



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

OHANNA MARIA MENEZES MADEIRO DA COSTA

SÍNTESE DE REDES METAL-ORGÂNICAS LUMINESCENTES POR
ABLAÇÃO A LASER EM AMBIENTE LÍQUIDO

Recife

2016

OHANNA MARIA MENEZES MADEIRO DA COSTA

SÍNTESE DE REDES METAL-ORGÂNICAS LUMINESCENTES POR ABLAÇÃO
A LASER EM AMBIENTE LÍQUIDO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial necessário à obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientador: Dr. Walter Mendes de Azevedo

Recife

2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4-1758

C837s Costa, Ohanna Maria Menezes Madeiro da.
Síntese de redes metal-orgânicas luminescentes por ablação a laser em ambiente líquido / Ohanna Maria Menezes Madeiro da Costa . – 2016.
79 f.: fig., tab.

Orientador: Walter Mendes de Azevedo.
Dissertação (Mestrado)– Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciências de materiais. Recife, 2016.
Inclui referências e anexos.

1. Química inorgânica. 2. Físico-química. 3. Rede metal-orgânica. 4. Luminescência I. Azevedo, Walter Mendes de. (Orientador). II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-02

OHANNA MARIA MENEZES MADEIRO DA COSTA

SÍNTESE DE REDES METAL-ORGÂNICAS LUMINESCENTES POR ABLAÇÃO
A LASER EM AMBIENTE LÍQUIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 04 / 08 / 2016

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Walter Mendes de Azevedo (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Bráulio Silva Barros (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho às flores mais belas do meu jardim, às mulheres da minha vida, minha avó Antônia Menezes, minha mãe Válbia Róbia e, a minha irmã Virnna Maria. Essa conquista é nossa, ela jamais teria a mesma intensidade, se eu não pudesse compartilhá-la com vocês !!!

AGRADECIMENTOS

A **Deus, Nossa Senhora Aparecida, Santa Terezinha** e ao meu **Anjo da Guarda**; muito obrigada !!! Sem esse quarteto fantástico, eu não teria conseguido vencer essa etapa na minha vida.

A minha mãe com açúcar, minha voinha, **Antônia Menezes**; por todo o seu amor, carinho e cuidado, dedicados a mim desde meu nascimento. Sempre me mostrando, que o caminho do sucesso na vida, é a honestidade e humildade. Muito obrigada, voinha !!!

Ao meu trio de inspiração e força, que nunca me deixaram desanimar, até mesmo quando a caminhada se tornou árdua; minha mãe **Válbia Róbia**, meu pai **Miguelzitinho** e minha irmã **Virnna Maria**. Sempre estão ao meu lado em todos os momentos da minha vida, dos mais felizes aos mais tristes, me mostrando a importância de nunca desistir. Muito obrigada, sem vocês essa conquista não teria a mesma alegria !!!

A toda minha **família Menezes e aos agregados**, pela confiança depositada em mim, por vibrarem junto a cada conquista minha, por se realizarem junto comigo. Vocês são a melhor família que existe nesse mundo. Se eu tivesse o direito de escolha, eram vocês que eu escolheria 1000 vezes para serem minha família. Eu amo muito cada um de vocês. Muito obrigada !!!

Ao meu amor, **José Yago**, por todo o seu companheirismo, pela troca de conhecimento, pela companhia nas madrugadas no laboratório, pelas noites de estudo. Você contribuiu para essa minha conquista. Muito obrigada !!!

A família **Rodrigues**, aos meus sogros, **Rita e Cleoton**, aos meus cunhados **Gustavo e Felipe** e suas respectivas esposas, **Ketcia e Rafaela**, e aos meus sobrinhos postigos **Maria Luíza, Felipe Filho e Luiz Gustavo**, por torcerem pelo meu sucesso e vibrarem junto comigo em cada conquista. Me sinto lisonjeada em fazer parte dessa família maravilhosa. Muito obrigada !!!

Ao meu orientador, **Walter Mendes de Azevedo**, por ser um orientador presente, sempre disponível quando procurado, pela confiança depositada em mim, para

fazer parte do seu grupo de pesquisa e, pela sua paciência de gigante. Pelos sábios conselhos. Muito obrigada !!!

Aos colegas de laboratório, **Renata, Aldebarã, Leonardo (Leo), Stterfeson, Aluiz, Ana Cláudia, Sérgio, Rodrigo Bartolomeu**, por tornarem a convivência agradável, pelo companheirismo, por aguentarem minhas loucuras diárias (kkkk) e pelos cafés maravilhosos. Com vocês presente no meu dia a dia, a caminhada se tornou mais leve. Estarei sempre disponível para vocês. Muito obrigada !!!

Ao presente que o mestrado meu deu para a vida, minha amiga confidente **Renata Ferraz**, por sempre me escutar, pelos conselhos, pelo incentivo quando quis fraquejar, por me acalmar nos momentos estressantes, sem você a caminhada teria sido bem mais difícil. Você é muito especial para mim, conta comigo para TUDO. Muito obrigada !!!

Ao casal recifense mais querido, **Amanda Lima (Amandinha) e Dimas**, por tornar esses 2 anos agradáveis, por sempre estarem disponíveis quando precisei, pela amizade, pelos momentos de lazer agradabilíssimos. Estarei sempre vibrando pela felicidade de vocês. Muito obrigada !!!

Ao **Prof. Severino Alves Júnior** e a **todos que compõe o BSTR-Giba**, em especial, **Leonis (Cumpade), Rodrigo Viana, Iane, Suelle, Cícero (Grande Ciço), Marcella Lucena (Marcelinha)**, pela disponibilidade em me auxiliar sempre que precisei, pela troca de conhecimento, pelos cafés e boas conversas. Muito obrigada !!!

Aos técnicos da central analítica, em especial, **Eliete (Lilica), Conceição (Ceicinha), Elaine, Elias, Deyze**, pela disponibilidade sempre que os procurei e, pela ajuda na caracterização das amostras. Muito obrigada !!!

Ao técnico **Gian Carlos** do CETENE, pelas análises de difratometria de raios-X. Muito obrigada !!!

As minhas amigas que mesmo distante, estão sempre presentes, vibrando junto comigo nas minhas conquistas, **Luana Kelly e Geovânia Cordeiro (Geoh)**. Vocês são top's. Amizade para a vida. Muito obrigada !!!

A **Recife** e aos **pernambucanos**, pela acolhida calorosa. Muito obrigada !!!

A **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP**, à Financiadora de Estudos e Projetos – **FINEP**, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – **PRH-ANP/MCT**, em particular ao **PRH 47**, do Departamento de Engenharia de Produção, Centro de Tecnologia e Geociências da **UFPE**, pelo apoio financeiro. Muito obrigada !!!

E finalmente, aos órgãos de fomento, **FACEPE**, **CAPES** e ao **CNPq**, pelo suporte financeiro. Muito obrigada !!!

“Eu acredito demais na sorte. E tenho constatado que, quanto mais duro eu trabalho, mais sorte eu tenho.”

Coleman Cox

RESUMO

O objetivo principal desta dissertação concentrou-se no desenvolvimento de uma nova técnica experimental para preparação de Redes Metal-Orgânicas Luminescentes (LMOF). A escolha destes materiais, como exemplo para aplicação desta técnica, teve como origem o fato de que estes materiais têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas, devido principalmente, à sua estabilidade térmica, áreas superficiais elevadas, estrutura porosa uniforme. Estas características, conferem as MOFs, alto potencial para aplicações, nas áreas de armazenamento e separação de gás, catálise heterogênea e dispositivos de detecção. Com relação, à preparação deste material, observa-se, que estes têm sido tipicamente sintetizados, através das técnicas solvotérmicas, processo assistido por micro-ondas, líquidos iônicos (IL's) e pela técnica sonoquímica. Apesar de todos os métodos acima, serem adequados, a grande maioria são trabalhosos e muito demorados. Por esta razão, nos sentimos motivados, em desenvolver a técnica não convencional de Ablação a Laser em Ambiente Líquido (ALAL), para sintetizar estas redes. ALAL é uma técnica experimental de baixo custo, poucos parâmetros variáveis e fornecem condições extremas de temperatura e pressão, que não são encontradas em nenhuma outra técnica experimental de síntese, além do fato, de que tem sido extensivamente utilizada nas duas últimas décadas para a síntese de materiais, por exemplo, nanopartículas. Este método, pode ser considerado, um rota de síntese quimicamente limpa, podendo ser enquadrada nos parâmetros da química verde, realizada em única etapa, apresentando elevado rendimento do produto final e, geralmente, o material obtido não apresenta subprodutos, não necessitando de purificação adicional. Neste trabalho, a técnica ALAL foi desenvolvida com êxito para preparação de LMOFs, formadas por íons lantanídeos e ácido 1,3,5-Tricarboxílico (BTC), onde neste caso, foram analisados alguns parâmetros de sínteses, tais como influência do NaNO_3 , proporções entre solventes DMF/ H_2O , a fim, de observar de que maneira estes parâmetros interferiam na preparação do material final obtido. As caracterizações das amostras foram feitas através das técnicas de difração de raios X de pó, espectroscopia FTIR, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fotoluminescência. Os resultados das sínteses juntamente com suas caracterizações, nos permite concluir, que a ablação a laser em ambiente líquido, pode ser considerada, como uma nova ferramenta da próxima geração para a preparação de materiais.

Palavras-Chave: Rota Não-convencional. Ablação a Laser em Ambiente Líquido. Redes Metal-Orgânicas Luminescentes.

ABSTRACT

The main objective of this dissertation focused on the development of a new experimental technique for preparation of Metal-Organic Framework Luminescent (LMOF). The choice of these materials, for example for the application of this technique, originated from the fact that these materials have been extensively studied in the past decades, mainly due to its thermal stability, high surface area, uniform pore structure. These features give the MOFs, high potential for applications in the areas of storage and gas separation, heterogeneous catalysis and sensing devices. With respect to the preparation of this material, is observed these have typically been synthesized by, the solvotérmicas techniques, process assisted by microwave, ionic liquids (IL's) and sonochemical techniques. Despite all the above methods are suitable, most are cumbersome and time consuming. For this reason, we feel motivated to develop unconventional technique of laser ablation in liquid environment (LALE), to synthesize these networks. LALE it is a low cost experimental technique, few variable parameters and provide extreme conditions of temperature and pressure that are not found in any other experimental technique synthesis, besides the fact that it has been used extensively over the last two decades for the synthesis of materials, for example, nanoparticles. This method can be considered a chemically clean synthesis route can be framed in the parameters of green chemistry, performed in a single step, with high yield of the product and, normally, the material obtained does not have byproducts and does not require further purification. In this work, the LALE technique was successfully developed for preparing LMOFs formed by lanthanides and 1,3,5-tricarboxylic acid (BTC), in which case, some parameters syntheses were analyzed, such as the influence of NaNO_3 , proportions between DMF/ H_2O solvents in order, to observe how these parameters interfere in the preparation of the final material obtained. The characterizations of the samples were made through the techniques of powder diffraction X-ray, FTIR spectroscopy, thermal analysis, scanning electron microscopy and spectroscopy of photoluminescence. Results of the syntheses with characterizations allows us to conclude that the laser ablation in a liquid environment can be considered as a new next-generation tool for the preparation materials.

Keywords: Route Unconventional. Ablation Laser Liquid Environment. Frameworks Metal-Organic Luminescent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma hierárquico dos compostos de coordenação. [21]	21
Figura 2: Representação esquemáticas de redes de coordenação 1D, 2D e 3D. Ilustrativamente foi utilizado o íon do ligante orgânico 1,4-benzenodicarboxilato (BDC ²⁻) e o cátion Zn ²⁺ . [23]	22
Figura 3: Comparação das estruturas cúbicas das IRMOFs, formadas quando os íons de Zn ²⁺ coordenados a ácidos dicarboxílicos. [24].....	23
Figura 4: Métodos de síntese de MOFs. (A) Difusão Lenta, (B) Hidro(solvo)térmica, (C) Microondas, (D) Ultrassom, (E) Líquidos Iônicos e (F) Mecanoquímica, (G) Eletroquímica.	25
Figura 5: Potenciais aplicações mais difundidas de MOFs. [29]	28
Figura 6: Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em um íon TR ³⁺ . [36]	30
Figura 7: Representação esquemática dos desdobramentos dos níveis 2S+1LJ do íon lantanídeo trivalente, devido à perturbação do campo ligante. [37]	31
Figura 9: Mecanismo básico da ALAL. [42]	34
Figura 10: (A) Ablação a laser em alvo sólido. (B) Interação dos constituintes da ablação a laser em alvo sólido. [42].....	36
Figura 11: Pulso de laser focado sobre alvo (pó disperso). [42]	37
Figura 12: Esquema experimental de ALAL. [42]	38
Figura 13: Mecanismo do ALAL para formação da Eu(BTC)(H ₂ O) _n . [51]	43
Figura 14: Produto final obtido no final da ablação Eu(BTC)(H ₂ O) ₄ (síntese 1) irradiado com luz ultravioleta ($\lambda = 254$ nm). [51]	44
Figura 15: Difratoogramas experimentais das sínteses 1 [51], 2 e calculado La(BTC)(H ₂ O) ₆ . [52]	45
Figura 16: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H ₃ BTC e das redes de coordenação obtidas na síntese 1 [51] e 2.	46
Figura 17: Zoom dos espectros de absorção na região do infravermelho (região 1800 - 1100 cm ⁻¹) das redes de coordenação obtidas nas sínteses 1e 2.....	47
Figura 18: Curvas de TG e DTG da decomposição térmica da rede Eu(BTC)(H ₂ O) ₄ [51].....	47
Figura 19: Curvas de TG e DTG da decomposição térmica da rede Eu(BTC)(H ₂ O) ₆	48

Figura 20: Imagens de MEV do (a) $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$ [51] e (b) $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$	49
Figura 21: Espectros fotoluminescentes de excitação e emissão da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$. [51].....	50
Figura 22: Espectros fotoluminescentes de excitação e emissão da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$	51
Figura 23: Zoom dos espectros fotoluminescentes emissão (região 578-590 nm) das rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$	52
Figura 24: Curvas de decaimento luminescentes das rede (a) $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$ e (b) $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$	52
Figura 25: Difrátogramas experimentais das sínteses 3,4 e 5, e calculado $\text{La}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$. [52].....	54
Figura 26: Imagens de MEV das redes obtidas nas síntese 3, 4 e 5.	55
Figura 27: Espectros fotoluminescentes de emissão dos materiais obtidos nas sínteses 3, 4 e 5.....	55
Figura 28: Espectros fotoluminescentes de excitação dos materiais obtidos nas sínteses 3, 4 e 5.....	56
Figura 29: Difrátogramas experimentais da síntese 6 e calculado MIL-78 (Y,Eu). [57]	57
Figura 30: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H_3BTC e da redes de coordenação obtida na síntese 6.....	58
Figura 31: Difrátograma experimental da síntese 7, calculado MOF-76 $\text{Tb}(\text{BTC})$ [58] e Tb_2O_3	59
Figura 32: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H_3BTC e da redes de coordenação obtida na síntese 6.....	60
Figura 33: Imagens de MEV dos (a) cristais obtidos na síntese 7 e (b) Tb_2O_3	60
Figura 34: Espectros fotoluminescentes de excitação e emissão do material obtido na síntese 7.	61
Figura 35: Produto obtido no final da ablação síntese 7 irradiado com luz ultravioleta ($\lambda = 254 \text{ nm}$).	61
Figura 36: Curva de decaimento luminescente das rede obtida na síntese 7.	62
Figura 37:Difrátogramas experimental da síntese 8, calculado MOF-76 $\text{Tb}(\text{BTC})$ [58], Tb_2O_3 e Tb_4O_7	63
Figura 38: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H_3BTC e da redes de coordenação obtida na síntese 9.....	64
Figura 39: Espectros fotoluminescentes de excitação e emissão do material obtido na síntese 9.....	65

Figura 40: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H3BTC e das redes de coordenação obtidas na síntese 3, 4 e 5.....	74
Figura 41: Curvas de TGA da decomposição térmica da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$ obtidas nas sínteses 3, 4 e 5.....	75
Figura 42: Curvas de decaimento luminescentes do material obtido na síntese 3.	76
Figura 43: Curvas de decaimento luminescentes do material obtido na síntese 4.	76
Figura 44: Curvas de decaimento luminescentes do material obtido na síntese 5.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Frações Típicas do petróleo. [27].....	26
Tabela 2: Análise elementar do óleo cru típico (% em peso). [28]	27
Tabela 3: Configuração eletrônica dos lantanídeos e de seus íons trivalentes.....	29
Tabela 4: Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4}$, tempos de vida τ , coeficientes de emissão A, razões R entre as intensidade das bandas 5D_0 - $^7F_{0,2}$ e eficiências quânticas η das redes.	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	Objetivos Específicos.....	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1	Metal-Organic Framework (MOF).....	21
3.1.1	Métodos de Síntese de MOF	23
3.1.2	Aplicações das MOFs	25
3.2	Lantanídeos.....	28
3.2.1	Aspectos Gerais.....	28
3.2.2	Luminescência dos íons lantanídeos (Ln^{3+}).....	29
3.3	Ablação a Laser em Ambiente Líquido (ALAL).....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Materiais.....	37
4.2	Procedimento Experimental	37
4.2.1	Sínteses	38

4.4	Instrumentação.....	40
4.4.1	Difração de Raios X de pó.....	40
4.4.2	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	41
4.4.3	Análise Termogravimétrica	41
4.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
4.4.5	Espectroscopia de Luminescência.....	41
4.4.6	Eficiência Quântica de Emissão para as redes com íon Eu^{3+}	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Síntese das Redes Metal-Orgânicas (MOFs)	43
5.2	Redes Metal-Orgânicas de Európio.....	44
5.2.1	Variação de proporção entre os solventes DMF/ H_2O	53
5.2.2	Rede Metal-Orgânica de Ítrio dopada com 5% de Európio.....	56
5.3	Redes Metal-Orgânicas de Térbio	58
5.4	Rede Metal-Orgânica de Gadolínio	63
6	CONCLUSÃO	66

7	PERSPECTIVAS	68
	REFERÊNCIAS	69
	ANEXOS.....	74

1 INTRODUÇÃO

Os principais desafios, da ciência de materiais, consiste, no desenvolvimento de novos materiais, identificação de novas propriedades, e desenvolvimento de novas técnicas experimentais de preparação.

Dentre os inúmeros tipos de materiais, existe um grande interesse nos materiais com íons lantanídeos, devido às suas conhecidas propriedades espectroscópicas, como os longos tempos de vida, da ordem de 10^{-3} s, e elevada pureza de cor causada pelas acentuadas transições f-f. Estas características fotofísicas, vem sendo exploradas no desenvolvimento de sondas [1], de sensor óptico [2] e, termômetros [3].

A partir da observação de Weissman, na década de 1940 [4], que um composto formado por um íon lantanídeo coordenado a um ligante orgânico, pode emitir fortemente luz no visível, quando excitado com radiação ultravioleta, o professor Jean Marie Lehn, propôs o uso destes compostos, como “Dispositivos Moleculares para Conversão de Luz” (DMCL's) [5]. A partir da proposta de Lehn, novas aplicações tecnológicas, tais como sondas ópticas, sensores, marcadores, entre outras, foram propostas.

Entre os vários compostos luminescentes, encontrados na literatura, uma classe interessante de materiais que distingue-se são, as Redes Metal-Orgânicas Luminescentes (LMOFs). Estas estruturas, pertencem a uma classe de material polimérico, que compreende as estruturas de rede tridimensional (3D) de coordenação porosas, composta de íons metálicos ou clusters de metal, conectados por ligantes orgânicos, que funcionam como ponte [6]. Estes materiais tem características atrativas, tais como: alta área superficial, porosidade uniforme, estabilidade térmica, possibilidade de modificação da estrutura por meio de pós-síntese, através, de rotas de funcionalização, vindo a ser, materiais promissores para o armazenamento de gás [7], adsorção de gás [8], catálise heterogênea [9], troca iônica [10] e marcadores [11].

Quanto à preparação desses materiais tipicamente, as MOFs sintetizadas por difusão lenta, síntese hidro(solvo)térmica [12], processo assistido por micro-ondas [13], pela técnica de sonoquímica [14], eletroquimicamente [15], preparadas em líquidos iônicos (IL's) [16], pela técnica mecanoquímica [17] e através do uso de templates [18]. Apesar

de todos estes métodos, serem adequados para a preparação de MOFs, a maioria deles são demorados, trabalhosos, com exceção, dos processos assistidos por micro-ondas e pela técnica sonoquímica, porém, suas reações podem gerar sub-produtos. Portanto, novos métodos, são sempre bem-vindos para minimizar este efeitos indesejado.

Uma técnica de síntese não-convencional, e pouco usada para a preparação de materiais é, a Ablação a Laser em Ambiente Líquido (ALAL). Esta técnica tem sido extensivamente utilizada nas últimas duas décadas - no início, na preparação de soluções coloidais de nanopartículas metálicas [19], e subsequentemente, na preparação de óxidos metálicos [20] e alguns tipos de semicondutores. Esta técnica mostrou-se capaz, de rapidamente preparar materiais nanoestruturados de várias composições, morfologias e fases.

As razões para a utilização desta técnica, parece ser, o fato de, ALAL poder ser considerada, uma síntese quimicamente limpa e, de única etapa, onde, através desta técnica, é possível preparar uma variedade de novos materiais nanoestruturas, com elevado rendimento do produto final, e geralmente, o material obtido não apresenta subprodutos e, não há necessidade de purificação adicional. Além disso, é uma técnica experimental de baixo custo, que apresenta poucos parâmetros de controle, e as condições de temperatura (10^3 K) e pressão (10^9 Pa) elevadas, favorecem a formação de fases metaestáveis incomuns. [20]

Sendo assim, nos sentimos motivados para propor a preparação de MOFs por esta rota de síntese não-convencional ALAL, com o objetivo de minimizar os problemas enfrentados pelos métodos sintéticos atuais, utilizados na obtenção destes materiais. Sendo assim, protocolos de síntese foram desenvolvidos a cada síntese nova, íons metálicos foram variados, com a finalidade de mostrar a versatilidade desta técnica. Parâmetros sintéticos, tais como, proporção entre solventes foram variados, a fim, de verificar como este parâmetro interfere no produto final obtido, visto que, estamos desenvolvendo uma nova rota de síntese para este material.

2 OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar Redes Metal-Orgânicas Luminescentes (LMOFs), formadas por íons Lantanídeos (Ln^{3+}) e Ácido Benzeno-1,3,5-Tricarboxílico (BTC), através de uma nova rota de síntese: Ablação a Laser em Ambiente Líquido (ALAL).

2.1 Objetivos Específicos

- Desenvolver protocolos de síntese para esta nova metodologia, uma vez que, este método não convencional de síntese, requer uma metodologia para cada sistema estudado;

- Sintetizar LMOFs com os seguintes íons metálicos: Ln^{3+} = Európio (Eu^{3+}), Térbio (Tb^{3+}) e Gadolínio (Gd^{3+});

- Sintetizar Mix-MOF, formada por Ítrio dopada com 5% de Európio;

- Para as LMOFs Eu, avaliar:
 - Influência da presença ou não do NaNO_3 no meio reacional;
 - Proporção entre os solventes DMF/ H_2O ;
- Para as LMOFs Tb, avaliar:
 - Influência de diferentes alvos na ablação, Tb_2O_3 e Tb_4O_7 .

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Metal-Organic Framework (MOF)

O desenvolvimento, da química do estado sólido, está relacionado, em parte com o desenvolvimento dos compostos de coordenação. A partir, da elucidação das principais características das estruturas geométricas dos complexos metálicos, feitas inicialmente por Alfred Werner (1866-1919), o número de compostos de coordenação novos produzidos em laboratórios cresceram muito ao longo das décadas, tornando-se, foco de pesquisas nos mais diversos ramos da ciência e tecnologia.

O fluxograma da figura 1, apresenta, a hierarquia dos compostos de coordenação, segundo as novas resoluções da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), no qual, as MOFs compõem uma subdivisão das redes de coordenação. [21]

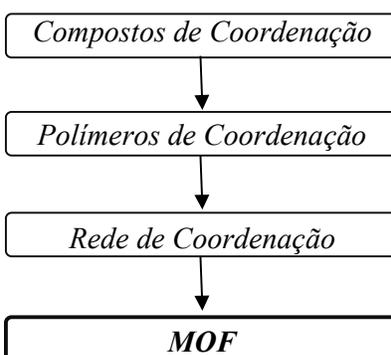


Figura 1: Fluxograma hierárquico dos compostos de coordenação. [21]

Durante muito tempo, os termos polímeros de coordenação, rede de coordenação e metal-organic framework (MOF) eram utilizados como sinônimos, gerando grandes discussões. Em 2013 a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), publicou uma recomendação onde estabelece o uso de cada termo. É dito que polímero de coordenação é todo composto de coordenação que se estende continuamente em 1, 2 e 3 dimensões, através de ligações coordenadas. O termo rede de coordenação deve ser utilizado para designar composto de coordenação que apresentem estrutura em 2 ou 3 dimensões. Já a sigla MOF deve ser utilizada para aqueles compostos de coordenação que apresentem poros. [21]

MOFs são uma classe emergente de materiais cristalinos porosos construídos por subunidades ou SBUs, compostas por íons metálicos conectados a ligantes orgânicos através de grupos de coordenação, tais como, carboxilatos. As SBUs são espécies químicas simples, nas MOFs elas são compostas de cluster que são ligados entre si por ligantes orgânicos [22] (figura 2).

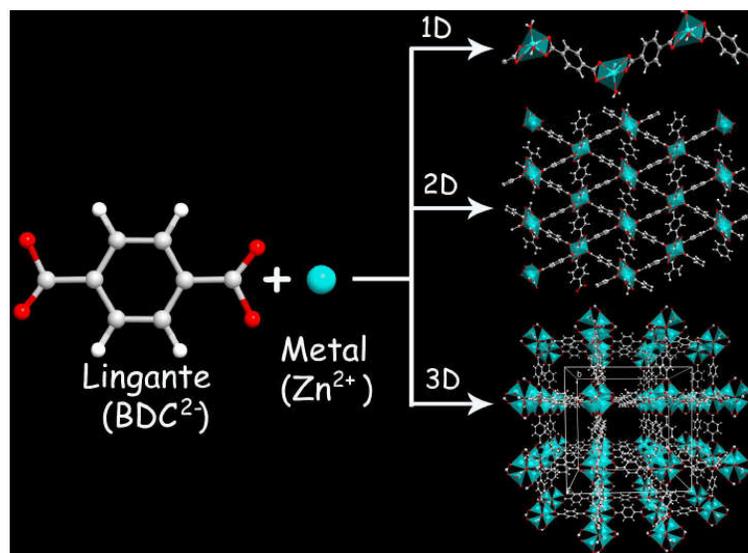


Figura 2: Representação esquemática de redes de coordenação 1D, 2D e 3D. Ilustrativamente foi utilizado o íon do ligante orgânico 1,4-benzenodicarboxilato (BDC²⁻) e o cátion Zn²⁺. [23]

Para obtenção das MOFs, normalmente, são utilizados ligantes orgânicos multidentados, onde dependendo do tamanho e da funcionalização desses ligantes, é possível controlar o tamanho dos poros na estrutura. Os íons metálicos utilizados, normalmente possuem estado de oxidação +2 ou +3. Como os metais podem apresentar geometrias diferentes, eles são responsáveis por definir a topologia da rede. MOFs que apresentam mesma topologia, diferindo apenas no tamanho ou, na funcionalização dos ligantes, são conhecidas como, Redes Metal-Orgânicas Isoreticulares (IRMOF – do inglês *Isorecticular Metal-Organic Frameworks*), figura 3. [24]

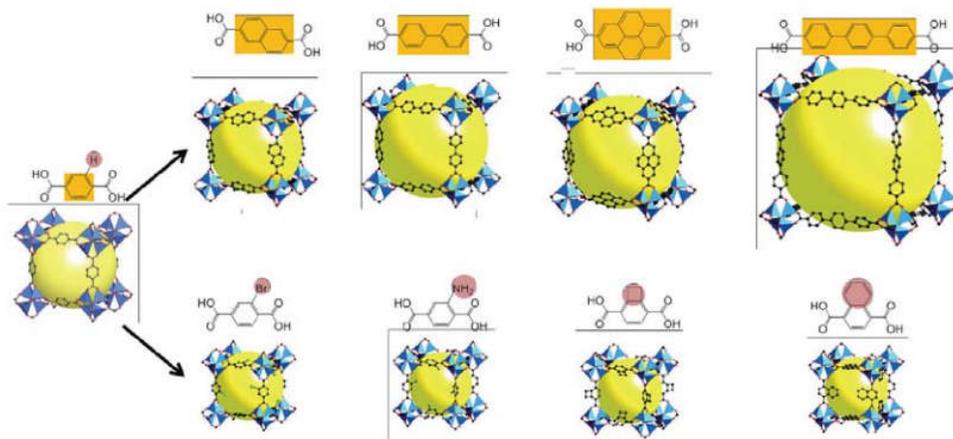


Figura 3: Comparação das estruturas cúbicas das IRMOFs, formadas quando os íons de Zn^{2+} coordenados a ácidos dicarboxílicos. [24]

Devido a essa versatilidade, as MOFs apresentam propriedades bastante interessantes, tais como, baixa densidade, elevado volume de poro livre e elevada área superficial específica, o que amplia as possibilidades de aplicação para estes materiais em áreas bem distintas, tais como, separação e/ou armazenamento de gases [7-8], liberação de fármacos [25], catálise [9], dentre outros.

3.1.1 Métodos de Síntese de MOF

Vários fatores devem ser levados em consideração na síntese de MOFs, tais como, temperatura, concentrações dos reagentes, tempo de reação e rota de síntese. Abaixo seguem alguns dos principais métodos de síntese utilizados no preparo destes materiais.

Dentre os métodos observa-se que, a síntese por difusão lenta (figura 4A), tem como princípio básico a dissolução de reagentes de partida num solvente apropriado. A mistura reacional é mantida num sistema aberto, ou parcialmente aberto, à temperatura ambiente. A evaporação lenta do solvente promove o crescimento dos cristais. Este método de síntese é bastante lento podendo levar desde algumas semanas a vários meses. [26]

A síntese hidro(solvo)térmica, utiliza aquecimento elétrico, onde neste caso, a reação ocorre em recipiente fechado (reator) (figura 4B), sob pressão autogerada e normalmente em temperaturas acima da temperatura de ebulição do solvente. Os

inconvenientes desta técnica residem na necessidade de usar elevadas temperaturas e longos tempos de reação, tipicamente dias. [12]

A síntese assistida por micro-ondas, ocorre em recipiente fechado (reator) (figura 4C), consiste em submeter uma mistura contendo os reagentes e solvente, ou mistura de solventes, a um campo elétrico oscilante que se acopla com os momentos de dipolo permanente das moléculas no meio de síntese, induzindo rotações moleculares, resultando assim na rápida geração de calor. [13]

A síntese por sonoquímica (figura 4D), consiste em introduzir no meio reacional, uma sonda de ultrassom com potência ajustável. Durante a sonicação, há a formação e colapso de pequenas bolhas na superfície da sonda, produzindo temperaturas locais da ordem de 5000K e pressões da ordem de 1000bar. [14]

A síntese eletroquímica (figura 4G), emprega eletrodos ativos onde os íons metálicos são fornecidos continuamente, através da dissolução anódica e, reagem com os ligantes dissolvidos em um meio eletrolítico. A deposição do metal no cátodo é evitada utilizando-se solventes próticos, resultando na geração de hidrogênio. [15]

A síntese usando líquido iônico como solvente (figura 4E) vem atraindo atenção devido às propriedades únicas desse tipo de composto, como sua pressão de vapor quase zero, excelente solvatação, fácil recuperação e alta estabilidade térmica. [16]

A técnica mecanoquímica (figura 4F), consiste na moagem dos reagentes. Emprega a quebra mecânica de ligações intramoleculares por moagem, seguido por uma transformação química. A utilização de pequenas quantidades de solventes às vezes se faz necessário. [17]

Um outro procedimento experimental, que vem se destacando, é a utilização de “moléculas molde” durante a síntese, conhecidas como *templates*. Com esta metodologia, consegue-se controlar a morfologia externa e interna dos materiais, induzir o crescimento em determinados eixos cristalográficos e controle de tamanho de partícula. [18]

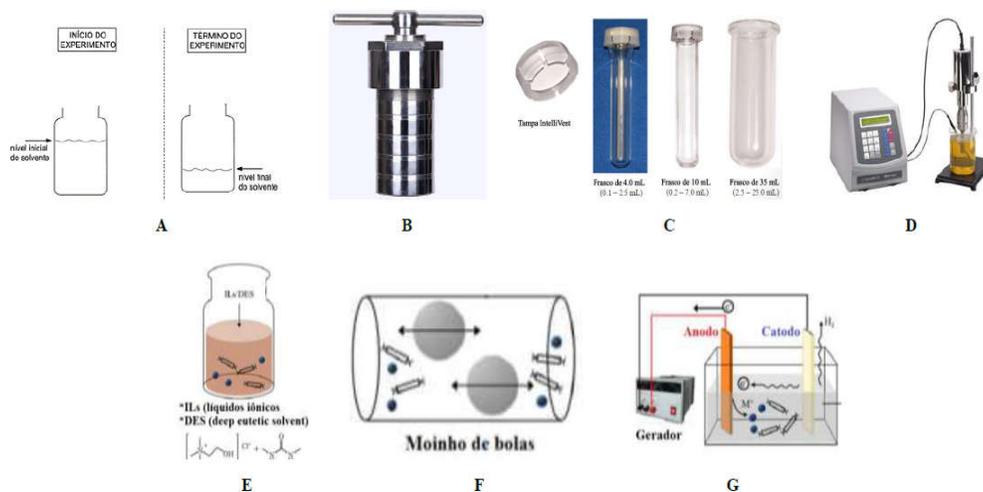


Figura 4: Métodos de síntese de MOFs. (A) Difusão Lenta, (B) Hidro(solvo)térmica, (C) Microondas, (D) Ultrassom, (E) Líquidos Iônicos e (F) Mecanoquímica, (G) Eletroquímica.

Embora, estes métodos sejam satisfatórios em alguns aspectos, conferindo bons resultados de síntese, a grande maioria são métodos demorados, salvo a síntese por micro-ondas, alguns requerem aparato experimental complexos, algumas síntese requerem mais de um etapa para sua realização, geram subprodutos. Sendo assim, com a finalidade de minimizar estas dificuldades, neste trabalho propomos o uso de uma rota não convencional para a síntese destas MOFs.

3.1.2 Aplicações das MOFs

Devido as características, tais como, porosidade, alta área superficial e alta estabilidade térmica, decorrentes da interação entre o metal e o ligante, as principais aplicações das MOFs giram em torno destas características, como mostra a figura 7.

Dentre as inúmeras aplicações em diversas áreas, tais como, biológica, na estocagem e liberação de fármaco [25], química orgânica no processo de catálise [9], iremos destacar, as possíveis aplicações destes materiais em indústrias petrolíferas.

Com a crescente demanda mundial por produtos de petróleo, grande atenção tem sido dada à transformação de frações pesadas e residuais de óleo para destilados médios. O processamento dos resíduos é de alta complexidade devido ao tamanho das moléculas, alto ponto de ebulição e alto conteúdo de enxofre, nitrogênio e metais. Ao mesmo tempo, torna-se claro que o petróleo existente em muitas reservas é pesado, e com alto conteúdo de enxofre. [27]

O petróleo contém centenas de compostos químicos, e como separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível, normalmente, o petróleo é separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A tabela 1 mostra as frações típicas que são obtidas do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	C ₁ – C ₂	Gás combustível
Gás liquefeito de petróleo - GLP	até 40	C ₃ – C ₄	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 – 175	C ₅ – C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175 – 235	C ₁₁ – C ₁₂	Iluminação, combustível de avião e jato
Gasóleo leve	235 – 305	C ₁₃ – C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 – 400	C ₁₈ – C ₂₅	Combustível, matéria-prima p/ lubrificantes
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ – C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduo	acima de 510	C ₃₈	Asfalto, piche, impermeabilizantes

Tabela 1: Frações Típicas do petróleo. [27]

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás. Entretanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes às dadas na Tabela 2. [27]

Elemento	% em peso
Hidrogênio	11 – 14
Carbono	83 – 87
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2
Metais	até 0,3%

Tabela 2: Análise elementar do óleo cru típico (% em peso). [28]

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo, e sua concentração média é de 0,65 % em peso, com uma faixa apresentando valores entre 0,02 e 4,00 %. O enxofre ocorre no petróleo nas formas de sulfetos, polisulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (muito raro). [27-28]

Sendo um elemento indesejável em qualquer combustível, o enxofre causa problemas diversos, tanto decorrente da formação de ácido sulfúrico, causando corrosão nos mais diversos equipamentos, como também provocando aumento da produção de H₂S, contribuindo para a poluição global.

Diante deste cenário, e a necessidade de redução deste elemento indesejado, as redes metal-orgânicas tem grande potencial para aplicações nesta área, na separação e estocagem de gás, devido suas estruturas apresentarem poro em potencial e elevada estabilidade térmica, ressaltando que, estas estruturas permitem funcionalização a partir da qual se tem o controle do tamanho de poros.

As redes metal-orgânicas luminescentes (LMOFs), devido sua propriedade luminescente, tem grande potencial na aplicação de sensores luminescentes. Sendo assim, utilizando as LMOFs têm-se, além da potencial aplicação em estocagem e separação de gás, o acompanhamento destes processo através de suas propriedades luminescentes.



Figura 5: Potenciais aplicações mais difundidas de MOFs. [29]

3.2 Lantanídeos

3.2.1 Aspectos Gerais

Atualmente, existe um grande interesse em materiais luminescentes, devido, as suas inúmeras aplicabilidades, tais como: marcadores [11], termômetros [3,30], sondas espectroscópicas [1], entre outras. Tendo em vista, a variedades de aplicações tecnológicas, uma grande parte dos grupos de pesquisas, envolvidos com sínteses de MOFs, tem investido maior atenção nas MOFs formadas por, ligantes orgânicos conjugados á íons lantanídeos (Ln^{3+}) luminescentes [31-33], obtendo Redes Metal-Orgânicas Luminescentes (LMOFs). Os íons lantanídeos destacam-se devido, as suas excelentes propriedades luminescentes e as suas variadas formas de coordenação.

Os lantanídeos pertence à classe de elementos do bloco f, que vão do Lantânio ao Lutécio, que apresentam configuração eletrônica do tipo $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$, onde, o n assume valores de 0-14. A tabela 1, apresenta a configuração eletrônica destes elementos e, de seus íons trivalentes. Embora, alguns elementos tenham estados de oxidação variável +2 e +4, o mais comum e mais estudado é o +3.

<i>Elemento</i>	<i>Configuração eletrônica dos elementos</i>	<i>Configuração eletrônica dos íons trivalentes</i>
-----------------	--	---

La (Z=57)	[Xe]4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰
Ce (Z=58)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹
Pr (Z=59)	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²
Nd (Z=60)	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³
Pm (Z=61)	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴
Sm (Z=62)	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵
Eu (Z=63)	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶
Gd (Z=64)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷
Tb (Z=65)	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸
Dy (Z=66)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
Ho (Z=67)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
Er (Z=68)	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹
Tm (Z=69)	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²
Yb (Z=70)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³
Lu (Z=71)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴

Tabela 3: Configuração eletrônica dos lantanídeos e de seus íons trivalentes.

Analisando-se a configuração eletrônica desses elementos, é possível verificar que os elétrons 4f estão, de certa forma blindados do ambiente externo, pelos subníveis 5d e 6s ocupados. As camadas externas, totalmente preenchidas, tornam os lantanídeos quimicamente semelhantes. Entretanto, as diferenças estão nas propriedades físicas, como, estruturas cristalinas, propriedades magnéticas, provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f e, principalmente nas propriedades ópticas.

3.2.2 Luminescência dos íons lantanídeos (Ln³⁺)

Luminescência é um fenômeno de emissão de fótons, por átomos ou moléculas, quando estes sofrem algum estímulo, que pode ser através de radiação ou outras fontes de energia. Na maioria das vezes, estes fenômenos estão relacionados a emissões na região do visível (400nm - 700nm) do espectro eletromagnético, porém, podem ocorrer também, tanto na região do infravermelho (700nm – 10⁻⁶ m) quanto na do ultravioleta (15nm – 400nm). Como exemplos, desta versatilidade temos que, o íon Tb³⁺ emite na

região do verde [34], enquanto que, o Nd^{3+} emite na região do infravermelho [35]. Ressaltando que, o comprimento de onda da radiação emitida dependerá do íon envolvido e de qual transição eletrônica ocorre.

Considerando os íons lantanídeos, sabe-se que a luminescência observada, é devido as transições internas f-f. Analisando a distribuição radial para as funções de onda dos elétrons 4f, 5s e 5p, verifica-se que os elétrons 4f estão blindados do ambiente externo, pelos subníveis 5s e 5p ocupados, conseqüentemente verifica-se que, os efeitos do campo ligante são muito fracos, tendo as propriedades eletrônicas pouco afetadas pelo ambiente químico, embora estas interações sejam fracas observa-se que o campo ligante e da simetria local do íon, estão intimamente relacionadas com a observação e a intensidade de transições eletrônicas dentro das configurações $4f^n$, figura 6. [36]

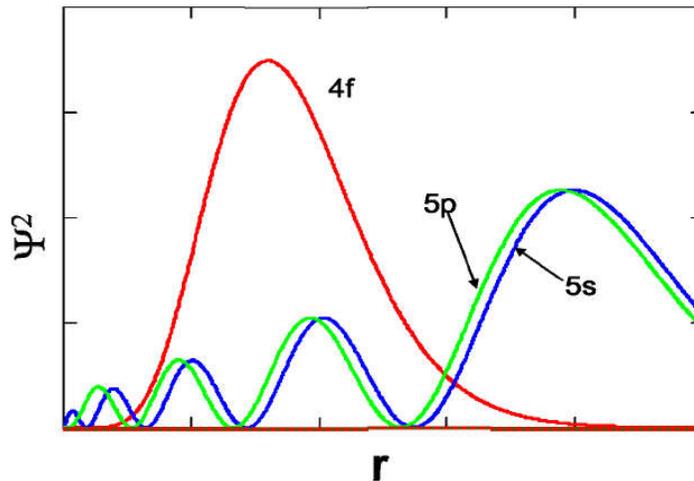


Figura 6: Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em um íon TR^{3+} . [36]

Sendo assim, temos o Hamiltoniano (H_{IL}) que descreve a estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes livres (Eq. 1) é composto pela soma dos seguintes termos [37]:

- a) H_{cc} (Hamiltoniano do campo central): termo que representa a influência do campo central no movimento eletrônico, essa interação fornece as energias dos baricentros e dá origem a outras interações;
- b) H_{ee} (Hamiltoniano da repulsão intereletrônica): termo que representa a interação intereletrônica, que produz o desdobramento da configuração em termos espectroscópicos, ^{2S+1}L , onde, L é o momento angular total e S é o momento de spin total;

- c) H_{so} (Hamiltoniano acoplamento spin-órbita): também chamado de acoplamento L-S ou Russel-Saunders, tem-se o acoplamento do momento de spin total (S) com o momento angular orbital total (L), dando origem ao momento angular total (J) e, conseqüentemente, ao níveis $2S+1L_J$;

$$H_{IL} = H_{cc} + H_{ee} + H_{so} \quad \text{Eq. 1}$$

Além dessas interações intrínsecas ao íon livre, os elétrons 4f podem sofrer interações de menores intensidades associadas às perturbações com o campo ligante. Com a presença da perturbação do campo ligante, o operador Hamiltoniano total (H_T) passa a ser definido pela soma do Hamiltoniano do íon livre (H_{IL}) com o Hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}) [37], Eq. 2:

$$H_T = H_{IL} + H_{CL} \quad \text{Eq. 2}$$

Deve-se ressaltar que, a estrutura dos níveis de energia do íon lantanídeo em um composto, são fortemente dependente da simetria pontual e, conseqüentemente, os estados de energia gerados, são melhores representados pelas representações irredutíveis associadas à simetria a qual o íon está inserido, **figura 7**:

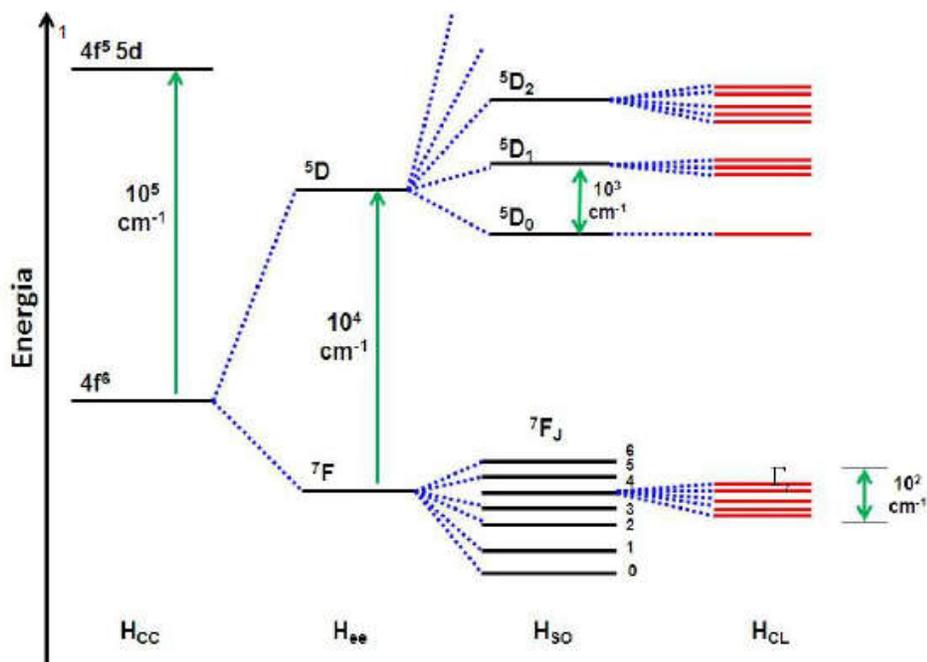


Figura 7: Representação esquemática dos desdobramentos dos níveis $2S+1L_J$ do íon lantanídeo trivalente, devido à perturbação do campo ligante. [37]

Por volta de 1940, as emissões de compostos contendo íons terras raras despertou grande interesse, devido a seu potencial em aplicações em óptica, dispositivos sensores, entre outros. Porém, a dificuldade girava em torno do baixo coeficiente de absorção molar dos íons Ln^{3+} , devido ao fato que as transições eletrônicas f-f envolverem estados de mesma paridade e conseqüentemente serem proibidas pela regra de Laporte. Para minimizar esta dificuldade, tem-se utilizado, compostos orgânicos coordenados a estes íons.

Sendo assim, de acordo com Weissman (1942) [4], em sistemas envolvendo íons lantanídeos e ligantes orgânicos, a luminescência é atribuída à absorção de radiação UV pelo ligante e, conseqüentemente transferência de energia não radiativa para o íon metálico central, processo hoje mais conhecido como efeito antena. Demonstrando que, a excitação na região de absorção do ligante fazia com que, os complexos com Ln^{3+} , apresentassem emissões típicas do íon metálico.

Estes mecanismos podem ser vistos na figura 8, onde é possível observar três mecanismos possíveis, para o processo de transferência de energia entre ligantes e íons lantanídeos [38-41]:

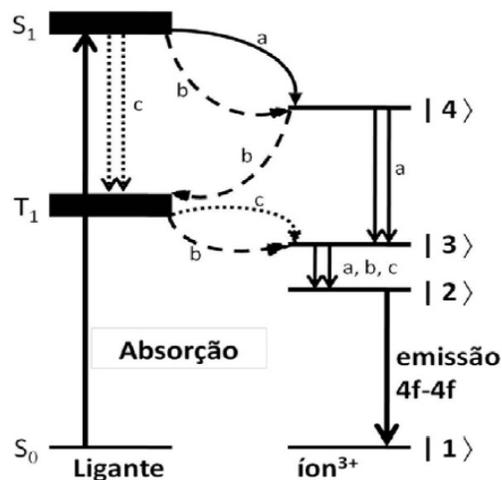


Figura 8: Mecanismos de transferência de energia. [39,41].

- a – o estado excitado (S_1) do ligante transfere energia não radiativa para um estado excitado $|4\rangle$ de maior energia do íon Ln^{3+} , que decai não radiativamente populando o estado emissor de menor energia $|2\rangle$, que então decai radiativamente para o estado fundamental;[38]

- b – o estado excitado (S_1) do ligante transfere energia não radiativamente para um estado excitado $|4\rangle$ de maior energia do íon Ln^{3+} , que retrotransfere energia (transferência de energia metal-ligante) para o estado tripleto de menor energia do ligante T_1 , o qual transfere energia para os estados excitados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ de energias mais baixas do íon Ln^{3+} , que então decaem radiativamente para o estado fundamental;[39]
- c – o estado excitado (S_1) do ligante, por mecanismo de cruzamento intersistemas decai não radiativamente para o estado excitado de menor energia T_1 , que por sua vez transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ de energias mais baixas do íon Ln^{3+} , que então decaem radiativamente para o estado fundamental. [40]

A intensidade da luminescência é consequência de alguns fatores, tais como: absorção de energia pelo ligante, transferência dessa energia para o íon, decaimentos radiativos e não radiativos, presença de molécula do solvente, especialmente água coordenadas e/ou hidratada ao complexo e transferência de carga ligante-metal.

É importante ressaltar a diferença entre transferência de energia e transferência de carga ligante-metal. Transferência de energia, fenômeno que favorece a luminescência e que ocorre devido ao efeito antena, não ocorre transferência de elétrons entre ligante e metal. A energia absorvida pelo ligante, após ser irradiado com UV é transferido ao íon Ln^{3+} , excitando-o. Finalizando com o processo de relaxação do íon, emitindo luz. Transferência de carga ligante-metal, fenômeno supressor da luminescência, ocorre a transferência de elétrons entre ligante e metal. O elétron sai do estado excitado do ligante, vai para o estado excitado do metal, e então volta ao ligante, retornando para o estado fundamental não radiativamente. [41]

3.3 Ablação a Laser em Ambiente Líquido (ALAL)

Nos últimos anos, a síntese de materiais em escala micro e nano estruturados através da técnica de ALAL, ganhou um crescente interesse, em parte, devido a sua versatilidade, baixo custo e, facilidade de execução.

O procedimento experimental de ALAL consiste em irradiar um alvo com um pulso intenso de luz, onde o alvo pode ser uma única peça compacta, um sólido ou, o pó

deste material, dispersos na solução. Independente da forma do alvo, o resultado final desta interação deverá ser idêntico, embora a dinâmica do processo no primeiro caso seja mais lenta.

Embora o procedimento experimental seja simples, a explicação de como os materiais são obtidos é bastante complexa, e os mecanismos ainda não são totalmente conhecidos. O mecanismo básico da ALAL contendo um pó disperso em solução, pode ser resumido na figura 9 [42], observa-se que o processo inicia-se quando as partículas do alvo atingem o foco do pulso de laser, neste momento a ablação ocorre formando uma nuvem de plasma que se expande na solução, este confinamento eleva a pressão e temperatura dentro da pluma a valores da ordem de 10^9 Pa e 10^3 K respectivamente, devido a uma onda de choque produzida pela expansão da pluma [19] (figura 9B). O ambiente líquido, além de prover essas condições críticas de síntese, causa um rápido resfriamento do material contido na pluma, favorecendo assim a ocorrência de estados metaestáveis não usuais para alguns materiais preparados [19]. Dependendo do meio onde o material é ablado, o material da pluma pode agora reagir com as substâncias presentes em solução e formar o composto desejado (figura 9C).

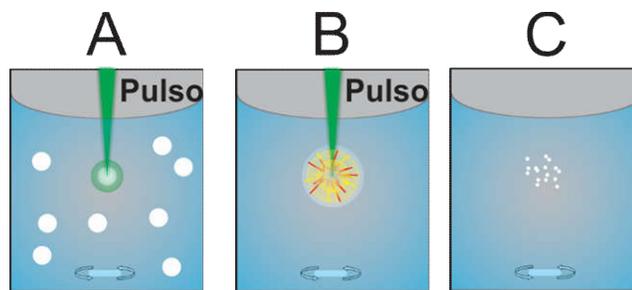


Figura 9: Mecanismo básico da ALAL. [42]

Para pulsos de laser com duração de alguns nanossegundos, como no caso do presente estudo, a transferência de energia é governada pela absorção dos fótons pelo sólido irradiado, que em seguida dissipam a energia absorvida elevando a temperatura da região iluminada. Caso a quantidade de energia transferida do laser para a superfície do alvo exceda um valor mínimo, conhecido por limiar de ablação, o processo de aquecimento supera as perdas de energia e então ocorre uma brusca vaporização do material, neste caso matéria é ejetada do alvo irradiado, este fato caracteriza a ablação laser do material. Vale ressaltar, que este processo de aquecimento e vaporização ocorre numa escala de tempo inferior a duração do pulso [43].

Com base nos resultados, até então expostos na literatura, podemos afirmar que a formação pode ocorrer por diversos mecanismos, tais como: nucleação e crescimento ou, ejeção de gotas quentes e fragmentos do alvo sólido [44]. Por outro lado os parâmetros de síntese podem ser divididos em duas categorias: parâmetros do material-alvo (solvente, soluto, sistema temperatura e pressão) e parâmetros do pulso do laser (comprimento de onda, duração, energia, taxa de repetição, número de pulsos do laser e a área local do alvo) [45]. Estes parâmetros no contexto de preparação de materiais micro e nano estruturados têm influência direta sobre as características dos materiais sintetizados.

O processo de síntese utilizando a técnica ALAL incorpora alguns aspectos dos processos físicos, o Top-down; e métodos de síntese química, o Bottom-up [45]. Sendo assim, a obtenção de materiais utilizando esta técnica pode ser executada basicamente através destas duas metodologias de síntese.

A rota Top-down é a mais difundida na literatura científica, que consiste em utilizar o alvo sólido como material precursor para o processo de síntese, ou seja, o material desejado é preparado por outra técnica qualquer, e em seguida um alvo deste material é preparado e em seguida, este é ablado em solução (figura 10A) [42], conseqüentemente, as estruturas obtidas deverá apresentar a mesma composição química do sólido ablado. Yang e colaboradores utilizou está rota de síntese, na preparação de nano cristais de diamante, a partir da ablação de um alvo sólido de grafite, imerso em solução aquosa [46].

A rota Bottom-up por sua vez, consiste em utilizar o alvo sólido e o ambiente líquido no processo de síntese do material. Na figura 10B [42] observa-se que no processo de ablação do alvo, simultaneamente, existe interação da luz laser com o líquido produzindo subprodutos, que poderão reagir subseqüente para formar o novo material. Outro aspecto interessante no processo de ablação são as condições fora de equilíbrio que este processo promove, ou seja, altas temperaturas e altas pressões de tal modo que novas estruturas podem ser obtidas em decorrências desta condições. Usando este princípio em nosso laboratório, conseguimos pela primeira vez sintetizar o composto nano estruturado hidrocerusita ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), fazendo ablação de um alvo metálico de Pb, imerso em solução de metanol [47]. É importante mencionar aqui, que dependendo do solvente utilizado na síntese é possível obter chumbo metálico Pb^0 e

hidrocerusita quando o solvente é 1-propanol ou 1-butanol, ou, somente hidrocerusita quando o solvente é metanol, ou seja, observa-se que a composição do solvente e sua interação com o pulso de luz é extremamente importante na preparação de materiais.

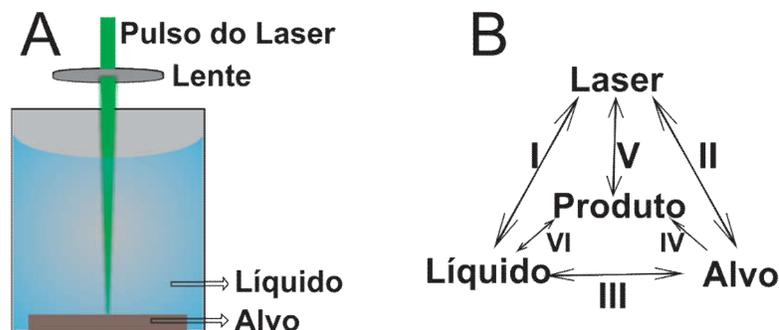


Figura 10: (A) Ablação a laser em alvo sólido. (B) Interação dos constituintes da ablação a laser em alvo sólido. [42]

A técnica ALAL apresenta como principais vantagens: ser uma síntese de única etapa, pode ser aplicada para uma vasta quantidade de materiais, inúmeros tipos de materiais podem ser obtidos, parâmetros de síntese podem ser ajustados de acordo com o tipo de material e solvente [48]. Entretanto, é uma técnica que ainda está em desenvolvimento, onde o rendimento de seus produtos está relacionado com os parâmetros experimentais escolhidos, e a técnica exige compreensão minuciosa dos processos químicos e físicos envolvidos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico ($C_9H_6O_6$), óxidos de európio (Eu_2O_3), ítrio (Y_2O_3), térbio (Tb_2O_3) e (Tb_4O_7), e gadolínio (Gd_2O_3), ambos de grau analítico e procedência Sigma-Aldrich, foram utilizados sem prévia purificação. O nitrato de sódio ($NaNO_3$) 99%, é oriundo da Vetec.

O N,N-Dimetilformamida ($(HCON(CH_3)_2)$ (DMF) e a água, utilizados como solventes.

4.2 Procedimento Experimental

Ablação a Laser em Ambiente Líquido (ALAL) consiste em irradiar um alvo com um pulso de luz de alta potência. Na metodologia desenvolvida para a preparação das MOFs Luminescentes, utilizou-se o alvo na forma de pó disperso em ambiente líquido como mostra a figura 11.

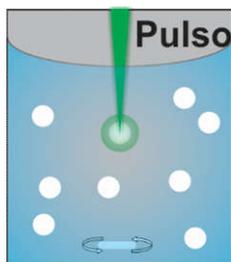


Figura 11: Pulso de laser focado sobre alvo (pó disperso). [42]

A figura 12, mostra o esquema experimental de síntese. Neste caso, utilizou-se o segundo harmônico ($\lambda = 532$ nm) de um laser pulsado de Nd:YAG (Quantel, modelo Brilliant B), operando na frequência de 10 Hz com pulsos de 5 ns de duração para ablar o alvo. A luz foi focalizada no centro do béquer por uma lente de 5 cm de distância focal formando uma imagem de 1 mm de diâmetro. O alvo foi disperso na solução através da agitação magnética, sendo ablado por tempo suficiente para a formação do material. [42] Em seguida, as amostras foram lavas exaustivamente e, em seguida, secas a vácuo para posterior caracterização.

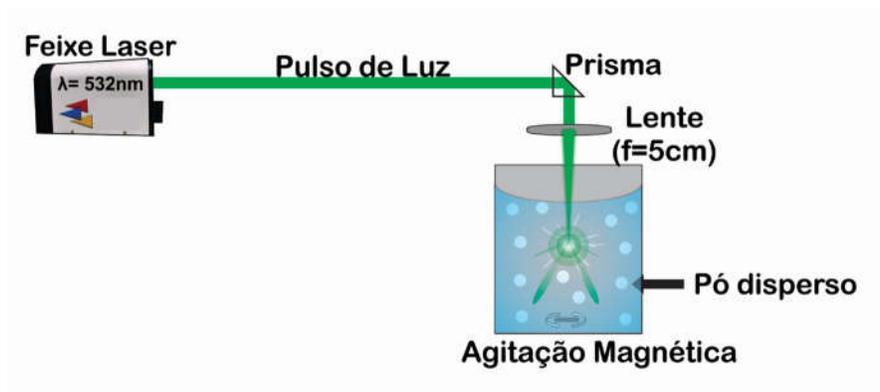


Figura 12: Esquema experimental de ALAL. [42]

4.2.1 Sínteses

- *Íon metálico Eu^{3+}*

Síntese 1: Em um béquer $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de óxido de európio (Eu_2O_3) em 10 ml de uma solução de 50%DMF:50% H_2O contendo $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) e $2,353 \cdot 10^{-3}$ mols de NaNO_3 foi disperso. Em seguida, esta solução foi submetido a ablação por 60 minutos sob constante agitação. Em seguida, o material obtido, passou por um processo de lavagem com 50% DMF:50% H_2O e centrifugação por 5 vezes, finalizando com secagem a 60°C sob vácuo.

Síntese 2: Em um béquer $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de óxido de európio (Eu_2O_3) em 10 ml de uma solução de 50%DMF:50% H_2O contendo $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) foi disperso. Em seguida, esta solução foi submetido a ablação por 60 minutos sob constante agitação. Em seguida, o material obtido, passou por um processo de lavagem com 50% DMF:50% H_2O e centrifugação por 5 vezes, finalizando com secagem a 60°C sob vácuo.

Após a realização destas duas sínteses, verificou-se através de resultados, que não é necessário a presença do NaNO_3 no meio reacional para que ocorra a formação da material. Conseqüentemente, decidimos realizar as próximas sínteses sem a presença do NaNO_3 .

A fim de verificar o quão sensível é este método de síntese de redes metal-orgânicas, realizamos um estudo em função da proporção entre os solventes DMF: H_2O .

Síntese 3: Em um béquer $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de óxido de európio (Eu_2O_3) em 10 ml de uma solução de 20%DMF:80%H₂O contendo $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) foi disperso. Em seguida, esta solução foi submetido a ablação por 60 minutos sob constante agitação. Em seguida, o material obtido, passou por um processo de lavagem com 20% DMF:80%H₂O e centrifugação por 5 vezes, finalizando com secagem a 60 °C sob vácuo.

Síntese 4: Em um béquer $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de óxido de európio (Eu_2O_3) em 10 ml de uma solução de 30%DMF:70%H₂O contendo $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) foi disperso. Em seguida, esta solução foi submetido a ablação por 60 minutos sob constante agitação. Em seguida, o material obtido, passou por um processo de lavagem com 30% DMF:70%H₂O e centrifugação por 5 vezes, finalizando com secagem a 60 °C sob vácuo.

Síntese 5: Em um béquer $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de óxido de európio (Eu_2O_3) em 10 ml de uma solução de 40%DMF:60%H₂O contendo $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) foi disperso. Em seguida, esta solução foi submetido a ablação por 60 minutos sob constante agitação. Em seguida, o material obtido, passou por um processo de lavagem com 40% DMF:60%H₂O e centrifugação por 5 vezes, finalizando com secagem a 60 °C sob vácuo.

- *Ítrio dopado com 5% de Európio*

Síntese 6: Para realização desta síntese, o alvo de ablação passou um por um processo diferenciado, antes de ser disperso em solução. Em um almofariz $2,38 \cdot 10^{-5}$ de óxido de európio (Eu_2O_3) foi misturado com $4,52 \cdot 10^{-4}$ mols de óxido de ítrio (Y_2O_3). Este pós foram bem macerados, com intuito, de mistura-los bem. Em seguida foram dispersos, em 10 ml de uma solução de 50%DMF:50%H₂O contendo $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC). Em seguida, esta solução foi submetido a ablação por 60 minutos sob constante agitação. Em seguida, o material obtido, passou por um processo de lavagem com 50% DMF:50%H₂O e centrifugação por 5 vezes, finalizando com secagem a 60 °C sob vácuo.

- *Íons metálicos Tb^{3+} e Tb^{4+}*

Síntese 7: Em um béquer $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de óxido de térbio (Tb_2O_3) em 10 ml de uma solução de 50%DMF:50%H₂O contendo $4,76 \cdot 10^{-3}$ mols de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) foi disperso. Em seguida, foi submetido a ablação por 180 minutos em constante agitação. O material obtido, passou por um processo de lavagem com uma solução 50%DMF:50%H₂O e centrifugação por 5 vezes, finalizando com secagem a 60 °C sob vácuo.

Síntese 8: Em um béquer $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de óxido de térbio (Tb_4O_7) em 10 ml de uma solução de 50%DMF:50%H₂O contendo, $4,76 \cdot 10^{-3}$ mols de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) e 100 µL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), foi disperso. Em seguida, foi submetido a ablação por 30 minutos em constante agitação. O material obtido, passou por um processo de lavagem com uma solução 50%DMF:50%H₂O e centrifugação por 5 vezes, finalizando com secagem a 60 °C sob vácuo.

- **Íon metálico Gd^{3+}**

Síntese 9: Em um béquer $4,76 \cdot 10^{-4}$ mols de óxido de gadolínio (Gd_2O_3) em 10 ml de uma solução de 50%DMF:50%H₂O contendo $4,76 \cdot 10^{-3}$ mols de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) foi disperso. Em seguida, foi submetido a ablação por 60 minutos em constante agitação. O material obtido, passou por um processo de lavagem com uma solução 50%DMF:50%H₂O e centrifugação por 5 vezes, finalizando com secagem a 60 °C sob vácuo.

4.4 Instrumentação

4.4.1 Difração de Raios X de pó

Os padrões de difração foram obtidos em um difratômetro de raios X da Siemens, modelo D5000, com fonte de cobre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), com passo de $0,01^\circ$, tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular (2θ) de $5-50^\circ$.

4.4.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrômetro FT-IR/FT-NIR PerkinElmer, modelo 400, no intervalo de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , usando pastilha de KBr.

4.4.3 Análise Termogravimétrica

A avaliação da estabilidade térmica das amostras foram feitas, via análise termogravimétrica, em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA-60H utilizando porta amostra de alumina, fluxo de 50 mL/min de Ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 °C/min de $25\text{-}900\text{ °C}$.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens foram obtidas usando um microscópio eletrônico modelo JEOL-JSM5900, tendo as amostras previamente sido metalizadas com um filme de 10 nm de espessura de ouro.

4.4.5 Espectroscopia de Luminescência

As propriedades fotoluminescentes (espectros de excitação e emissão, e tempo de vida do estado excitado) foram realizadas utilizando-se um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 ISA. O aparelho é equipado com monocromador duplo de excitação e de emissão, modelo FL-1039/40. Lâmpadas de xenônio de potência de 450 W foram utilizadas espectros estacionários enquanto uma lâmpada pulsada de xenônio de 150 W foi utilizada para a análise dinâmica dos espectros. A intensidade dos resultados foram obtidos com a fotomultiplicadora R928P.

4.4.6 Eficiência Quântica de Emissão para as redes com íon Eu^{3+}

Os parâmetros de intensidade experimentais Ω_2 e Ω_4 , para o íon Eu^{3+} foram determinados a partir dos coeficientes de emissão espontânea através da equação 3:

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0\lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2}$$

onde, χ é o fator de correção do campo local de Lorentz e determinado $n(n^2 + 2)^2/9$ e $\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ ($\lambda = 2$ e 4) é o quadrado do elemento de matriz reduzido e assume os valores de 0,0032 e 0,0023 para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente. Utilizou-se o índice de refração médio ($n = 1,5$). $A_{0\lambda}$ representa o coeficiente de emissão espontânea, que calculada pela expressão:

$$A_{0\lambda} = A_{01} \left(\frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \right)$$

tornando-se a transição por dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência, uma vez que está transição é praticamente insensível ao ambiente químico ao redor do íon. Onde os termos $S_{0\lambda}$ e S_{01} são as áreas sob as curvas relacionadas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, com $\nu_{0\lambda}$ e ν_{01} sendo as energias dos seus respectivos baricentros. O coeficiente de emissão espontânea A_{01} foi determinada a partir da expressão $A_{01} = 0,31 \cdot 10^{11}(n)^3(\nu_{01})^3$. [49-50]

A eficiência quântica de emissão (η) é definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelo íon. Neste trabalho, foi calculada a partir da equação que segue, onde A_{rad} é a taxa de decaimento radiativo, dada por $A_{\text{rad}} = \sum_J A_{0 \rightarrow J}$ ($J = 0-4$) e A_{total} é a taxa de decaimento total, ou seja, $A_{\text{total}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nr}} = 1/\tau$, com τ representando o tempo de decaimento radiativo relacionado à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. [50]

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nr}}}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese das Redes Metal-Orgânicas (MOFs)

A técnica de ALAL como vimos no capítulo 2, consiste em um arranjo experimental simples, onde o processo consiste primeiro da preparação do material alvo, para em seguida ser ablado em solução que contém o solvente e, os reagentes necessários para a formação do material.

Para a confecção do alvo, observamos que existem diferentes formas, que depende de cada tipo de material que pretende-se sintetizar, sendo assim, desde que o material que pretendemos sintetizar são as MOFs, optamos por usar o alvo na forma de pó disperso em solução. Independente da forma dos alvos, a interação da irradiação do alvo com o pulso de luz de alta potência, deverá ser semelhante.

Na **figura 13** observa-se o mecanismo proposto para a obtenção da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n$:

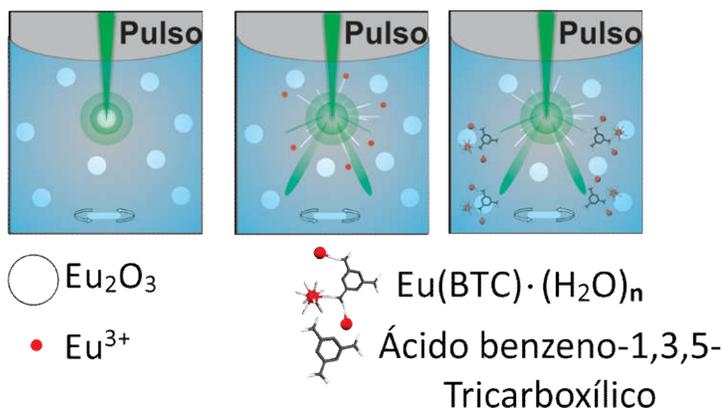


Figura 13: Mecanismo do ALAL para formação da $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_n$. [51]

Neste caso, assim que o pulso de luz interage com a solução, inicia-se o processo de ablação do Eu_2O_3 que resulta na disponibilização de íons de Eu^{3+} para em seguida, reagir com o H_3BTC , formando a rede luminescente. É importante mencionar, que antes da ablação, a solução é translúcida e, à medida que a ablação ocorre a solução adquire uma cor branco leitoso. Ao término da ablação, obtém-se um pó branco que, quando iluminado com luz U.V. apresenta uma intensa luminescência, neste exemplo acima, na região do vermelho, como mostra a figura 14, característico da emissão do íon Eu^{3+} : [51]

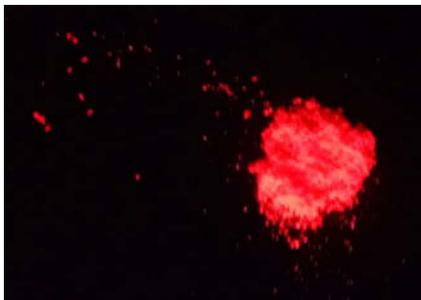


Figura 14: Produto final obtido no final da ablação $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$ (síntese 1) irradiado com luz ultravioleta ($\lambda = 254 \text{ nm}$). [51]

5.2 Redes Metal-Orgânicas de Európio

Esta seção relata as caracterizações das redes metal orgânicas formadas com íon metálico Eu^{3+} . Onde foi estudado, a influência da presença ou não do NaNO_3 (síntese 1 e 2) e a variação de proporção entre os solventes DMF:H₂O 20%:80, 30%:70%, 40%:60%, síntese 3, 4 e 5, respectivamente. Os parâmetros experimentais utilizados na obtenção destas redes são apresentados no capítulo 3.

A figura 15 apresenta os difratogramas de raios x para as sínteses 1 e 2, onde, pode-se observar através dos picos de difração, que, apesar das condições extremas de síntese, as redes obtidas são cristalinas, sendo isomórficas da rede $\text{La}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$ [52].

Porém, verifica-se que seus picos de difração em comparação com o calculado $\text{La}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$, apresentam pequenos deslocamentos na ordem de $0,1^\circ$ - $0,3^\circ$, o qual sugere-se que isto seja, devido a diferença entre os raios dos íons La^{3+} e Eu^{3+} [52].

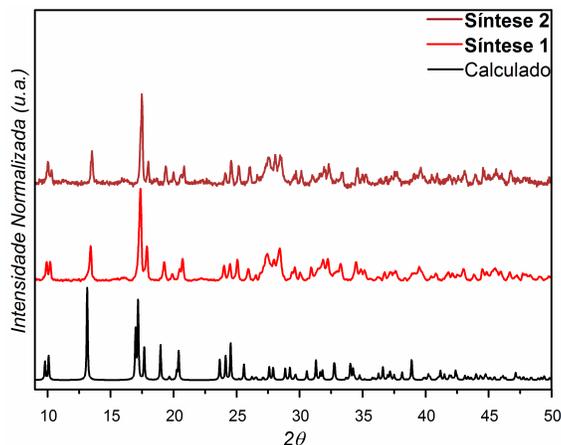


Figura 15: Difratomogramas experimentais das sínteses 1 [51], 2 e calculado $\text{La}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$. [52]

A partir do difratograma de raio x da síntese 2, pode-se concluir, que não há necessidade de utilizarmos a decomposição do íon NO_3^- para produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que acabam sendo agentes oxidantes. Pois, ao averiguarmos cuidadosamente o mecanismo proposto para a síntese, observamos que ablação do Eu_2O_3 produz o Eu^{3+} para se coordenar ao ligante orgânico disponível no meio reacional.

A figura 16 mostra os espectros de FTIR do ácido H_3BTC e das redes obtidas $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$ (síntese 1) [51] e $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$ (síntese 2).

Comparando os dados espectrais do H_3BTC com o das redes de coordenação obtidas, observa-se que estes diferem principalmente no que diz respeito às bandas de absorção atribuídas ao grupo carboxilato. As bandas de estiramento (ν) relativas às ligações C-OH em 1275 cm^{-1} e ao grupo C=O em 1721 cm^{-1} características do ácido, desaparecem nos espectros das redes de coordenação, dando origem, as bandas de estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{ass}) do grupo COO^- em 1373 cm^{-1} e 1556 cm^{-1} , respectivamente, como um evidência que a coordenação do ligante com o íon terra rara ocorreu via os grupos carboxilatos COO^- . [51]

Tendo como base o trabalho de Phillips e Deacons [53-54], que estudaram detalhadamente, a diferença entre as frequências de estiramentos simétrico e assimétrico ($\Delta\nu$) das ligações dos grupos de carboxilatos, em função do seus modos de coordenação e tendo, como referência para comparação os valores de $\Delta\nu$ iônicos dos sais de sódio dos ácidos, observa-se que:

- Complexos carboxilatos unidentados, exibem valores de $\Delta\nu$ muito maiores ($\Delta\nu < 250\text{ cm}^{-1}$) do que os dos complexos iônicos ($\Delta\nu \approx 150\text{ cm}^{-1}$);
- Complexos carboxilatos com coordenação tipo quelante bidentado, apresentam valores de $\Delta\nu$ muito menores que os dos complexos iônicos; normalmente são caracterizados pela diminuição da frequência da banda $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ e aumento da frequência da banda $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ em relação ao composto iônico;

- Complexos carboxilato tipo ponte bidentada, apresentam valores de $\Delta\nu$ próximos aos dos complexos iônicos, normalmente são caracterizados pelo deslocamento das bandas de estiramentos simétricos $\nu_s(\text{COO}^-)$ e assimétricos $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, na mesma direção, tanto no sentido de maior ou menor energia.

Sendo assim, a comparação do valor diferença entre $\nu^{\text{COO}^-}_{\text{ass}}$ (1568 cm^{-1}) e $\nu^{\text{COO}^-}_{\text{as}}$ (1373 cm^{-1}) do ácido $\Delta\nu = 195 \text{ cm}^{-1}$, com o valor apresentado pelas redes de coordenação $\Delta\nu = 183 \text{ cm}^{-1}$, segundo os critérios espectroscópicos de Nakamoto, é uma indicação de que o oxigênio de carboxilato se coordena ao Eu(III) numa forma de coordenação ponte bidentada para as duas redes obtidas. [51]

Adicionalmente observa-se uma larga banda na faixa de $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento O-H indicando a presença de água na estrutura das redes formadas. [51]

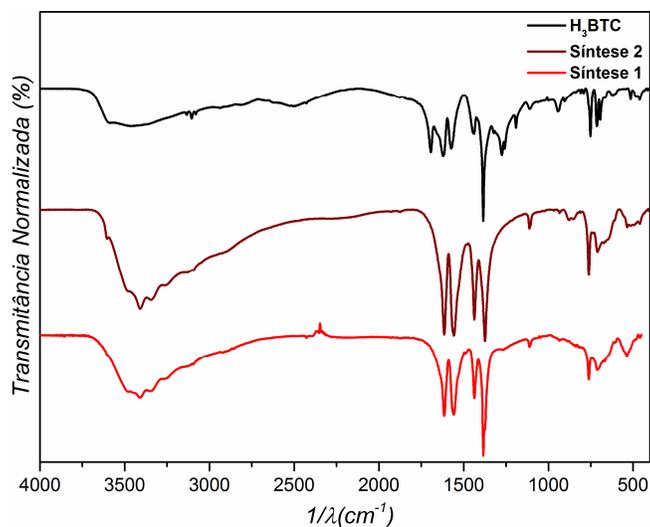


Figura 16: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H₃BTC e das redes de coordenação obtidas na síntese 1 [51] e 2.

Analisando a região entre 1100 e 1800 cm^{-1} na figura 17 observa-se que, o pico em 1384 cm^{-1} na síntese 1, referente ao modo do NO_3^- .

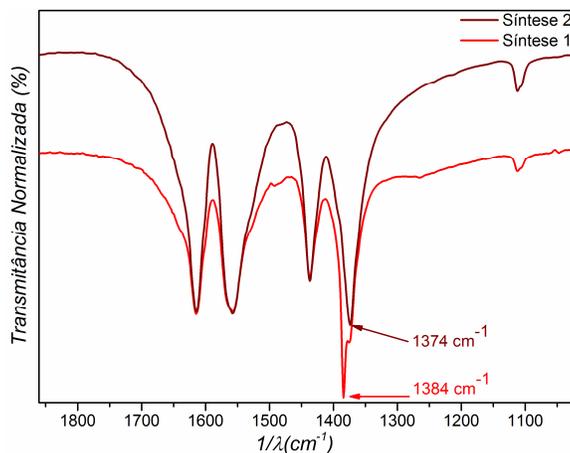


Figura 17: Zoom dos espectros de absorção na região do infravermelho (região 1800 -1100 cm^{-1}) das redes de coordenação obtidas nas sínteses 1 e 2.

As análises termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DrTGA) para as redes obtidas nas síntese 1 e 2, são mostradas nas figuras 18 e 19. Analisando a figura 18, podemos observar que o composto formado é estável até 550 °C e exibe três eventos térmicos. Dois, correspondentes a desidratação, processo em 110 °C e 300 °C, com perda de peso de 15 %, podendo ser atribuído a quatro moléculas de água (cal. 16,58 %), e o terceiro evento em 580 °C, sendo associado à decomposição do ligante orgânico. Estes resultados sugerem fortemente que a composição da rede de coordenação obtida na síntese 1, seja, $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$. [51]

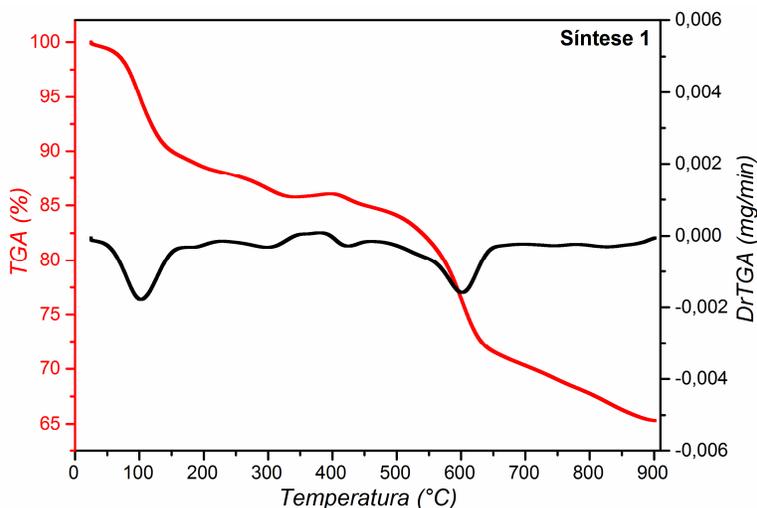


Figura 18: Curvas de TG e DTG da decomposição térmica da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$ [51].

Analisando a figura 19, podemos observar que o composto formado na síntese 2, é estável até 400°C. Esta rede apresenta dois eventos térmicos, correspondentes a

desidratação da rede, entre 77 °C e 320 °C: o primeiro com perda de peso de 16%, podendo ser atribuído a quatro moléculas de água (cal. 16,58%), e o segundo com perda de peso de 8%, podendo ser atribuído a duas moléculas de água (cal. 8,29%). O terceiro evento em 470 °C, sendo associado à decomposição do ligante orgânico. Estes resultados sugerem fortemente que a composição da rede de coordenação obtida na síntese 2, seja, $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$.

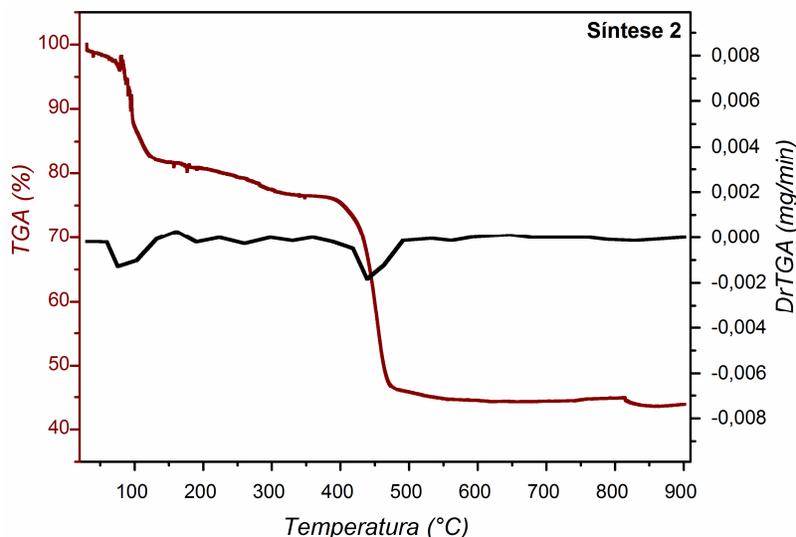


Figura 19: Curvas de TG e DTG da decomposição térmica da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$.

Com base na curva termogravimétrica dos complexo $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$, sugere-se que as moléculas de água estejam coordenadas ao Európio, devido à elevada temperatura de desidratação desta rede. Assim como, sugere-se que na rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$, nem todas as moléculas estejam coordenadas ao Európio, mas retidas na sua estrutura cristalina, devido as baixas temperaturas de desidratação da rede.

Figura 20 (a) mostra a morfologia das redes, analisadas através da microscopia eletrônica de varredura, onde mostra a imagem do material preparado na síntese 1, podemos observar que os cristais apresentam-se em forma de hastes ou bastões com comprimento variando de 100 nm a 2 μm e um diâmetro na ordem de 80-500 nm. [51] Na figura 20 (b), podemos observar que os cristais apresentam-se em forma de agulhas submicrométricas.

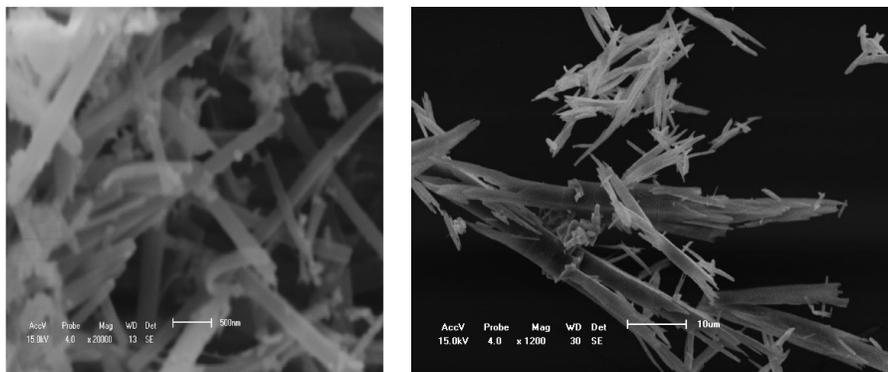


Figura 20: Imagens de MEV do (a) $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$ [51] e (b) $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$.

Com relação a caracterização espectroscópica observasse que, a figura 21 apresenta o espectro de emissão da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$, obtido à temperatura ambiente (298 K), na região de 500-720 nm, com excitação na banda do ligante (~308 nm). Analisando-se o espectro observa-se a presença de bandas finas que correspondem às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), sendo a banda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ conhecida como hipersensível. A partir destes resultados, observa-se que a transferência de energia (ligante BTC)- $^5\text{D}_{0-4}$ (Eu^{3+}), na rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$ é eficiente, pois não observa-se a emissão de banda larga atribuída a fosforescência do ligante (350-600 nm). [51]

O espectro de excitação (figura 21) da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$, obtido à temperatura ambiente (298 K), na região 250-500 nm, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~614 nm), apresenta uma banda larga entre 250 – 350 nm, que é atribuída a absorção do ligante BTC^{3-} , evidenciando que a rede é excitada no próprio ligante e este transfere energia para o íon Eu^{3+} , para que o íon Eu^{3+} apresente luminescência. Este comportamento pode ser caracterizado como um fenômeno de transferência de energia intramolecular ligante-metal, onde, a emissão observada da cor vermelha é oriunda apenas do íon Eu^{3+} . [51]

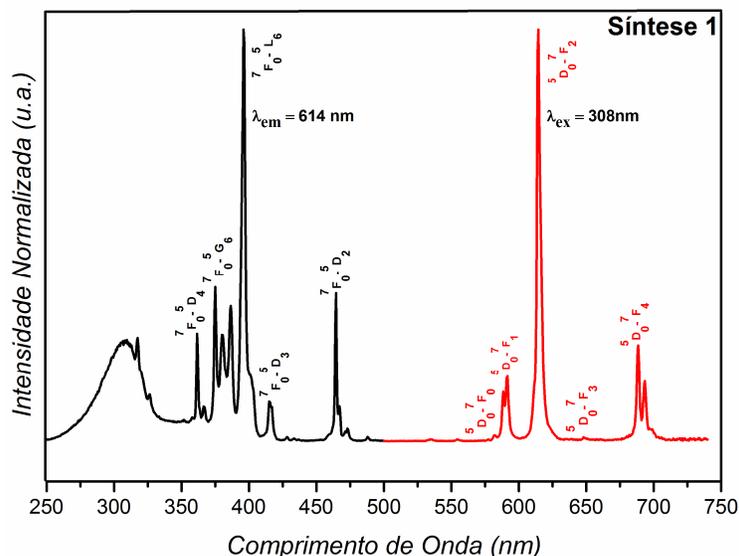


Figura 21: Espectros fotoluminescentes de excitação e emissão da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$. [51]

Comparando o espectro da figura 22, que mostra o espectro de emissão da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$, obtido à temperatura ambiente (298 K), na região de 500-720 nm, com excitação na banda do ligante (~ 300 nm) com o espectro mostrado na figura 21, observa-se um desdobramento da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, que pode ser atribuído a mudança de simetria local do íon na rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$.

A figura 22 apresenta o espectro de excitação da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$, obtido à temperatura ambiente (298 K), na região 250-500 nm com emissão monitorada na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (611 nm). A análise desses resultados nos permite concluir que, observa-se um aumento relativo na banda $\pi\text{-}\pi^*$ do ligante (250-350 nm) em relação à banda observada no espectro da figura 21, isto, evidencia uma maior eficiência na transferência de energia entre ligante-metal (efeito antena). Este resultado sugere que isto, esteja relacionado com a ausência de íons NO_3^- na rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$.

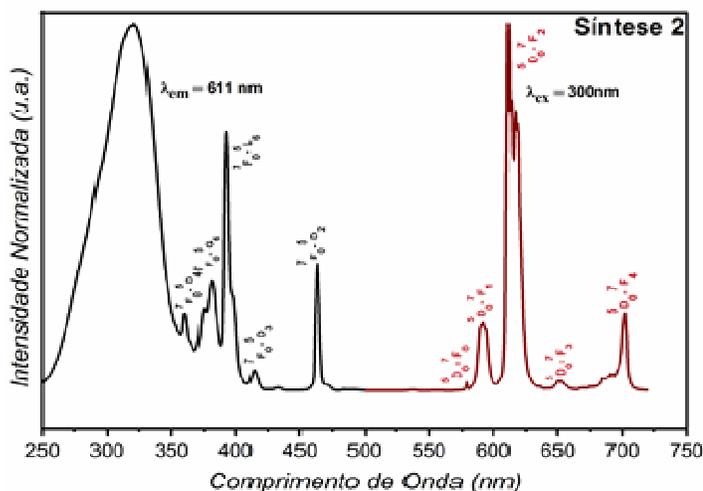


Figura 22: Espectros fotoluminescentes de excitação e emissão da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$.

A figura 23 mostra o zoom da transição ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_0$ dos espectros de emissão das redes obtidas nas sínteses 1 e 2. A análise desse resultado, permite concluir que existe um deslocamento da transição ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_0$ para a região do vermelho para a rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$ (582 nm-17.182,13 cm^{-1}) em relação a rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$, que está em (579 nm-17.271,16 cm^{-1}). Este fato provavelmente está associado ao efeito nefelauxético, que se refere a expansão da nuvem eletrônica, sendo evidenciado através do deslocamento do baricentro da transição ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_0$ (não degenerada). Como, a partir dos resultados anteriores, sugere-se a presença de íons NO_3^- na rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$, e de acordo com a série espectroquímica tem-se que, o íon NO_3^- é um ligante de campo fraco, ou seja, provoca apenas um pequeno grau de desdobramento do campo cristalino, resultando em uma diminuição na magnitude da diferença de energia entre os níveis energéticos. Ainda sugere-se, que este deslocamento, possa está relacionado com uma possível mudança de simetria sugerido anteriormente. [55]

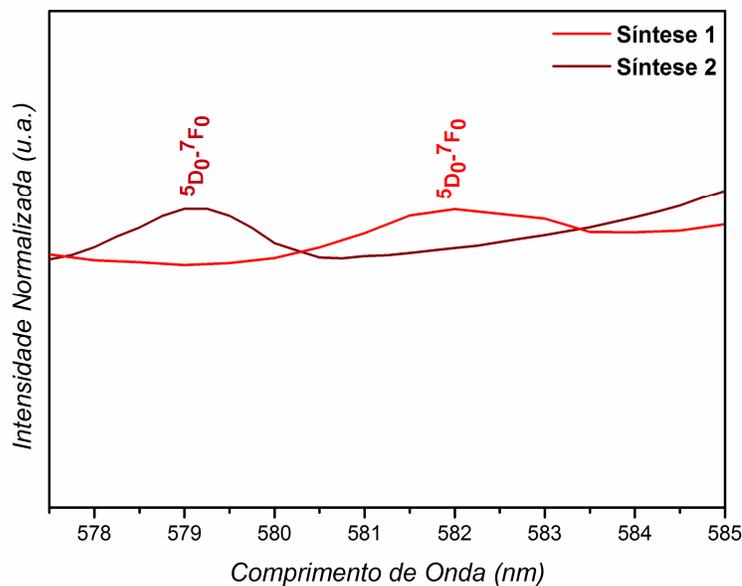


Figura 23: Zoom dos espectros fotoluminescentes emissão (região 578-590 nm) das rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$.

A figura 24 (a e b), mostram as curvas de decaimento luminescente das redes obtidas para as sínteses 1 e 2, obtidas a temperatura ambiente, excitando ambas em seus comprimentos de onda máxima de excitação 308 e 300 nm e, monitorando a emissão no comprimento de onda máximo da transição $^5D_0-^7F_2$. Observa-se um tempo de vida (τ) de 0,22 ms para a rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$ e 0,26 ms para a rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$, resultado este em concordância com a literatura. [56]

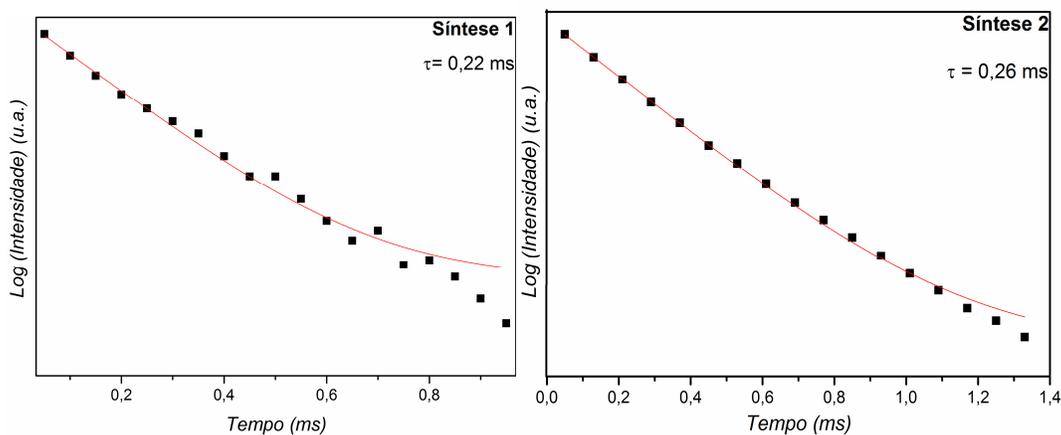


Figura 24: Curvas de decaimento luminescentes das rede (a) $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$ e (b) $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$.

Os dados da tabela 1 mostram os parâmetros de intensidade, tempos de vida, coeficientes de emissão, razões entre intensidade e as eficiências quânticas (η) do nível emissor do íon Eu^{3+} nas redes $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4$ e $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$:

Rede	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	τ (ms)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})	R_{02} (10^{-3})	η (%)
Eu(BTC)(H ₂ O) ₄	8,62	6,41	0,22	415	4.129	4.545	4,96	9,15
Eu(BTC)(H ₂ O) ₆	9,43	4,60	0,26	416	3.429	3.846	5,57	10,8

Tabela 4: Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4}$, tempos de vida τ , coeficientes de emissão A, razões R entre as intensidade das bandas ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_{0,2}$ e eficiências quânticas η das redes.

A rede Eu(BTC)(H₂O)₆ apresentou a maior eficiência quântica. Na tabela 1 podemos observar que este composto também possui o menor coeficiente não radiativo, o que contribuiu para aumentar o valor de η . Os valores do parâmetro R_{02} foram determinados a partir da relação entre as transições ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2$. A rede Eu(BTC)(H₂O)₆ apresentou o menor valor para o R_{02} , indicando que nesse composto o efeito mistura dos J's é menos eficiente [36]. Os valores de Ω_2 e Ω_4 foram obtidos a partir das respectivas transições ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_4$ e da eq. 3 (capítulo 3), que descreve a intensidade de emissão em termos das áreas sob as curvas das transições correspondentes. Os valores dos parâmetros obtidos, sugerem que nestas redes o íon európio está em um ambiente químico pouco polarizável quando comparado a complexos com ligantes β -dicetonados. [36]

Como as curvas de decaimentos luminescentes foram obtidas a temperatura ambiente, tem-se um ligeira diminuição do tempo de vida das emissões da maioria da redes de coordenação, devido ao aumento das contribuições vibracionais que despovam o nível emissor e diminuem as intensidades das emissões.

Sendo assim, a partir desses resultados sugere-se que a presença de íons NO_3^- na rede esteja favorecendo ao aumento de decaimentos não-radiativos juntamente com as contribuições vibrônicas dos osciladores O-H das moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} , atuando como supressores da luminescência, resultando em uma diminuição da eficiência quântica.

5.2.1 Variação de proporção entre os solventes DMF/H₂O

A influência da variação na proporção entre os solventes na síntese da rede Eu(BTC)(H₂O)₆ foi estudada. Os padrões de difração das amostras obtidas nas sínteses

3, 4 e 5, preparadas com proporção de 20%:80%, 30%:70%, 40%:60%, respectivamente, são apresentadas na figura 25.

Os resultados indicam a obtenção da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$, isomórfica da rede $\text{La}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$. Porém, traços de fase secundária foram identificados em todas as amostras, pela presença do pico em $16,15^\circ$. Com base nos dados cristalográficos disponíveis na literatura, não foi possível identificar a fase dessa estrutura.

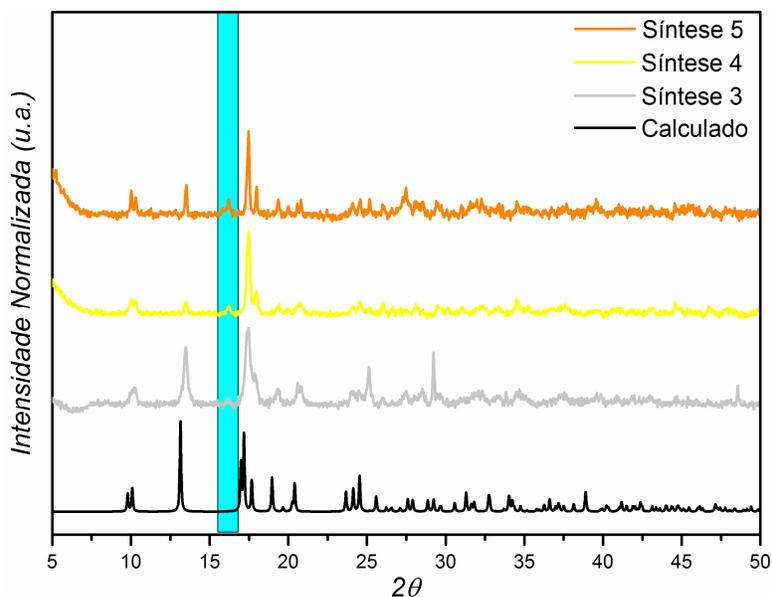


Figura 25: Difratogramas experimentais das sínteses 3,4 e 5, e calculado $\text{La}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$. [52]

Os resultados de absorção na região do infravermelho FTIR e as análises termogravimétricas (TG) das síntese 3, 4 e 5, estão em concordância com os resultados obtidos para a rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$. Os quais podem ser verificados no anexo, como figura 40 e 41, respectivamente.

A Figura 26 mostra a morfologia das redes, analisadas através da microscopia eletrônica de varredura, onde mostra as imagem dos materiais preparados nas sínteses 3 e 4, a partir das quais, podemos observar estruturas semelhantes a fibras e, na imagem do material preparado na síntese 5, observa-se morfologia do tipo bastão. Em todas as imagens, observa-se a presença de segunda fase (destaque em vermelho), porém, no material obtido na síntese 5 observa-se maior quantidade.

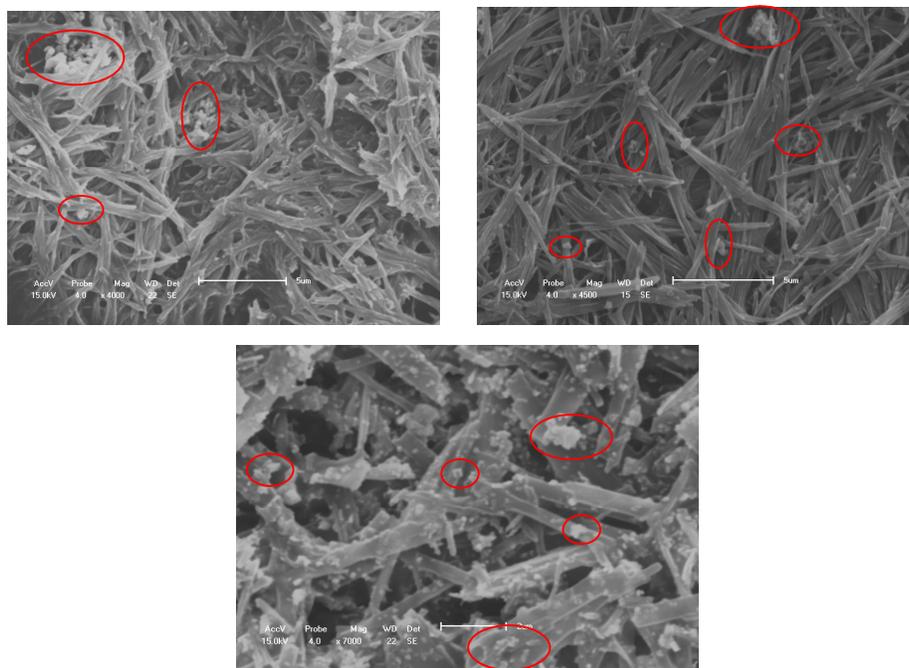


Figura 26: Imagens de MEV das redes obtidas nas síntese 3, 4 e 5.

A figura 27 e 28 apresentam os espectros de emissão e excitação dos materiais obtidos nas sínteses 3, 4 e 5, obtidos à temperatura ambiente (298 K), na região de 500-720 nm e 250-500 nm, respectivamente. Pôde-se concluir que os materiais obtidos nestas sínteses mantiveram o mesmo perfil espectral da rede obtida na síntese 2, $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$.

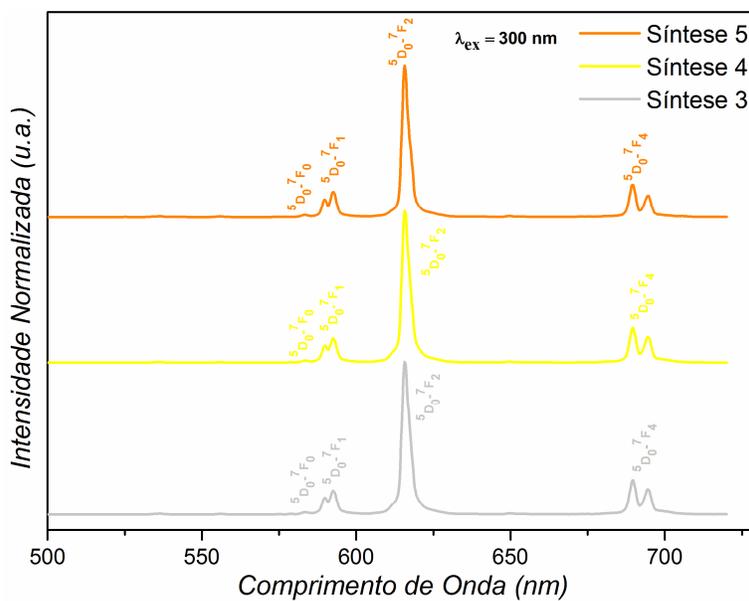


Figura 27: Espectros fotoluminescentes de emissão dos materiais obtidos nas sínteses 3, 4 e 5.

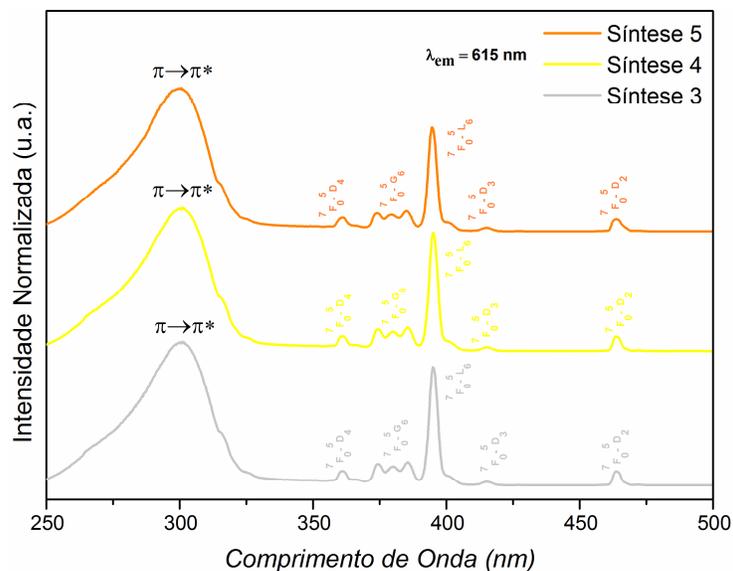


Figura 28: Espectros fotoluminescentes de excitação dos materiais obtidos nas sínteses 3, 4 e 5.

As figuras 42, 43, 44, mostram as curvas de decaimento luminescente das redes obtidas para as sínteses 3, 4 e 5, obtidas a temperatura ambiente, excitando ambas em seus comprimentos de onda máxima de excitação 300 nm e, monitorando a emissão no comprimento de onda máximo da transição 5D_0 - 7F_2 (615 nm). Observa-se um tempo de vida (τ) de 0,17, 0,18 e 0,16 ms, respectivamente para as síntese 3, 4 e 5, sugerindo que a mudança de proporção entre os solventes não influenciaram nas propriedades fotoluminescentes das redes obtidas.

5.2.2 Rede Metal-Orgânica de Ítrio dopada com 5% de Európio

A figura 29 apresenta os difratogramas de raios x para a síntese 6 e o padrão cristalográfico da MIL-78 (Y-Eu) [57], onde, pode-se observar através dos difratogramas que a rede é cristalina. Observa-se ainda a presença de dois picos, um em $29,4^\circ$ e outro em 48° que não existe no padrão. De acordo com os dados cristalográficos disponíveis na literatura, se referem à óxidos.

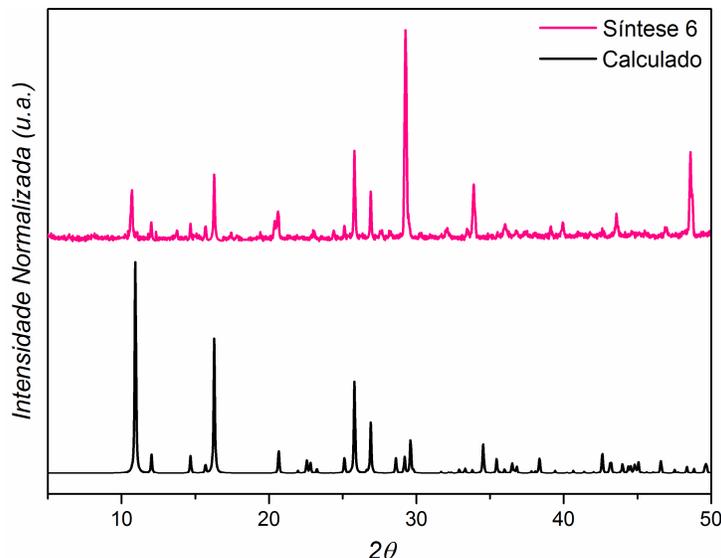


Figura 29: Difratogramas experimentais da síntese 6 e calculado MIL-78 (Y,Eu). [57]

Comparando os dados espectroscópicos de infravermelho do H₃BTC com o da rede de coordenação obtida (figura 30), observa-se que estes diferem principalmente no que diz respeito às bandas de absorção atribuídas ao grupo carboxilato. As bandas de estiramento (ν) relativas aos grupos hidroxila (C-OH) em 1275 cm⁻¹ e ao grupo (C=O) em 1721 cm⁻¹, características do ácido desaparecem nos espectros das redes de coordenação, dando origem, as bandas de estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{ass}) do grupo COO⁻ em 1370 cm⁻¹ e 1559 cm⁻¹, respectivamente, como um evidência que a coordenação do ligante com o íon terra rara ocorreu via os grupos carboxilatos COO⁻.

Sendo assim, a comparação do valor diferença entre ν^{COO-}_{ass} (1568 cm⁻¹) e ν^{COO-}_s (1373 cm⁻¹) do ácido $\Delta\nu = 195$ cm⁻¹, com o valor apresentado pela rede de coordenação $\Delta\nu = 189$ cm⁻¹, segundo os critérios espectroscópicos de Nakamoto, é uma indicação de que o oxigênio de carboxilato se coordena ao íon metálico numa forma de coordenação ponte bidentada para a rede obtida na síntese 6.

Adicionalmente observa-se uma larga banda na faixa de 3000-3500 cm⁻¹, atribuída ao estiramento O-H indicando a presença de água na estrutura das redes formadas.

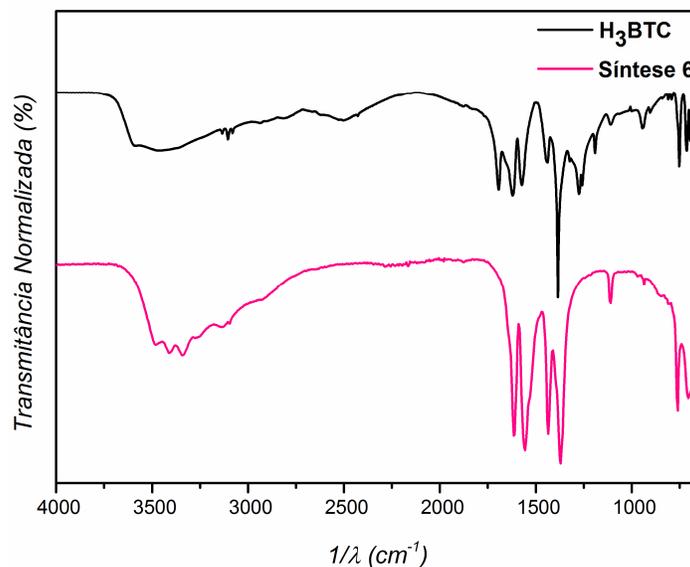


Figura 30: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H₃BTC e da redes de coordenação obtida na síntese 6.

5.3 Redes Metal-Orgânicas de Térbio

Esta seção relata as caracterizações das redes metal orgânicas formadas a partir ablação de dois diferentes tipos de óxidos, Tb₂O₃ e Tb₄O₇. Os parâmetros experimentais utilizados na obtenção destas redes são apresentados no capítulo 3.

A figura 31 apresenta os difratogramas de raios x para a síntese 7 onde observa-se que a rede obtida é cristalina. Porém, os resultados indicam traços de fase secundária, os quais com base nos dados cristalográficos disponíveis na literatura foram identificados como Tb₂O₃.

Como detalhado no capítulo 3, está síntese 7 requereu 3 horas de ablação para que fosse formada a rede Tb(BTC), ressaltando que, foram realizadas ablações em tempos menores, e não houve sucesso na formação do material.

Sugere-se que, na ablação do Tb₂O₃ esteja sendo formado, além da forma iônica Tb³⁺ a Tb⁴⁺, embora que em concentrações menores, e isto, esteja dificultando de alguma forma a formação da rede, e levando a precisar de um tempo maior para a obtenção do material.

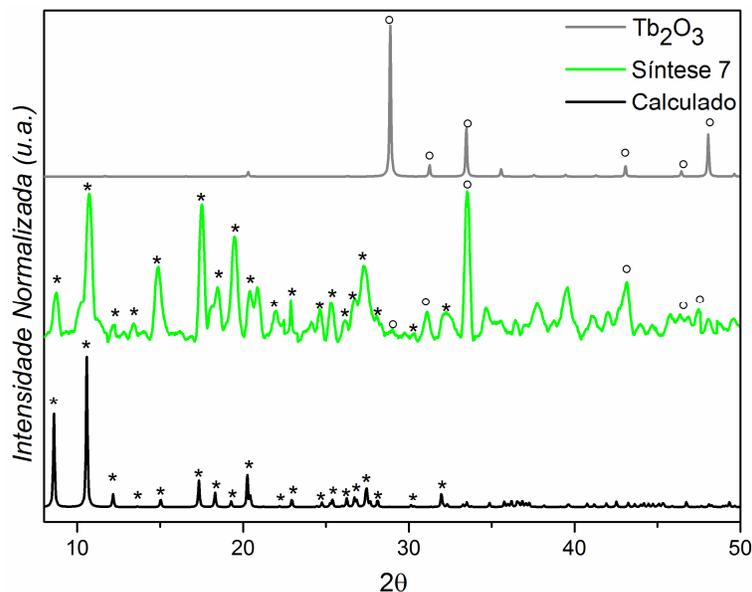


Figura 31: Difratograma experimental da síntese 7, calculado MOF-76 Tb(BTC) [58] e Tb_2O_3 .

A figura 32 mostra os espectros de FTIR do ácido H_3BTC e da rede obtida na síntese 7.

Comparando os dados espectrais do H_3BTC com o das redes de coordenação obtidas, observa-se que estes diferem principalmente no que diz respeito às bandas de absorção atribuídas ao grupo carboxilato. As bandas de estiramento (ν) relativas aos grupos hidroxila (C-OH) em 1275 cm^{-1} e ao grupo (C=O) em 1721 cm^{-1} , características do ácido desaparecem nos espectros das redes de coordenação, dando origem, as bandas de estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{ass}) do grupo COO^- em 1379 cm^{-1} e 1557 cm^{-1} , respectivamente, como um evidência que a coordenação do ligante com o íon terra rara ocorreu via os grupos carboxilatos COO^- .

Sendo assim, a comparação do valor diferença entre ν^{COO-}_{ass} (1568 cm^{-1}) e ν^{COO-}_{as} (1373 cm^{-1}) do ácido $\Delta\nu = 195\text{ cm}^{-1}$, com o valor apresentado pelas redes de coordenação $\Delta\nu = 178\text{ cm}^{-1}$, segundo os critérios espectroscópicos de Nakamoto, é uma indicação de que o oxigênio de carboxilato se coordena ao Tb(III) numa forma de coordenação ponte bidentada.

Adicionalmente observa-se uma larga banda na faixa de $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento O-H indicando a presença de água na estrutura das redes formadas.

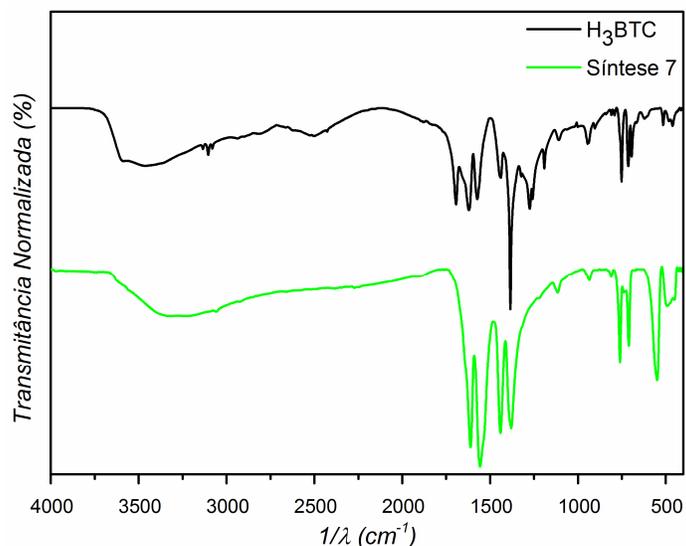


Figura 32: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H_3BTC e da redes de coordenação obtida na síntese 6.

As figuras 33 (a e b) mostram a morfologia da rede e do óxido Tb_2O_3 , respectivamente, analisadas através da microscopia eletrônica de varredura. Podemos observar, na figura 33a que os cristais formados na síntese 7, apresentam-se em forma de bastões submicrométricos. Na figura 33b, mostra imagens do Tb_2O_3 , sendo bem semelhante com o óxido observado juntamente com os bastões.

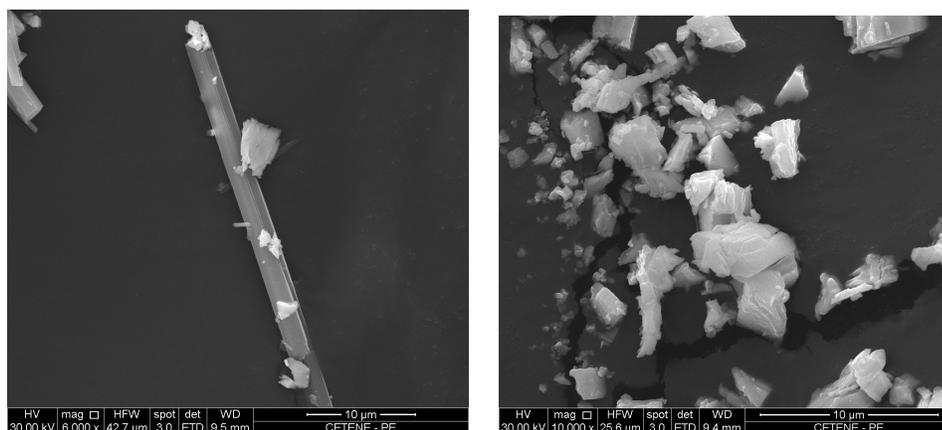


Figura 33: Imagens de MEV dos (a) cristais obtidos na síntese 7 e (b) Tb_2O_3 .

Com relação a caracterização espectroscópica observasse que, a figura 34 apresenta o espectro de emissão do material obtido na síntese 7, à temperatura ambiente (298 K), na região de 500-720 nm, com excitação na banda do ligante (~ 325 nm).

O espectro de excitação (figura 34) do material obtido na síntese 7, à temperatura ambiente (298 K), na região 250-500 nm, com emissão monitorada na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (~ 541 nm), apresenta uma banda larga entre 250 – 350 nm, que é atribuída a absorção do ligante BTC^{3-} , evidenciando que a rede é excitada no próprio ligante e este transfere energia para o íon Tb^{3+} , para que o íon Tb^{3+} apresente luminescência. Este comportamento pode ser caracterizado como um fenômeno de transferência de energia intramolecular ligante-metal, onde, a emissão observada da cor verde (figura 35) é oriunda apenas do íon Tb^{3+} .

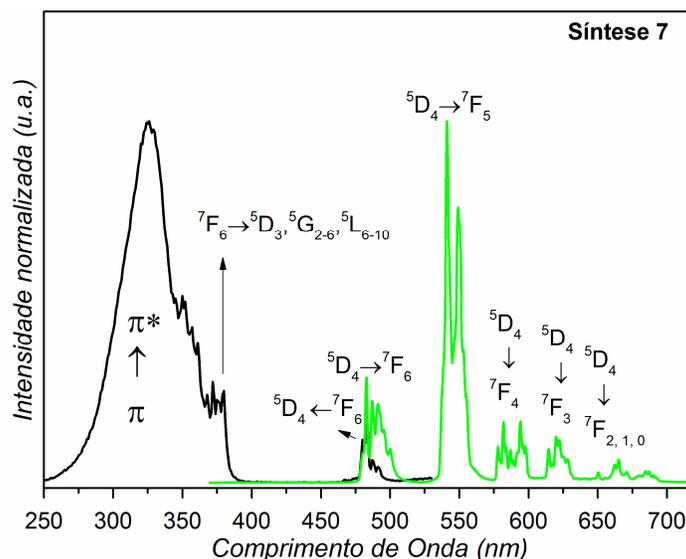


Figura 34: Espectros fotoluminescentes de excitação e emissão do material obtido na síntese 7.

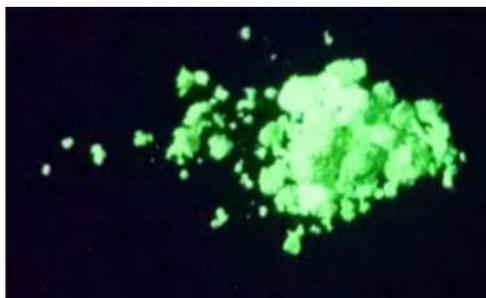


Figura 35: Produto obtido no final da ablação síntese 7 irradiado com luz ultravioleta ($\lambda = 254$ nm).

A figura 36, mostra a curva de decaimento luminescente da rede obtida para a sínteses 7, obtida a temperatura ambiente, excitando em seu comprimento de onda máxima de excitação 325 nm e, monitorando a emissão no comprimento de onda máximo da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Observa-se um tempo de vida (τ) curto de 0,07 ms para o material em relação aos relatados na literatura [56]. A partir da difração de raios X

comprovamos a presença de Tb_2O_3 juntamente com a MOF-Tb, sendo assim, sugere-se que esteja havendo um transferência de energia íon-íon ($Tb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$), favorecendo a ocorrência de decaimentos não radiativos, resultando em uma diminuição no tempo de vida.

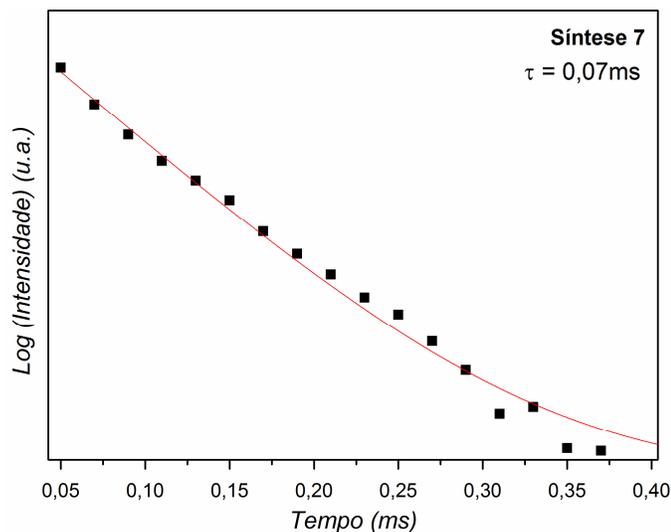


Figura 36: Curva de decaimento luminescente das rede obtida na síntese 7.

Como mencionado anteriormente, precisou-se de um tempo elevado para se obter a rede luminescente de Tértbio. Sendo assim, com objetivo de reduzirmos o tempo de síntese, recentemente resolvemos utilizar como alvo de ablação do Tb_4O_7 na presença de H_2O_2 (agente redutor), a fim de proporcionarmos apenas Tb^{3+} no meio reacional.

A figura 37 apresenta os difratogramas de raios x para a síntese 8 onde, pode-se observar através dos picos de difração, que a rede obtida é cristalina.

A partir destes resultados, é possível identificar que houve uma eficiente redução do Tb^{4+} para Tb^{3+} , visto que não é possível identificar nenhuma fase do Tb_4O_7 na material obtido, resultando em uma rápida formação da rede Eu(BTC) em apenas 30 minutos de ablação. Ainda pode-se adicionar, que existem pequenos traços de óxido Tb_2O_3 no material, porém, em relação ao padrão de difração da síntese 7, em menor quantidade.

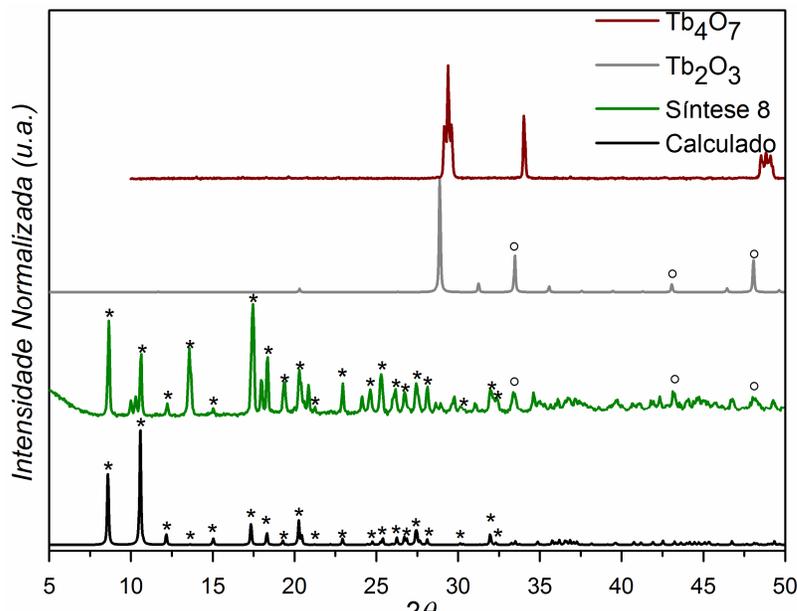


Figura 37: Difratomogramas experimental da síntese 8, calculado MOF-76 Tb(BTC) [58], Tb_2O_3 e Tb_4O_7 .

5.4 Rede Metal-Orgânica de Gadolínio

A figura 38 mostra os espectros de FTIR do ácido H_3BTC e da rede obtida na síntese 9.

Comparando os dados espectrais do H_3BTC com o das redes de coordenação obtidas, observa-se que estes diferem principalmente no que diz respeito às bandas de absorção atribuídas ao grupo carboxilato. As bandas de estiramento (ν) relativas aos grupos hidroxila (C-OH) em 1275 cm^{-1} e ao grupo (C=O) em 1721 cm^{-1} , características do ácido desaparecem nos espectros das redes de coordenação, dando origem, as bandas de estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{ass}) do grupo COO^- em 1380 cm^{-1} e 1556 cm^{-1} , respectivamente, como um evidência que a coordenação do ligante com o íon terra rara ocorreu via os grupos carboxilatos COO^- .

Sendo assim, a comparação do valor diferença entre ν^{COO-}_{ass} (1568 cm^{-1}) e ν^{COO-}_{as} (1373 cm^{-1}) do ácido $\Delta\nu = 195\text{ cm}^{-1}$, com o valor apresentado pelas redes de coordenação $\Delta\nu = 176\text{ cm}^{-1}$, segundo os critérios espectroscópicos de Nakamoto, é uma indicação de que o oxigênio de carboxilato se coordena ao Gd(III) numa forma de coordenação ponte bidentada.

Adicionalmente observa-se uma larga banda na faixa de 3000-3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H indicando a presença de água na estrutura das redes formadas.

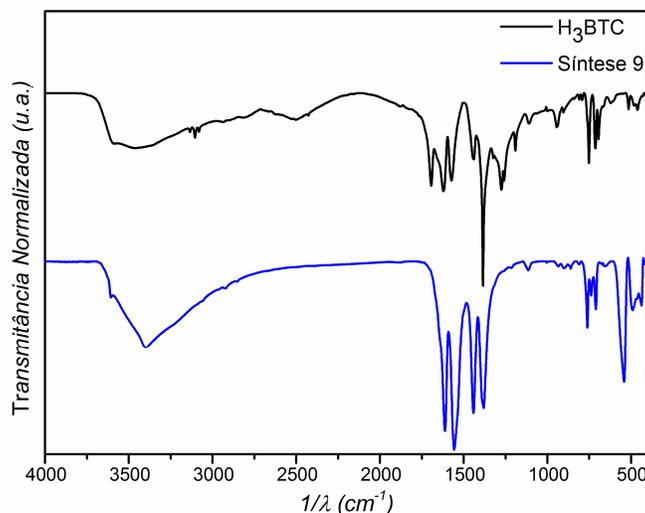


Figura 38: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H_3BTC e da redes de coordenação obtida na síntese 9.

Nas redes à base de íons Gd^{3+} , é praticamente impossível haver transferência de energia ligante-metal, pois o nível emissor de mais baixa energia do íon Gd^{3+} , o nível ${}^6\text{P}_{7/2}$, apresenta energia em torno de 32000 cm^{-1} , que está localizado em energia mais elevada que o primeiro estado excitado tripleto (T_1) da maioria dos ligantes orgânicos. Sendo assim, os espectros de fotoluminescentes de redes com Gd^{3+} , exibem fundamentalmente as bandas largas de emissão, na região do visível, correspondentes aos ligantes e, os espectros de excitação dão informações sobre as frequências de absorção dos ligantes coordenados ao íon gadolínio. [36]

A figura 39 apresenta o espectro de emissão do material obtido na síntese 9, à temperatura ambiente (298 K), na região de 400-700 nm, com excitação em 350 nm com emissão monitorada em torno de 475 nm. Conforme esperado, o espectro exibiu bandas largas relativas aos processo de excitação e emissão do ligante.

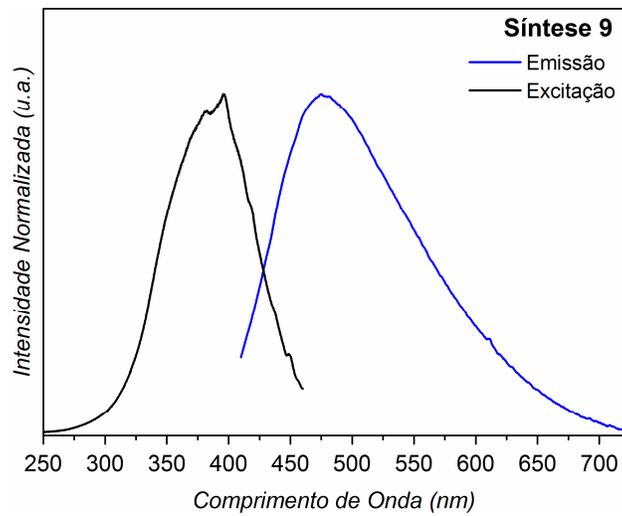


Figura 39: Espectros fotoluminescentes de excitação e emissão do material obtido na síntese 9.

6 CONCLUSÃO

- Os resultados obtidos neste trabalho, fortemente indicam que a técnica de Ablação a Laser em Ambiente Líquido pode ser considerada como sendo, a técnica da próxima geração para a preparação de Redes Metal-Orgânicas Luminescentes, assim como, de vários outros materiais. Esta técnica oferece vantagens por ser um método rápido e limpo, capaz de preparar materiais em condições extremas, sem a necessidade de etapas adicionais de preparação.

- Através dos experimentos realizados, mostrou-se a versatilidade da técnica, pela obtenção de redes metal orgânicas com diferentes íons metálicos luminescentes (Ln^{3+}).

- A análise dos resultados obtidos, nos permitiu concluir que foram obtidas redes metal-orgânicas isoestruturais com redes reportadas na literatura, porém, com vantagens adicionais de síntese, tais como: tempo curto, única etapa, sem necessidade de agente oxidante.

- Averiguando detalhadamente o mecanismo de obtenção das LMOFs_Eu, constatou-se que ablação do Eu_2O_3 produzia Eu^{3+} , não precisando que houvesse a decomposição do NaNO_3 para a oxidação do óxido.

- A análise dos resultados das síntese (1 e 2), com e sem NaNO_3 no meio reacional, nos permitiu concluir que íons NO_3^- ficam na rede atuando como um contra íon, de tal forma, que interfere no números de moléculas de água presentes na rede e nas propriedades espectroscópicas do material final obtido.

- Concluiu-se que a variação na proporção entre os solventes DMF:H₂O nas sínteses das LMOFs_Eu, favorece a formação de uma segunda fase, sendo visualizada pelo aparecimento de um novo pico no difratograma de raios X e, nas imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura.

- Verificou-se através dos resultados obtidos para as LMOFs_Tb, a influência do alvo de ablação na obtenção destas redes, devido a possível geração de diferentes estados de oxidação do Têrbio;

- Verificou-se através dos estudos fotoluminescentes, que as redes apresentaram eficiente transferência de energia ligante – íon, evidenciada pela ausência da banda de

fosforescência do ligante em seus espectros de emissão. Em contrapartida, as luminescências não foram tão intensas para as redes de térbio, sugerindo uma possível transferência íon-íon ($Tb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$) que favorecem a decaimentos não radiativos;

- Verificou-se através dos resultados das análises de área superficial, que a rede obtida na síntese 2, apresentou uma área superficial de 4714 m²/g, tendo um alto potencial para aplicação na adsorção de gases em processos na indústria petrolífera;

- Pesquisas revelam que fomos os primeiros a disponibilizar na literatura a síntese de redes luminescentes por este método de síntese, o que confere um caráter inovador aos resultados obtidos neste trabalho.

7 PERSPECTIVAS

- Aprofundar o estudo com relação as interações que ocorrem durante o processo de síntese nas condições extremas fornecidas pela ALAL, visto que, um conhecimento mais profundo proporcionará um maior compreensão da influência dos parâmetros experimentais sobre as propriedades dos materiais preparados.
- Realizar análise elementar nas amostras, com intuito, de confirmar a composição das redes, sugeridas a partir da análise termogravimétrica.
- Realizar caracterizações, tais como, difração de raios x, infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, nas amostras que não foram completamente caracterizadas, visto que, estamos utilizando um método não convencional de síntese para estes materiais.
- Realizar estudos fotoluminescentes mais detalhados nas redes, assim como, realizar medidas a baixa temperatura (10 K), para se obter uma melhor resolução espectral, com intuito, de se verificar a existência de uma possível mudança de simetria.
- Aprofundar o estudo nas amostras obtidas a partir da ablação dos alvos Tb_2O_3 e Tb_4O_7 , com intuito, de compreender a possível formação de diferentes estados de oxidação do térbio.
- Sintetizar redes benzenotricarboxilatos dopados com Eu^{3+} e/ou Tb^{3+} , com intuito de verificar mecanismos de transferência de energia (ET) entre, ligante-ligante, metal-metal, ligante-metal e metal-ligante, cuja finalidade, será a verificação da aplicabilidade dos novos materiais sintetizados, para o desenvolvimento de células solares, sensores, e diodos emissores de luz.

REFERÊNCIAS

- [1] MA, Qianmin; WANG, Qianming. Detection of double analytes by employing new luminescent lanthanide probe. **Journal Of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1099, p.204-208, nov. 2015.
- [2] STICH, Matthias I. J. et al. A Dual Luminescent Sensor Material for Simultaneous Imaging of Pressure and Temperature on Surfaces. **Adv. Funct. Mater.**, [s.l.], v. 18, n. 9, p.1399-1406, 29 abr. 2008.
- [3] CUI, Yuanjing et al. A Luminescent Mixed-Lanthanide Metal–Organic Framework Thermometer. **J. Am. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 134, n. 9, p.3979-3982, 7 mar. 2012.
- [4] Weissman, S. I.; *J. Chem. Phys.* **1942**,10,214.
- [5] DONEGÁ, Celso de Mello; A. JUNIOR, Severino; SÁ, Gilberto F. de. Europium (III) mixed complexes with β -diketones and o-phenanthroline-N-oxide as promising light-conversion molecular devices. **Chem. Commun.**, [s.l.] Recife, n. 10, p.1199-1200, 1996.
- [6] Dhakshinamoorthy, A. & Garcia, H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews** 41, 5262 (2012).
- [7] MILEO, Paulo G.m. et al. Molecular simulation of natural gas storage in Cu-BTC metal–organic framework. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 462, p.194-201, nov. 2014.
- [8] HUANG, Kang et al. Preparation of novel metal-carboxylate system MOF membrane for gas separation. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 119, p.94-101, nov. 2013.
- [9] SAEDI, Zahra; SAFARIFARD, Vahid; MORSALI, Ali. Dative and covalent-dative postsynthetic modification of a two-fold interpenetration pillared-layer MOF for heterogeneous catalysis: A comparison of catalytic activities and reusability. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 229, p.51-58, jul. 2016.
- [10] CALLEJA, G. et al. Hydrogen adsorption over Zeolite-like MOF materials modified by ion exchange. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 35, n. 18, p.9916-9923, set. 2010.
- [11] WEBER, Ingrid Távora et al. High Photoluminescent Metal–Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 83, n. 12, p.4720-4723, 15 jun. 2011.
- [12] WANG, Chongchen et al. Three novel lanthanide MOFs constructed from 1,3-benzenedicarboxylic acid and 1,10-phenanthroline: Hydrothermal synthesis, crystal

structure and thermal properties. **Journal Of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1004, n. 1-3, p.39-44, out. 2011.

[13] LIN, Zu-jin et al. Microwave-Assisted Synthesis of a Series of Lanthanide Metal–Organic Frameworks and Gas Sorption Properties. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 51, n. 3, p.1813-1820, 6 fev. 2012

[14] SON, Won-jin et al. Sonochemical synthesis of MOF-5. **Chemical Communications**, [s.l.], n. 47, p.6336-6338, 2008.

[15] CAMPAGNOL, Nicolò et al. Luminescent terbium-containing metal–organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives. **Chem. Commun.**, [s.l.], v. 50, n. 83, p.12545-12547, 2 set. 2014.

[16] LIU, Cong et al. MOFs synthesized by the ionothermal method addressing the leaching problem of IL–polymer composite membranes. **Chem. Commun.**, [s.l.], v. 50, n. 91, p.14121-14124, 19 set. 2014.

[17] CRAWFORD, Deborah et al. Synthesis by extrusion: continuous, large-scale preparation of MOFs using little or no solvent. **Chem. Sci.**, [s.l.], v. 6, n. 3, p.1645-1649, 2015.

[18] WANG, Hui et al. Helically structured metal–organic frameworks fabricated by using supramolecular assemblies as templates. **Chem. Sci.**, [s.l.], v. 6, n. 3, p.1910-1916, 2015.

[19] SIMAKIN, A.V.. et al. *Nanodisks of Au and Ag produced by laser ablation in liquid environment*. Chemical Physics Letters. V. 348, p. 182-186. 2001.

[20] PATIL, P.P.; PHASE, D.M.; KULKARNI, S.A.; GHASIAS, S.V.; KULKARNI, S.K.; KANRTKAR, S.M. et al. *Pulsed-laser induced reactive quenching at a liquid-solid interface – aqueous oxidation of iron*. Physical Review Letters. V. 58, p.238-241. 1987.

[21] Batten, S.R.; Champness, N.R.; Chen, X.M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M.P.; Reedijk, J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.

[22] Yaghi, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **423**, 705–714 (2003).

[23] RODRIGUES, Marcelo Oliveira. **ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE MATERIAIS METAL-ORGÂNICOS BASEADOS EM ÍONS LANTANÍDEOS**. 2010. 222 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012. Cap. 1.

[24] MILLWARD, Andrew R.; YAGHI, Omar M.. Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. **J. Am. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 127, n. 51, p.17998-17999, dez. 2005.

[25] LIU, Jian-qiang et al. A combined experimental and computational study of novel nanocage-based metal–organic frameworks for drug delivery. **Dalton Trans.**, [s.l.], v. 44, n. 44, p.19370-19382, 2015.

[26] VILELA, Sérgio Manuel Felipe. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COM LANTANÍDEOS**. 2009. 137 f. Tese (Doutorado) - Curso de Análises Laboratoriais, Universidade de Trás-os-montes e Alto Douro, Vila Real, 2009. Cap. 2.

[27] SANTOS, Francisco Klebson Gomes dos. **REMOÇÃO DE ENXOFRE NA MISTURA CICLOHEXENOPROPANOTIOL ATRAVÉS DE PROCESSOS DE ADSORÇÃO SOBRE AIPO e MeAPOs**. 2005. 105 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

[28] THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. p 9. Interciência: PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2001

[29] Chaemchuen, S.; Kabir, N. A.; Zhou, K.; Verpoort, F. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9304-32.

[30] SOUZA, Adelmo S. et al. Highly-sensitive Eu³⁺ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. **Nanoscale**, [s.l.], v. 8, n. 9, p.5327-5333, 2016.

[31] ZHONG, Di-chang et al. Synthesis, crystal structure, and luminescent property of a three-dimensional (3day) microporous Cd(II) metal-organic framework (MOF) based on mixed ligands. **Inorganic Chemistry Communications**, [s.l.], v. 14, n. 12, p.1952-1956, dez. 2011.

[32] BINH, Nguyen Thanh et al. Study on preparation and characterization of MOF based lanthanide doped luminescent coordination polymers. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 143, n. 3, p.946-951, fev. 2014.

[33] MEYER, Larissa Valerie et al. In situ growth of luminescent MOF thin films of Sr/Eu(II)-imidazolate on functionalized nanostructured alumina. **Crystengcomm**, [s.l.], v. 15, n. 45, p.9382-9386, 2013.

[34] CAI, Dani et al. Fabrication of hierarchical architectures of Tb-MOF by a “green coordination modulation method” for the sensing of heavy metal ions. **Crystengcomm**, [s.l.], v. 15, n. 34, p.6702-6708, 2013.

- [35] JESUS, Roberta Anjos de et al. Dual emission tunable in the near-infrared (NIR) and visible (VIS) spectral range by mix-LnMOF. **Dalton Trans.**, [s.l.], v. 44, n. 39, p.17318-17325, 2015
- [36] SOUZE, Ernesto Rezende. **Síntese de Complexos Benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes**. 2008. 131 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [37] JESUS, Jacqueline Cristina Bueno Jacine de. **Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos Tris-Dicetonatos do íon Európio com Ligantes 2-(N-Acil)-Piridina**. 2013. 76 f. Dissertação - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.
- [38] Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Alire, R. M.; *J. Chem. Phys.* **1961**,34,743.
- [39] Bhaumik, M. L.; El-Sayed, M. A.; *J. Chem. Phys.* **1965**,42,787.
- [40] Kleinerman, M.; *J. Chem. Phys.* **1969**,51,2370.
- [41] SOUZA, Ernesto R.; SIGOLI, Fernando A. PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS E MODELOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INTER E INTRAMOLECULAR. **Química Nova**, Campinas, v. 35, n. 9, p.1841-1847, ago. 2012.
- [42] COSTA, Ohanna Maria Menezes Madeiro da; AZEVEDO, Walter Mendes de. ABLAÇÃO A LASER: a ferramenta da próxima geração para sínteses de redes tridimensionais metal-orgânicas (MOF). In: ALVES JÚNIOR, Severino. **MOFs Da síntese a aplicação em meio ambiente, saúde e segurança pública**. Curitiba: Crv, 2016. p. 109.
- [43] BARCIKOWSKI, S.; HUSTEDT, M.; CHICHKOV, B. *Nanocomposite manufacturing using ultrashort-pulsed laser ablation in solvents and monomers*. *Polimery*. V. 53, p. 657-662. 2008.
- [44] T. E. Itina, *Journal Physcal. Chemistry. C*, V. 115, p. 5044–5048. 2011.
- [45] AMENDOLA, Vincenzo; MENEGHETTI, Moreno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, , V. 11, p. 3805–3821. 2009.
- [46] YANG, G.W.; WANG, J.B.; LIU, Q.X. *Preparation of nano-crystalline Diamonds using pulsed laser induced reactive quenching*. *Journal of Physics: Condensed Matter*. V. 10, p.7923-7928. 1998.
- [47] D.L. da Cunha, G.F.C. Pereira, J.F. Felix, J. A. Aguiar, W. M. de Azevedo. *Nanostructured hydrocerussite compound (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) prepared by laser ablation technique in liquid environment*. *Materials Research Bulletin*. V.49, p. 172-175. 2014.

- [48] AMENDOLA, Vincenzo; MENEGHETTI, Moreno. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? **Phys. Chem. Chem. Phys.**, V. 15, n. 9, p. 3027-3046, 2013.
- [49] Borges, A. S.; Dutra, J. D.; Freire, R. O.; Moura, R. T., Jr.; Da Silva, J. G.; Malta, O. L.; Araujo, M.H.; Brito, H. F. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12867-78.
- [50] Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Silva, F. R. G. e.; Alves Jr, S.; Farias Jr, F. S.; de Andrade, A. V. M. *J. Lumin.* **1997**, *75*, 255-268.
- [51] COSTA, Ohanna Maria Menezes Madeiro da; AZEVEDO, W.m. de. Highly luminescent metal organic framework Eu(TMA)(H₂O)₄ materials prepared by laser ablation technique in liquid. **Journal Of Luminescence**, [s.l.], v. 170, p.648-653, fev. 2016.
- [52] LIU, Kai et al. Facile shape-controlled synthesis of luminescent europium benzene-1,3,5-tricarboxylate architectures at room temperature. **Crystengcomm**, [s.l.], v. 11, n. 12, p.2622-2628, 2009.
- [53] G. B. Deacon, R. J. Phillips. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*. 1980, Vol. 33, pp. 227-250.
- [54] K.Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*. New York : Wiley, 1986.
- [55] LEE, J. D.. **Química Inorgânica não tão Concisa**. São Paulo: Blucher, 2011. 527 p.

ANEXOS

Espectros de absorção na região do infravermelho

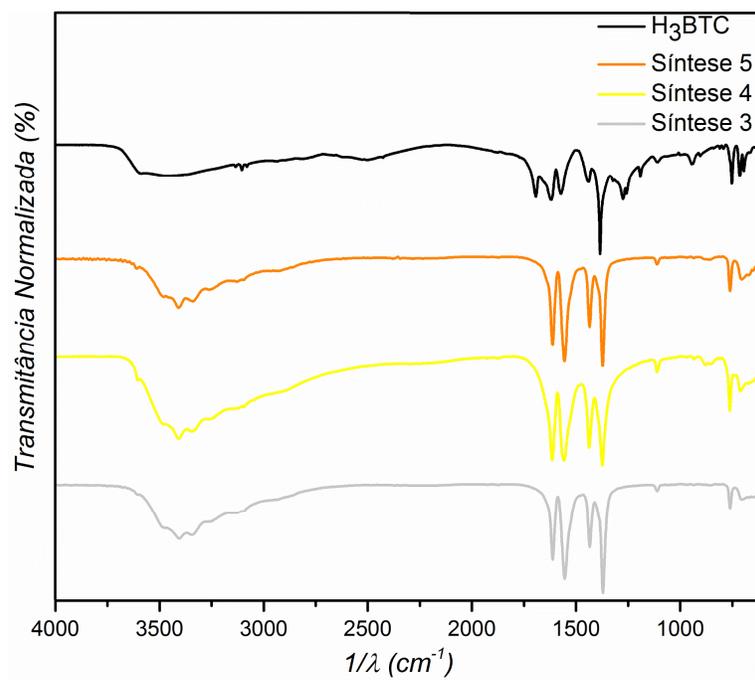


Figura 40: Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H_3BTC e das redes de coordenação obtidas na síntese 3, 4 e 5.

Curvas de TGA

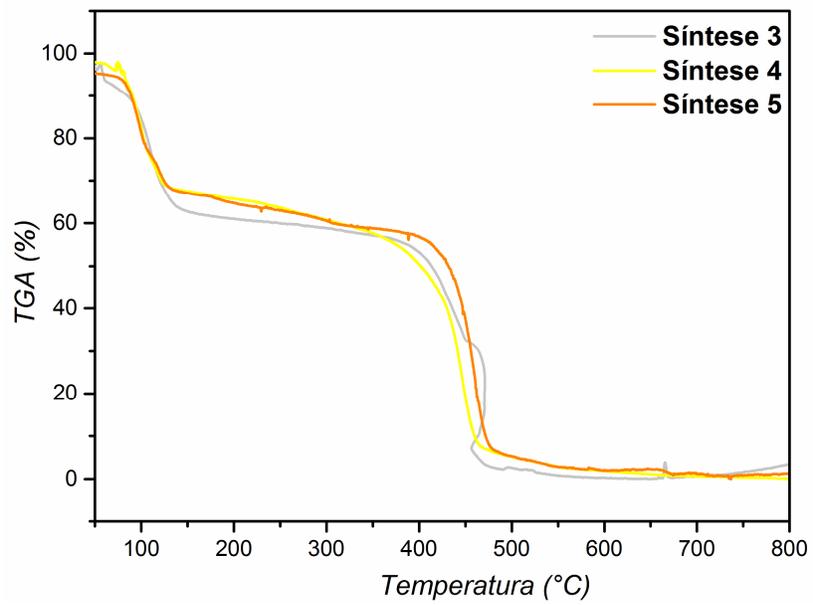


Figura 41: Curvas de TGA da decomposição térmica da rede $\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6$ obtidas nas sínteses 3, 4 e 5.

Curvas de decaimento luminescentes

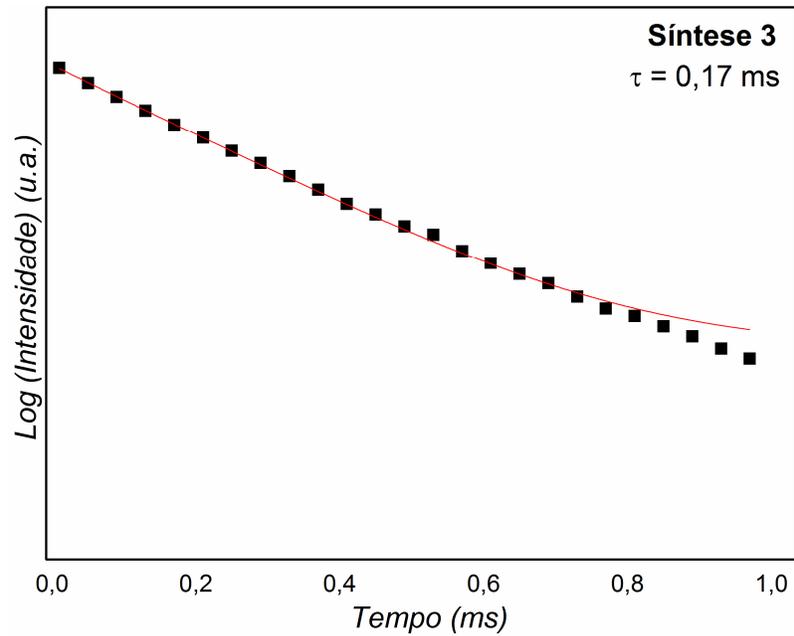


Figura 42: Curvas de decaimento luminescentes do material obtido na síntese 3.

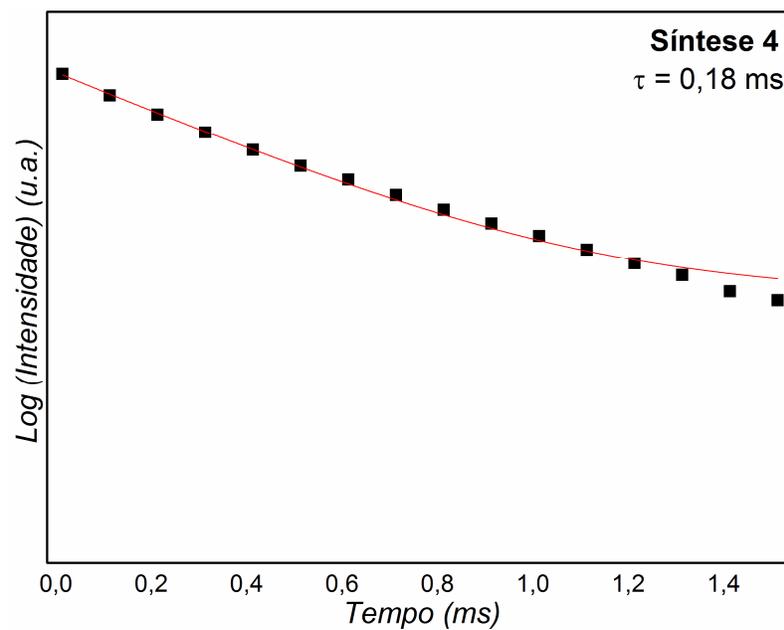


Figura 43: Curvas de decaimento luminescentes do material obtido na síntese 4.

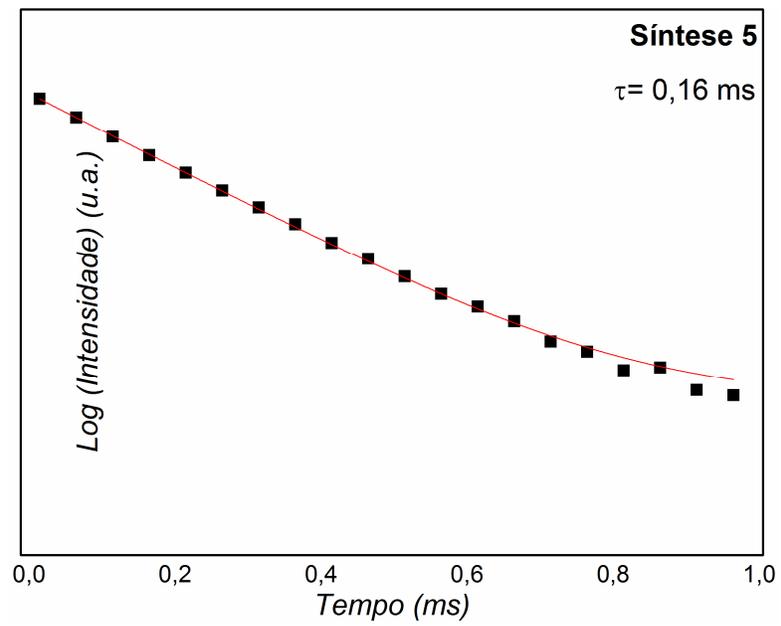


Figura 44: Curvas de decaimento luminescentes do material obtido na síntese 5.

Publicações

DOI:10.1016/j.jlumin.2015.09.004

Journal of Luminescence 170 (2016) 648–653



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Highly luminescent metal organic framework $\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_4$ materials prepared by laser ablation technique in liquid



Ohanna Maria Menezes Madeiro da Costa^a, W.M. de Azevedo^{b,*}

^a Program of materials CEN, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

^b Department of Fundamental Chemistry, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 January 2015

Received in revised form

2 September 2015

Accepted 3 September 2015

Available online 11 September 2015

Keywords:

Laser ablation

Rare earth

Trimesic acid

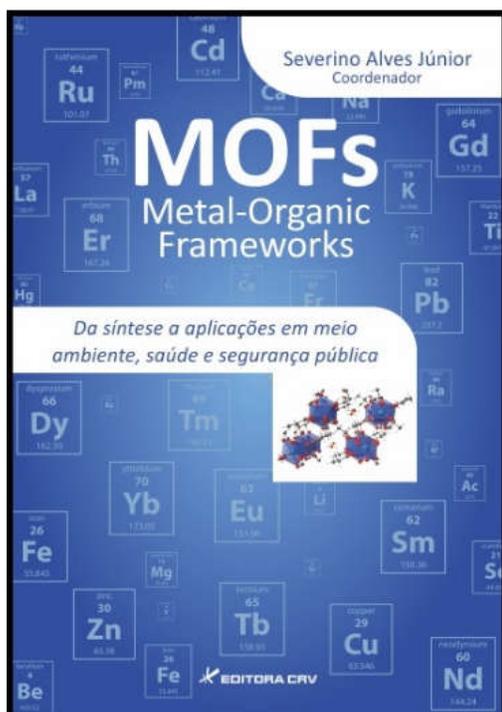
Nanorod

Photoluminescence

ABSTRACT

A highly luminescent metal organic framework $\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_4$ has been prepared by the laser ablation technique in liquid environment for the first time. The experiment set up consists of the ablation of europium oxide powder target in a solution of DMF/ H_2O (1:1), Trimesic acid (TMA) and NaNO_3 with the second harmonic ($\lambda=532$ nm) of a high power Nd:YAG laser. The XRD patterns and SEM measurement show that the complex is highly crystalline and presents a morphology of rod like shape, with a diameter in the range of 80–500 nm, and its length ranges from one hundred nanometers to a few micrometers. The FT-IR measurements confirm that the complex has been obtained and the difference parameter between the asymmetric and symmetric infrared mode $\Delta\nu=183$ cm^{-1} is an indication that the carboxyl oxygen is coordinated with Eu(III) in a bidentate bridge coordination form. Photoluminescence analysis shows that the $\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_4$ complexes shows sharp emissions characteristic of ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_{0-4}$ transitions, suggesting the presence of only one site of symmetry around the europium ion and quantum yield of $\Phi=40\%$.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.



ABLAÇÃO A LASER: a ferramenta da próxima geração para sínteses de redes tridimensionais metal-orgânicas (MOF)..... 109
Walter Mendes de Azevedo
Ohanna Maria Menezes Madeiro da Costa

ISBN: **978-85-444-0672-4**

Editora: **EDITORA CRV**