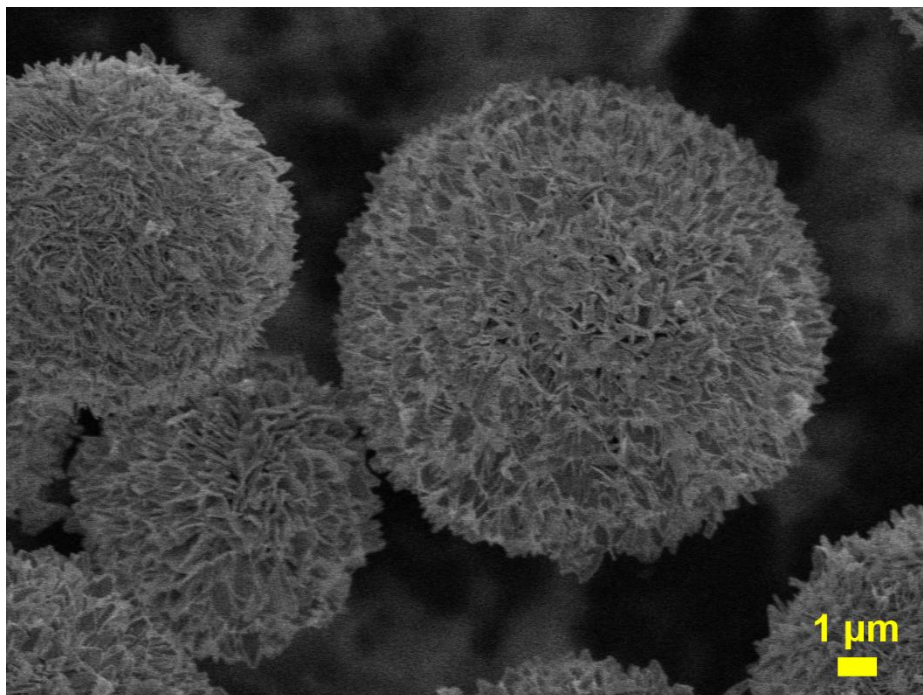


Figura 67 – Imagem MEV do composto **SMM5**.

De forma semelhante aos compostos **TBM4** e **TBM5**, os compostos **EUM5** e **SMM5** organizam-se na forma de partículas esféricas com tamanhos entre 150-200 μm e 5-25 μm , respectivamente.

Para o composto **EUM5**, realizou-se uma difração de raios-X de pó, onde foi possível observar picos entre 25-35° juntamente com uma fase amorfa, de modo semelhante ao composto **TBM5**. A partir da forma esférica das partículas e da baixa cristalinidade é possível inferir que também houve processo de *splitting* e *adhesive growth* neste caso.

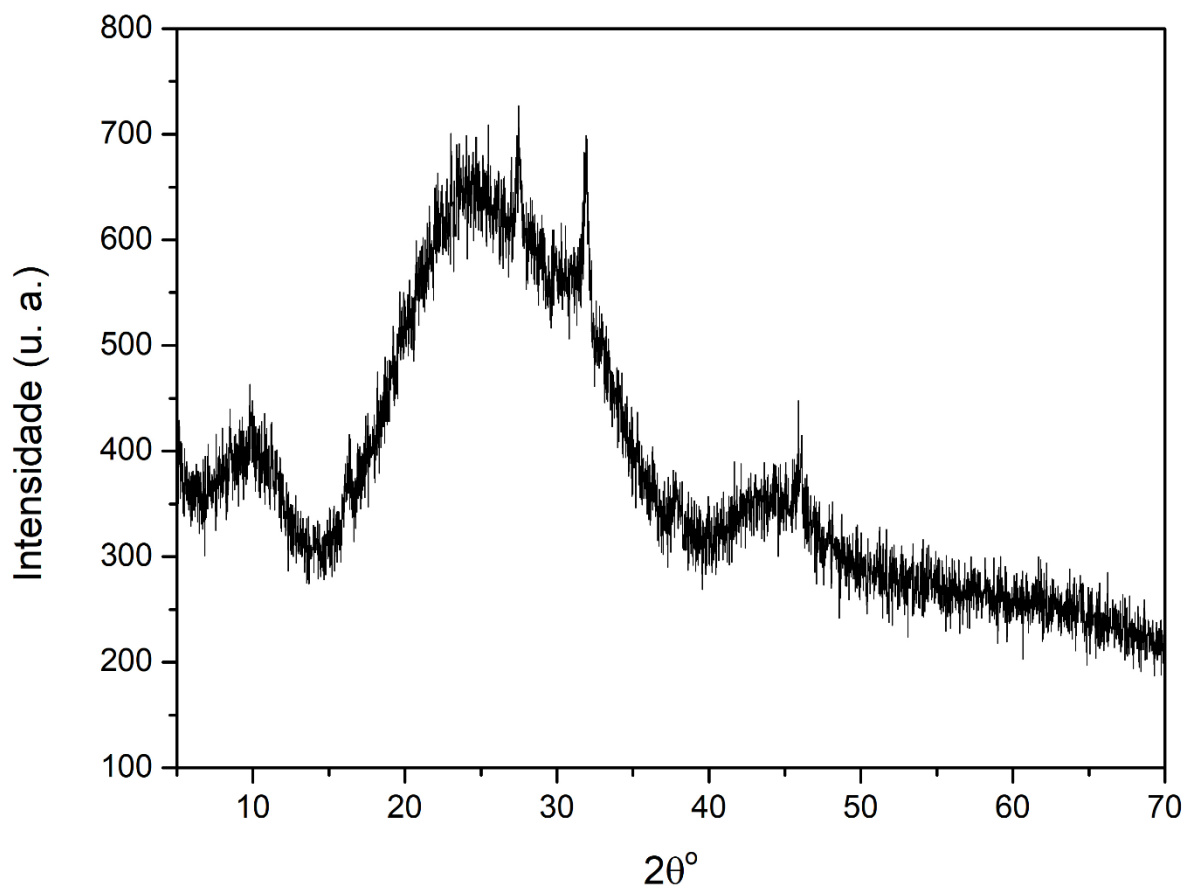


Figura 68 – Difratoograma de raios-X de pó do composto **EUM5** tal como sintetizado.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Foi sintetizado nesse trabalho um material poroso inédito de Tb(III) contendo os ânions malonato e pirazol-3,5-dicarboxilato como ligantes. O material se organiza na forma de partículas esféricas com distribuição de tamanho bastante homogênea (0,5-2 μm). O composto **TBM5** apresentou luminescência na região verde do espectro visível e resposta luminescente após exposição ao gás carbônico e ao íon cobre(II), sendo de grande interesse na área de sensoriamento. A luz emitida pelo material através do efeito antena é intensa, sendo visível à olho nu após excitação utilizando lâmpada ultravioleta. Foi possível verificar também que o composto apresenta elevada estabilidade térmica ($\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) se comparada aos compostos de coordenação tradicionais, sendo esta característica de MOFs. No entanto, o sólido apresentou baixa cristalinidade provavelmente devido ao pouco tempo de síntese no reator de micro-ondas (5 min) e/ou a supersaturação do meio reacional (não houve tempo nem condições ideais para crescimento de monocristais). A espectroscopia vibracional na região do infravermelho indicou não somente a presença de ambos os ligantes na esfera de coordenação do composto como também a permanência do gás carbônico capturado pela estrutura depois da exposição do material.

Esse trabalho procurou investigar ainda a influência do pH no tipo de produto obtido, sendo que em valores de pHs tão baixos quanto 2, foi observada a formação de um composto diferente (amostra **TBM2**). Trata-se de um composto já reportado na literatura (PAN et al., 2000 e XIA et al., 2007), envolvendo a interação entre íons Tb(III) e o ligante ácido pirazol-3,5-dicarboxílico, formando a MOF 2D de fórmula mínima $\{[\text{Tb}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Foram sintetizados ainda compostos baseados nos íons Eu^{3+} e Sm^{3+} (amostras **EUM5** e **SMM5**), que também se organizam na forma de partículas esféricas. No caso do composto **EUM5**, a intensidade de luminescência foi baixa quando comparada àquela observada para o composto **TBM5**; no entanto, foi possível extrair informações acerca da simetria do composto a partir do espectro de luminescência, como o fato de que o sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} não possui centro de inversão. Além disso, as bandas relativamente largas ocorreram devido à relaxação das regras de seleção pela polimerização ou baixa cristalinidade do material. A intensidade de luminescência observada para **EUM5** e **SMM5** em relação ao **TBM5** mostra que os ligantes utilizados nas sínteses são mais eficientes como antenas para o íon térbio (III) do que para os

íons európio (III) ou samário (III) (não luminescente) devido às distribuições de níveis de energia.

Como perspectivas futuras, tem-se principalmente a tentativa de obtenção de monocristais do composto **TBM5** realizando alterações nas condições de síntese, principalmente natureza do solvente (usando mistura de solventes, por exemplo), concentrações menores dos reagentes e uso de novos moduladores de coordenação (piridina, por exemplo). O uso nesse trabalho do modulador ácido fórmico foi ineficaz; no entanto, outros tipos de moduladores têm surgido na literatura (GUTOV et al., 2016; MARSHALL et al., 2016) e podem contribuir para o crescimento dos cristais. Também serão realizadas as técnicas de fisissorção de CO₂, para medida da quantidade máxima de gás que pode ser adsorvida, e CO₂-TPD (Dessorção à Temperatura Programada) a fim de estudar os prováveis mecanismos de adsorção de moléculas de CO₂ na estrutura do material. O TPD será realizado com o intuito de verificar a basicidade dos sítios e suas respectivas forças (obtem-se picos de dessorção de CO₂ conforme a temperatura aumenta. A intensidade dos picos relaciona-se com a quantidade de CO₂ dessorvida, portanto, picos de maior intensidade correspondem a uma maior quantidade de sítios básicos; picos de menor intensidade indicam um número menor de sítios básicos). Esses experimentos, juntamente com obtenção de curvas termogravimétricas sob atmosfera de CO₂, serão realizados no Instituto de Química da UNICAMP, sob a supervisão da professora Heloíse Pastore.

Novas medidas de sensoriamento por luminescência serão realizadas, para garantir reprodutibilidade frente exposição ao gás carbônico. Além disso, testes de seletividade utilizando misturas gasosas (biogás, por exemplo) e íons metálicos (Cu²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺) serão realizadas. Serão também produzidos filmes finos destes materiais, com auxílio do prof. Dr. Aldo Zarbin da UFPR, afim de facilitar a aplicação dos mesmos em dispositivos sensores. Para garantir que os compostos sejam reutilizáveis após o sensoriamento, serão realizados DRX de pó antes e após a exposição aos analitos, assim como ciclos de reutilização. Medidas de sensoriamento utilizando o composto **TBM2** deverão também ser realizadas.

REFERÊNCIAS

- ANDREASSEN, J.-P.; BECK, R.; NERGAARD, M. Biomimetic type morphologies of calcium carbonate grown in absence of additives. **Faraday Discussions**, v. 159, p. 247, 2012.
- BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001, 2012.
- BISWAL, D.; KUSALIK, P. G. Probing Molecular Mechanisms of Self-Assembly in Metal-Organic Frameworks. **ACS Nano**, v. 11, n. 1, p. 258–268, 2017.
- BOUGEARD, D.; DE VILLEPIN, J.; NOVAK, A. Vibrational spectra and dynamics of crystalline malonic acid at room temperature. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 44, n. 12, p. 1281–1286, 1988.
- BRITT, D. et al. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 49, p. 20637–20640, 2009.
- BURROWS, A. D. et al. Post-synthetic modification of tagged metal-organic frameworks. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 44, p. 8482–8486, 2008.
- CHEN, B. et al. A luminescent metal-organic framework with Lewis basic pyridyl sites for the sensing of metal ions. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 3, p. 500–503, 2009.
- CHEN, L.; CHEN, H.; LI, Y. One-pot synthesis of Pd@MOF composites without the addition of stabilizing agents. **Chemical Communications**, v. 50, n. 94, p. 14752–14755, 2014.
- CHO, W. et al. Highly effective heterogeneous chemosensors of luminescent silica@coordination polymer core-shell micro-structures for metal ion sensing. **Scientific Reports**, v. 4, p. 6518, 2014.
- COHEN, S. M. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 970–1000, 2012.
- COTTON, F.A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C.A.; BOCHMANN, M. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1999.
- 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.
- DALCORSO, G.; MANARA, A.; FURINI, A. An overview of heavy metal challenge in plants: from roots to shoots. **Metallomics**, v. 5, n. 9, p. 1117, 2013.
- DAVIS, S. P. Hyperfine Structure, Zeeman Effects, and Separation of Lines in Terbium

Spectra. **Astrophysical Journal**, v. 132, p. 486, 1960.

DELGADO, F. S. et al. Crystal growth and structural remarks on malonate-based lanthanide coordination polymers. **CrystEngComm**, v. 18, n. 40, p. 7831–7842, 2016.

DEY, C. et al. Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 70, n. 1, p. 3–10, 2014.

DÍAS-GARCIA, M. et al. Nanoscaled M-MOF-74 Materials Prepared at Room Temperature. **Crystal Growth and Design**, v. 14, p. 2479–2487, 2014.

DU, X. et al. Cooperative Crystallization of Chiral Heterometallic Indium(III)-Potassium(I) Metal-Organic Frameworks as Photosensitizers in Luminescence Sensors and Dye-Sensitized Solar Cells. **Crystal Growth and Design**, v. 16, n. 3, p. 1737–1745, 2016.

DYBTSEV, D. N. et al. Microporous Manganese Formate: A Simple Metal-Organic Porous Material with High Framework Stability and Highly Selective Gas Sorption Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 1, p. 32–33, 2004.

ERUCAR, I.; KESKIN, S. Efficient Storage of Drug and Cosmetic Molecules in Biocompatible Metal Organic Frameworks: A Molecular Simulation Study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 7, p. 1929–1939, 2016.

GAAB, M. et al. The progression of Al-based metal-organic frameworks - From academic research to industrial production and applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 157, p. 131–136, 2012.

GE, X. et al. Metal-organic frameworks derived porous core/shell structured ZnO/ZnCo₂O₄/C hybrids as anodes for high-performance lithium-ion battery. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 48, p. 26633–26642, 2015.

GUTOV, O. V. et al. Modulation by Amino Acids: Toward Superior Control in the Synthesis of Zirconium Metal–Organic Frameworks. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 38, p. 13582–13587, 2016.

HAO, Z. et al. One-dimensional channel-structured Eu-MOF for sensing small organic molecules and Cu²⁺ ion. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 36, p. 11043, 2013.

HE, Y. et al. Two-dimensional metal–organic frameworks with high thermoelectric efficiency through metal ion selection. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 19461–19467, 2017.

HEINE, J.; MÜLLER-BUSCHBAUM, K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 24, p. 9232, 2013.

HICKEY, J. L. et al. Diagnostic imaging agents for alzheimer's disease: Copper

radiopharmaceuticals that target $\alpha\beta$ plaques. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 43, p. 16120–16132, 2013.

HÖLLER, C. J. et al. Antenna- and metal-triggered luminescence in dense 1,3-benzodinitrile metal-organic frameworks $\approx 3[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$, Ln = Eu, Tb. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 3, n. 33, p. 5479–5484, 2012.

HU, Y.; CHEN, K. Crystal splitting in the growth of beta-FeO(OH). **Journal of Crystal Growth**, v. 308, n. 1, p. 185–188, 2007.

HU, Z.; DEIBERT, B. J.; LI, J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5815–5840, 2014.

JEON, Y. M.; HEO, J.; MIRKIN, C. A. Dynamic interconversion of amorphous microparticles and crystalline rods in salen-based homochiral infinite coordination polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 24, p. 7480–7481, 2007.

KASKEL, S. **The Chemistry of Metal–Organic Frameworks**. New Jersey: Wiley, 2016. v. 1, chap. 9, p. 231–270.

KAZANSKY, V. B. et al. First observation of the broad-range {DRIFT} spectra of carbon dioxide adsorbed on {NaX} zeolite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, p. 3701, 1999.

KIM, J. et al. CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 453, p. 175–180, 2013.

KLINGELE, J.; DECHERT, S.; MEYER, F. Polynuclear transition metal complexes of metal-metal bridging compartmental pyrazolate ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 21–22, p. 2698–2741, 2009.

KOSTOVA, I.; PEICA, N.; KIEFER, W. Raman, FT-IR, and DFT studies of 3,5-pyrazoledicarboxylic acid and its Ce(III) and Nd(III) complexes. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 1–10, 2007.

LEE, H. J.; CHO, W.; OH, M. Fluorescent octahedron and rounded-octahedron coordination polymer particles (CPPs). **CrystEngComm**, v. 12, n. 11, p. 3959, 2010.

LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, p. 276–279, 1999.

LI, J.-R.; KUPPLER, R. J.; ZHOU, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1477, 2009.

LI, L. et al. Rapid and Specific Luminescent Sensing of Cu(II) Ion with Porphyrinic Metal-Organic Framework. **Chemical Communications**, v. 53, p. 9986–9989, 2017.

LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Spectroscopic study of the Eu³⁺, Tb³⁺ and Gd³⁺

complexes with ligands derived from dicarboxylic acids. **Quimica Nova**, v. 28, n. 5, p. 805–808, 2005.

LIN, R. B. et al. Photoluminescent metal–organic frameworks for gas sensing. **Advanced Science**, v. 3, n. 7, p. 1–20, 2016.

LIU, J. et al. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 6, p. 2308–2322, 2012.

LIU, J. et al. Genetically encoded copper(I) reporters with improved response for use in imaging. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 8, p. 3144–3149, 2013.

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

LUSTIG, W. P. et al. Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3242–3285, 2017.

MA, S.; ZHOU, H.-C. Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications. **Chemical Communications**, v. 46, n. 1, p. 44–53, 2010.

MARSHALL, R. J. et al. Amino acids as highly efficient modulators for single crystals of zirconium and hafnium metal–organic frameworks. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 18, p. 6955–6963, 2016.

MASOOMI, M. Y.; BEHESHTI, S.; MORSALI, A. Shape control of Zn(II) metal-organic frameworks by modulation synthesis and their morphology-dependent catalytic performance. **Crystal Growth and Design**, v. 15, n. 5, p. 2533–2538, 2015.

MIN, D.; LEE, S. W. Terbium-oxalate-pyridinedicarboxylate coordination polymers suggesting the reductive coupling of carbon dioxide (CO₂) to oxalate. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 5, p. 978–983, 2002.

MOULTON, B.; ZAWOROTKO, M. J. From molecules to crystal engineering: Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 6, p. 1629–1658, 2001.

MU, B.; WALTON, K. S. Thermal analysis and heat capacity study of metal-organic frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 46, p. 22748–22754, 2011.

MURRAY, L. J.; DINCĂ, M.; LONG, J. R. Hydrogen storage in metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1294, 2009.

NAZAROV, M. et al. Polarization selection rules and optical transitions in terbium activated yttrium tantalate phosphor ultraviolet excitations. **Applied Optics**, v. 48, n. 1, p. 17–21, 2009.

OK, K. M. et al. TOF-2: A large 1D channel thorium organic framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 12, p. 3762–3763, 2008.

PAN, L. et al. Novel Single-, Double-Layer and 3D Structures of Rare-Earth Metal Coordination Polymers: The Effect of Lanthanide Contraction and Acidity Control in Crystal Structure Formation. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 112, n. June 2015, p. 527, 2000.

PETTINARI, C. et al. Application of metal–organic frameworks. **Polymer International**, v. 66, n. 6, p. 731–744, 2017.

RIEGER, J. et al. Precursor structures in the crystallization/precipitation processes of CaCO_3 and control of particle formation by polyelectrolytes. **Faraday Discussions**, v. 136, p. 265, 2007.

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

ROSI, N. L. et al. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 5, p. 1504–1518, 2005.

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1–2, p. 3–14, 2004.

SANDA, S.; PARSHAMONI, S.; KONAR, S. Third-generation breathing metal-organic framework with selective, stepwise, reversible, and hysteretic adsorption properties. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 22, p. 12866–12868, 2013.

SCHOEDEL, A.; JI, Z.; YAGHI, O. M. The role of metal–organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle. **Nature Energy**, v. 1, n. 4, p. 16034, 2016.

SEITZ, M.; OLIVER, A. G.; RAYMOND, K. N. The lanthanide contraction revisited. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 36, p. 11153–11160, 2007.

SEOANE, B. et al. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 147–187, 2015.

SERRE, C. et al. An explanation for the very large breathing effect of a metal-organic framework during CO_2 adsorption. **Advanced Materials**, v. 19, n. 17, p. 2246–2251, 2007.

SHUVAEV, S. et al. Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 8, p. 3121–3136, 2014.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012.

- SUDIK, A. C. et al. A metal-organic framework with a hierarchical system of pores and tetrahedral building blocks. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 16, p. 2528–2533, 2006.
- SUMIDA, K. et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 724–781, 2012.
- TAO, L. et al. Creating coordinatively unsaturated metal sites in metal-organic-frameworks as efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: Insights into the active centers. **Nano Energy**, v. 41, n. July, p. 417–425, 2017.
- TARI, I. et al. Enhanced biomass production in sudangrass induced by co-treatment with copper and EDTA. **Environmental and Experimental Biology**, v. 11, p. 151–157, 2013.
- WANG, J. C. et al. Co(II)-MOF: A Highly Efficient Organic Oxidation Catalyst with Open Metal Sites. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 22, p. 10865–10872, 2015.
- WANG, K.-M. et al. Multifunctional chemical sensors and luminescent thermometers based on lanthanide metal-organic framework materials. **CrystEngComm**, v. 18, n. 15, p. 2690–2700, 2016.
- WANG, Y.-C. et al. Theoretical Study of the Reactions of Lanthanide Ions (Ce^+ , Pr^+) with CO_2 in the Gas Phase. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, p. 2021–2030, 2011.
- WANG, Z.; COHEN, S. M. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1315, 2009.
- WANG, X. SEN et al. A mesoporous metal-organic framework with permanent porosity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 51, p. 16474–16475, 2006.
- WHO, World Health Organization. Guidelines Values for Chemicals That Are of Health Significance in Drinking Water, 3rd ed., **Guidelines for Drinking Water Quality**, Geneva, 2008.
- WISSMAN, G. et al. Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 152, p. 64–70, 2012.
- WU, X. Q. et al. A 3D Ni(II)-MOF with frl topology based on 2-(1-imidazole)-1-hydroxyl-1,1'-ethylenediphosphonic acid and N,N'-donor co-ligand: Synthesis, structure and magnetic property. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 58, n. 1, p. 60–63, 2015.
- XIA, J. et al. Two- and three-dimensional lanthanide complexes: synthesis, crystal structures, and properties. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 9, p. 3450–8, 2007.
- XU, H. et al. Lanthanide-based metal–organic frameworks as luminescent probes. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 45, p. 18003–18017, 2016.

ZAHN, G. et al. Insight into the mechanism of modulated syntheses: in situ synchrotron diffraction studies on the formation of Zr-fumarate MOF. **CrystEngComm**, v. 16, n. 39, p. 9198–9207, 2014.

ZHU, Y.-M. et al. A novel highly luminescent LnMOF film: a convenient sensor for Hg²⁺ detecting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 37, p. 11312–11319, 2013.