



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

JOSÉ DANIEL DA SILVA FONSECA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PLATAFORMA BASEADA EM REDE
METALORGÂNICA UiO-66-NH₂ E DERIVADO DE CALIX[4]ARENO PARA
DETECÇÃO FLUORESCENTE DE Fe³⁺**

Recife
2022

JOSÉ DANIEL DA SILVA FONSECA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PLATAFORMA BASEADA EM REDE
METALORGÂNICA UiO-66-NH₂ E DERIVADO DE CALIX[4]ARENO PARA
DETECÇÃO FLUORESCENTE DE Fe³⁺**

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de Pernambuco como pré-requisito
para a obtenção do título de Mestre em
Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Dra. Joanna Elzbieta Kulesza

Recife
2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

F676s Fonseca, José Daniel da Silva
Síntese e caracterização de plataforma baseada em rede metalorgânica
UiO-66-NH₂ e derivado de calix[4]areno para detecção fluorescente de Fe³⁺ /
José Daniel da Silva Fonseca. – 2022.
98 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Joanna Elzbieta Kulesza.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
Química, Recife, 2022.
Inclui referências.

1. Química inorgânica. 2. Sensor fluorescente. 3. Detecção de Fe³⁺. 4.
Calixarenos. 5. Redes metalorgânicas. I. Kulesza, Joanna Elzbieta
(orientadora). II. Título.

546

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2023 - 26

JOSÉ DANIEL DA SILVA FONSECA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PLATAFORMA BASEADA EM REDE
METALORGÂNICA UiO-66-NH₂ E DERIVADO DE CALIX[4]ARENO PARA
DETECÇÃO FLUORESCENTE DE Fe³⁺**

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de Pernambuco como pré-requisito
para a obtenção do título de Mestre em
Química.

Aprovado em: 21/03/2022

BANCA EXAMINADORA

Profa. Joanna Elzbieta Kulesza (Orientadora)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Bráulio Silva Barros

Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Leonis Lourenço da Luz

Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a divindade que está acima de tudo e todos, a qual possui muitos nomes, Deus.

A minha família por todo apoio prestado durante essa longa caminhada.

A minha família acadêmica deixo ou meus mais sinceros agradecimentos, SupraMMat, especialmente a minha orientadora Joanna Kulesza, por toda paciência e dedicação. Gostaria de agradecer também, ao coordenador e fundador do grupo o professor Bráulio Barros, sempre buscando e pensando no melhor para seus alunos.

Aos professores do DQF por todo conhecimento transmitido em especial ao professor Severino Júnior, pela amizade e os conselhos.

Ao meu professor de química do ensino médio o jovem Jair Maradona, que me iniciou nas artes ocultas da Alquimia e despertou meu interesse pela Química, nunca duvidou do meu potencial e sempre me incentivou.

Aos alunos do Laboratório de Orgânica Aplicada (LOA), por toda ajuda e pelas análises de RMN ^1H realizadas e a central analítica do DQF por ceder o espaço.

A Felipe Cunha por toda paciência e ajuda nas análises de FTIR, aos laboratórios de Combustíveis e de Petroquímica (LAC-UFPE e LPQ), localizados no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITIEG) pelo espaço cedido para realização das análises.

A Romildo Berenguer do SoldaMat-INTM pelas análises realizadas, as quais foram cruciais para o início dos trabalhos.

Ao Instituto Nacional de União e Revestimento em Materiais (INTM) por todas análises de DRX e MEV realizadas.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro para realização desse trabalho.

Por fim, mas não menos importante, eu quero agradecer-me, por acreditar em mim, por fazer todo esse trabalho duro, por todas as noites mal dormidas, por nunca desistir, por dar mais que recebo. Eu quero agradecer-me por ser eu em todos os momentos.

“Eu sou vários! Há multidões em mim. Na mesa de minha alma sentam-se muitos, e eu sou todos eles. Há um velho, uma criança, um sábio, um tolo. Você nunca saberá com quem está sentado ou quanto tempo permanecerá com cada um de mim. Mas prometo que, se nos sentarmos à mesa, nesse ritual sagrado eu lhe entregarei ao menos um dos tantos que sou, e correrei os riscos de estarmos juntos no mesmo plano.”

(NIETZSCHE, 1883)

RESUMO

Os calixarenos são macromoléculas cíclicas formados pela condensação de unidades fenólicas em meio alcalino. A cavidade da molécula possibilita a formação de complexos do tipo hóspede-hospedeiro e potencial aplicação como sensores fluorescentes. As redes metalorgânicas são uma classe de materiais com elevada área superficial, tamanho de poro ajustável, e diversidade estrutural. Tais características tornam interessante a aplicação desses materiais em sensoriamento, catálise, entrega de fármacos, estocagem de gases, entre outras. Através de funcionalização adequada, outros materiais podem ser incorporados à rede metalorgânica conferindo propriedades adicionais. O objetivo do trabalho é a síntese de uma plataforma à base de *p*-*terc*-butilcalix[4]areno-tetra-ácido (CALIX) e a MOF UiO-66-NH₂, com potencial aplicação como sensor fluorescente. O *p*-*terc*-butilcalix[4]areno-tetra-ácido foi sintetizado através da esterificação seguida de hidrólise básica do *p*-*terc*-butilcalix[4]areno com rendimento de 90%. A MOF UiO-66-NH₂ foi sintetizada via método solvotérmico a partir do ligante ácido 2-aminotereftálico e cloreto de zircônio. A plataforma CALIX@UiO-66-NH₂ foi obtida através da ligação entre os grupos aminos da MOF com os grupos carboxílicos CALIX. Os materiais foram caracterizados por RMN ¹H, FTIR, DRX, TGA e fluorescência. A análise de RMN ¹H apresentou os sinais característicos para o CALIX sugerindo sua obtenção e conformação cone. O padrão de difração de Raios-X da MOF demonstrou semelhança com o padrão calculado para a (C₄₈H₂₈O₃₂Zr₆)_n. A CALIX@UiO-66-NH₂ apresentou morfologia irregular com as partículas da MOF na superfície do calixareno. A plataforma CALIX@UiO-66-NH₂ apresentou fluorescência maior que os componentes precursores tornando sua utilização como sensor fluorescente mais promissora. A plataforma foi utilizada para a detecção de vários cátions (Na⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺), sendo o Fe³⁺ com maior supressão da fluorescência da plataforma. O FTIR da plataforma na presença de Fe³⁺ sugeriu estabilidade estrutural. Com base na curva de calibração foi encontrado o limite de detecção de 6,74x10⁻⁶ mol.L⁻¹ e a constante para a equação de Stern-Volmer foi K_{SV}=23 mol.L⁻¹. A presença de outros cátions na detecção de Fe³⁺ não interferiram significativamente na resposta da plataforma.

Palavras-chave: sensor fluorescente; detecção de Fe³⁺; calixarenos; redes metalorgânicas.

ABSTRACT

Calixarenes are cyclic macromolecules formed by the condensation of phenolic units in an alkaline medium. The molecule's cavity enables the formation of host-guest complexes and the potential application as fluorescent sensors. Metal-organic frameworks are a class of materials with high surface area, adjustable pore size, and structural diversity. Such characteristics make these materials interesting for the application in sensing, catalysis, drug delivery, gas storage, among others. Through proper functionalization, other materials can be incorporated into the metal-organic framework, conferring additional properties. The objective of this work is the synthesis of a platform based on *p*-*tert*-butylcalix[4]arene-tetra-acid (CALIX) and MOF UiO-66-NH₂ and its potential application as a fluorescent sensor. The *p*-*tert*-butylcalix[4]arene-tetra-acid was synthesized by esterification followed by basic hydrolysis of *p*-*tert*-butylcalix[4]arene in 90% yield. The MOF UiO-66-NH₂ was synthesized via solvothermal method from the ligand 2-aminoterephthalic acid and zirconium chloride. The CALIX@UiO-66-NH₂ platform was synthesized by linking the amino groups of the MOF with the CALIX carboxylic groups. The materials were characterized by NMR ¹H, FTIR, XRD, TGA, and fluorescence. The NMR ¹H analysis showed the characteristic signals for CALIX, suggesting the successful synthesis and the desirable *cone* conformation. The X-ray diffraction pattern of the MOF showed similarity to the pattern calculated for (C₄₈H₂₈O₃₂Zr₆)_n. CALIX@UiO-66-NH₂ showed irregular morphology with MOF particles on the calixarene surface. The CALIX@UiO-66-NH₂ platform showed higher fluorescence than the precursor components, making its use as a fluorescent sensor promising. The platform was used for the detection of several cations (Na⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺), with Fe³⁺ being the most suppressed fluorescence of the platform. The FTIR spectrum of the platform in the presence of Fe³⁺ suggested structural stability. Based on the calibration curve, the detection limit was found to be 6.74x10⁻⁶ mol. L⁻¹ and the constant for the Stern-Volmer equation was K_{SV}=23 mol. L⁻¹. The presence of other cations in the detection of Fe³⁺ did not significantly interfere the platform response.

Keywords: fluorescent sensor; Fe³⁺ detection; calixarenes; metal-organic frameworks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Anéis feitos a partir da Bakelite	15
Figura 2 - Isômeros conformacionais propostos por Cornforth	16
Figura 3 - Conformações do <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno estáveis a temperatura ambiente	17
Figura 4 - Esquema básico da síntese do <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno	18
Figura 5 - Estratégias de PSM para MOFs, a) transmetalização b) incorporação metálica c) troca de ligantes d) incorporação de ligantes e) remoção de ligantes f) inclusão de moléculas convidadas.	22
Figura 6 - Molécula do <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno na conformação cone.....	25
Figura 7 - As quatro conformações estáveis na temperatura ambiente para o <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno	26
Figura 8 - Áreas de aplicações das MOFs.	29
Figura 9 - Principais métodos de modificações pós sintética utilizados em MOFs.....	30
Figura 10 - Procedimento geral para síntese de calixarenos.	31
Figura 11 - Esquema de síntese do <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno	35
Figura 12 - Esquema de síntese do derivado contendo 4 grupos ésteres	37
Figura 13 - Esquema de síntese do derivado contendo quatro grupos ácidos.....	38
Figura 14 - Espectro de RMN ¹ H para o <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno (400 MHz, CDCl ₃).	44
Figura 15 - Espectro de RMN ¹³ C para o <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno (400 MHz, CDCl ₃).	45
Figura 16 - Espectro de FTIR para o <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno-tetra-éster	46
Figura 17 - Espectro de RMN de ¹ H do <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno-tetra-éster (400 MHz, CDCl ₃).	48
Figura 18 - Espectro de FTIR para o derivado <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno-tetra-ácido	49
Figura 19 - Espectro de RMN de ¹ H do <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno (400 MHz, DMSO).	50
Figura 20 - Micrografias para o <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno-tetra-ácido.....	51
Figura 21 - Espectro de FTIR para a UiO-66-NH ₂ e ácido 2-aminotereftálico.	52
Figura 22 - Difractogramas da MOF obtida e do padrão de difração simulado.	53
Figura 23 - Cluster de Zr em (a) e estrutura 3D da MOF UiO-66-NH ₂ em (b).	54
Figura 24 - Termograma para a MOF UiO-66-NH ₂	55
Figura 25 - Micrografias para a MOF UiO-66-NH ₂ sintetizada.....	55
Figura 26 - Histograma de distribuição do tamanho das partículas da MOF UiO-66-NH ₂	56
Figura 27 - Espectro de FTIR para plataforma e seus precursores, calix tetra-ácido e MOF	57
Figura 28 - Difractogramas para plataforma, calix tetra-ácido e MOF.....	58
Figura 29 - Sugestão de estrutura para plataforma CALIX@UiO-66-NH ₂	59
Figura 30 - Difractogramas para plataforma preparada em diferentes potências e tempos de sonicação.	60

Figura 31 - Micrografias para calix@UiO-NH ₂	61
Figura 32 - Termogramas para calix@UiO-NH ₂ , calix tetra-ácido e UiO-NH ₂	62
Figura 33 - Espectros de excitação e emissão do calixareno tetra-ácido.....	63
Figura 34 - Espectros de excitação e emissão da MOF UiO-66-NH ₂	64
Figura 35 - Espectros de excitação e emissão da plataforma em comparação com os espectros do calix tetra-ácido.....	65
Figura 36 - Comparação entre as intensidades de fluorescência do calix tetra-ácido, MOF e plataforma.	66
Figura 37 - Espectros de emissão da plataforma na presença de ácido hipúrico, lisina e melamina.	67
Figura 38 - Espectros de fluorescência da plataforma na presença de cátions metálicos.	68
Figura 39 - Diminuição da intensidade na presença de concentrações diferentes de íons Fe ³⁺ (1,0-0,0125 mg/ml) para o cálix tetra-ácido.	70
Figura 40 – Curva de decaimento na presença de íons Fe ³⁺ para o calixareno tetra ácido.....	71
Figura 41 - Curva de Stern-Volmer para o calix tetra-ácido.....	72
Figura 42 - Diminuição da intensidade na presença de concentrações diferentes de íons Fe ³⁺ (1,0-0,0125 mg/mL) para a UiO-66-NH ₂	72
Figura 43 - Curva de decaimento na presença de íons Fe ³⁺ para a MOF.	73
Figura 44 - Curva de Stern-Volmer para a rede metal-orgânica.	73
Figura 45 - Diminuição da intensidade na presença de concentrações diferentes de íons Fe ³⁺ (1,0-0,0125 mg/mL) para a plataforma calix@UiO-66-NH ₂	74
Figura 46 - Curva de decaimento na presença de íons Fe ³⁺ para a plataforma.....	75
Figura 47 - Curva de Stern-Volmer para a plataforma.....	76
Figura 48 - Espectro de fluorescência para o calix-tetra-ácido em diferentes concentrações de íons Fe ³⁺ (1,0-0,0125 mg/mL).	77
Figura 49 - Espectro de fluorescência para o calix tetra-ácido com adições sucessivas de alíquotas (em □L) de uma solução de Fe ³⁺	78
Figura 50 - Intensidades de fluorescência inicial e finais do calix tetra-ácido após a adição de cada alíquota de Fe ³⁺ (0,0125 mg/mL).	79
Figura 51 - Espectro de fluorescência para a rede metal-orgânica UiO-66-NH ₂ na presença de adições sucessivas de alíquotas de uma solução de Fe ³⁺	80
Figura 52 - Intensidades inicial e finais da MOF após a adição de cada alíquota de Fe ³⁺ (0-0,0125 mg/mL).	81
Figura 53 - Espectros de fluorescência para a plataforma CALIX@UiO-66-NH ₂ na presença de adições sucessivas de alíquotas (em □L) de uma solução de Fe ³⁺	82
Figura 54 - Intensidades inicial e final da plataforma após a adição de cada alíquota de Fe ³⁺ (0-0,0125 mg/mL).	83

Figura 55 - Regressão linear da intensidade relativa na presença de íons Fe^{3+} na faixa de concentrações de $6,74 \times 10^{-6}$ a $1,72 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	84
Figura 56 - Espectros de FTIR para os materiais sintetizados após o tratamento em uma solução concentrada de íons Fe^{3+}	86
Figura 57 - Nova curva de Stern-Volmer para a plataforma.	87
Figura 58 - Espectros de emissão da plataforma na presença de ferro e metais interferentes.	89
Figura 59 - Comparação da intensidade de fluorescência da plataforma na presença de íons ferro e metais interferentes.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeito da concentração da base na obtenção do p-terc-butilcalix[4]areno.	26
Tabela 2 - Reagentes utilizados neste trabalho.....	33
Tabela 3 - Deslocamento químico para os ^1H em ambientes químicos diferentes no <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno.	44
Tabela 4 - Descolamento químico para os ^{13}C em ambientes químicos diferentes no <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno.	45
Tabela 5 - Deslocamento químico para ^1H em diferentes ambientes químicos no <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno-tetra-éster	47
Tabela 6 - Alguns sensores à base dos fluoróforos/cromóforos mais utilizados e seus respectivos limites de detecção de Fe^{3+}	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
CALIX	Derivado de calixareno com quatro grupos carboxílicos
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios X
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
HEPES	Ácido N-(2-hidroxietil)piperazina-N'-(2-etanossulfônico)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF	<i>Metal Organic-Framework</i>
PLAT	Material sintetizado a partir da MOF e do derivado de calixareno
PSM	<i>Post Synthetic Modification</i>
RMN ¹ H	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano

LISTA DE SÍMBOLOS

K_D	Constante de supressão dinâmica
k_q	Constante de supressão estática
K_S	Constante bi molecular de supressão
K_{SV}	Constante de supressão na ausência de tempo de vida
t	Tamanho de cristalito
β	Radianos
θ_β	Ângulo de Bragg
κ	Fator das partículas
λ	Comprimento de onda
T_0	Tempo de vida do material na ausência de agente supressor

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS.....	24
2.1 OBJETIVO GERAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1 SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO DE CALIXARENOS	25
3.2 REDES METAL-ORGÂNICAS	28
3.2.1 Modificação pós síntese de redes metal-orgânicas	29
3.3 SENSORES LUMINESCENTES À BASE DE CALIXARENOS.....	31
4 PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1 MATERIAIS	33
4.2 SÍNTESE DO DERIVADO DO CALIXARENO.....	35
4.2.1 Síntese do <i>p</i>-terc-butilcalix[4]areno.....	35
4.2.2 Síntese do <i>p</i>-terc-butilcalix[4]tetra-éster	36
4.2.3 Síntese do <i>p</i>-terc-butilcalix[4]tetra-ácido	37
4.3 SÍNTESE DA REDE METAL-ORGÂNICA UIO-66-NH ₂	38
4.4 SÍNTESE DA PLATAFORMA CALIX@UIO-66-NH ₂	39
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	39
4.6 MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA.....	41
4.6.1 Testes de detecção	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CALIX[4]ARENO-TETRA-ÁCIDO ..	43
5.1.1 Preparação e caracterização do <i>p</i>-terc-butil-calix[4]areno.....	43
5.1.2 Preparação e caracterização do <i>p</i>-terc-butilcalix[4]areno-tetra-éster	46
5.1.3 Preparação e caracterização do <i>p</i>-terc-butilcalix[4]areno-tetra-ácido.....	48
5.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA UIO-66-NH ₂	51
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA PLATAFORMA CALIX@UIO-66-NH ₂	56
5.4 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA	62
6 PERSPECTIVAS.....	90
7 CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

A história por trás do surgimento dos calixarenos é pouco conhecida e apesar de serem amplamente utilizados, sua origem é pouco comentada. Por volta de 1872 o químico Adolf von Bayer observou que ao aquecer uma solução contendo formaldeído e fenol, catalisado por uma base, o produto formado era uma resina, altamente viscosa e resistente. Naquela época não havia equipamentos que pudessem identificar a natureza daquele composto, tão pouco sua estrutura (GUTSCHE, 1984) .

Depois de três décadas da descoberta de Bayer, o químico Leo Baekeland utilizou o mesmo processo para desenvolver o primeiro feno-plástico, o qual foi batizado comercialmente como “Bakelite”. O desenvolvimento da Bakelite foi um marco importante na recente indústria do plástico, porém, várias características daquele material continuavam em mistério.

Figura 1 - Anéis feitos a partir da Bakelite



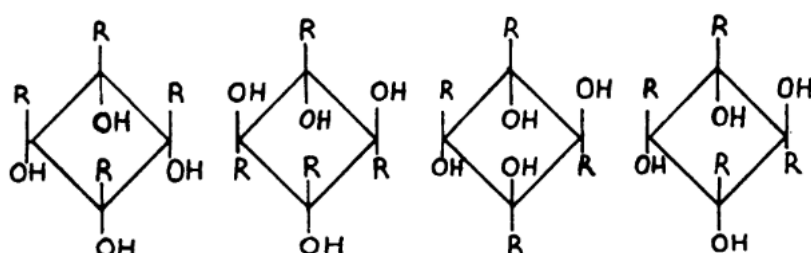
Fonte: Google Imagens (2021)

O amplo interesse comercial pela Bakelite chamou a atenção não apenas da indústria, mas também, da comunidade científica que iniciou investigações acerca do processo. Zinke e colaboradores foram os primeiros a propor uma explicação para a formação e composição daquele material. A formulação de Zinke sobre o produto do aquecimento da solução de formaldeído e fenol, era a formação de um único produto;

tetrâmeros cíclicos, unidades fenólicas ligadas por grupos metilenos (ZINKE et al., 1952). Porém essa ideia foi rapidamente refutada por Cornforth e colaboradores.

Cornforth propôs que o produto era constituído de uma mistura de isômeros conformacionais do tetrâmero cíclico (CORNFORTH et al., 1955). Essas observações foram feitas com base em dados experimentais e cristalográficos do produto. As análises apresentavam uma certa complexidade, deixando certas incógnitas que só foram elucidadas com o trabalho seguinte de Kammerer.

Figura 2 - Isômeros conformacionais propostos por Cornforth



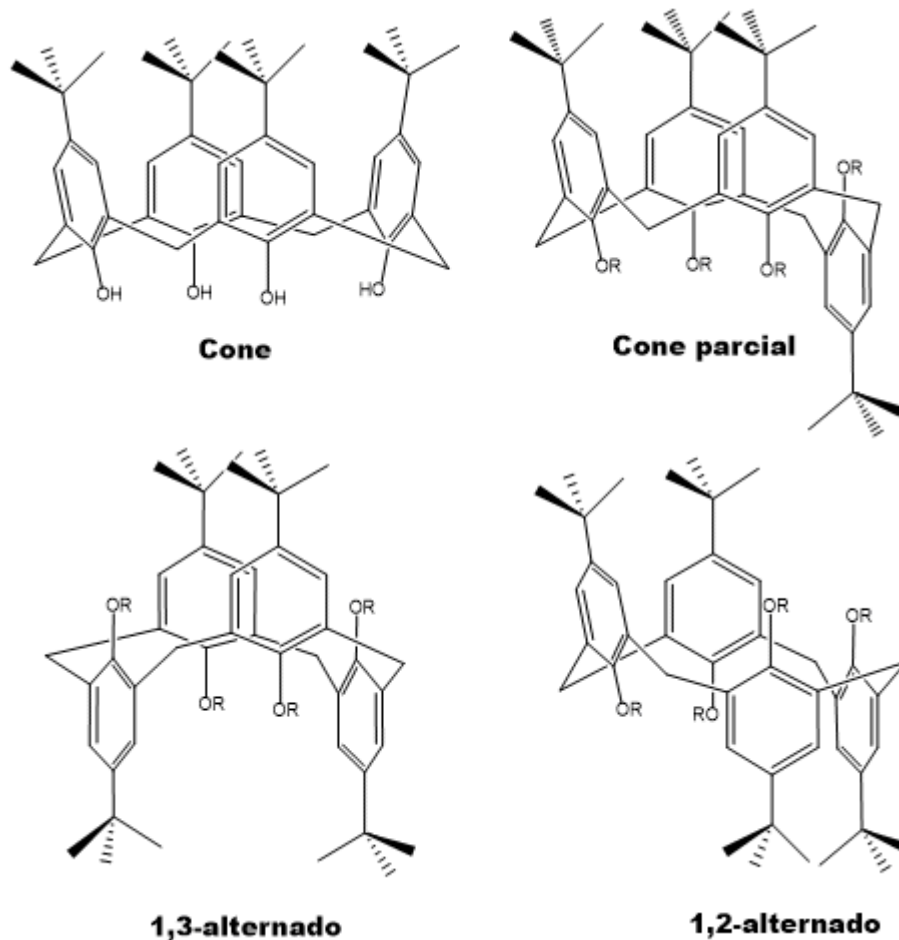
Fonte: Cornforth (1955)

Com a utilização da ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H), Kammerer, Munch e seus colaboradores conseguiram mostrar a inter conversão da estrutura que ocorria a temperatura ambiente (KÄMMERER; HAPPEL; CAESAR, 1972). Essa informação foi tomada como base para afirmar que na verdade, o produto da condensação não era formado apenas por isômeros conformacionais do tetrâmero cíclico. O resultado final acerca do produto da condensação foi dado por Gutsche e colaboradores; eles comprovaram que o produto final era formado por uma mistura de oligômeros cíclicos com tamanhos variados, os quais foram batizados de “calixarenos” (GUTSCHE, 1984). A palavra *calixareno* vem do grego, onde o termo “calix” é referente a conformação em formato de cone que lembra um cálice e o termo “areno” indica a incorporação de anéis aromáticos a estrutura. Essa nomenclatura foi criada por Gutsche, e continua sendo utilizada até hoje.

Os calixarenos são macromoléculas cíclicas, formadas por unidades fenólicas. O tamanho dos calixarenos (ciclo), é governado pela quantidade de unidades fenólicas. À medida que as unidades fenólicas aumentam na estrutura do calixareno, níveis maiores de mobilidade conformacional são atingidos. Os calixarenos mais estáveis podem ter de 4 a 8 unidades fenólicas, porém, existem casos em que números maiores de unidades podem ser atingidos. Dentro dos vários calixarenos

existentes, o *p*-*tert*-butil-calix[4]areno, possui maior rigidez estrutural e quatro isômeros conformacionais estáveis a temperatura ambiente (Figura 3).

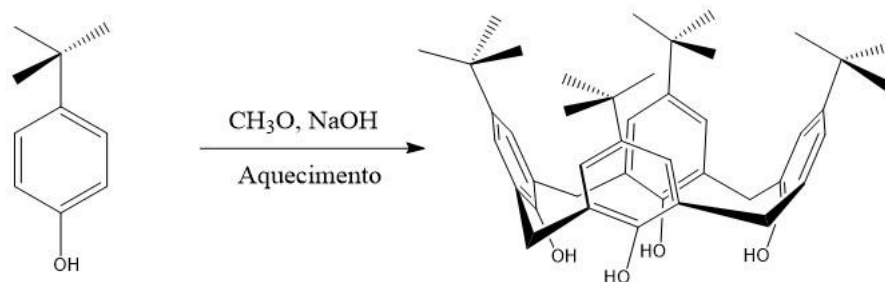
Figura 3 - Conformações do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno estáveis a temperatura ambiente



Fonte: O autor (2021)

Os calixarenos são sintetizados através da condensação de um fenol, substituindo na posição *para* a hidroxila, em uma solução de formaldeído sob aquecimento catalisados por uma base (Figura 4Figura 3). No entanto, esse método não é o único, existem procedimentos mais recentes na síntese de calixarenos em que é utilizado o aquecimento através de micro ondas, diminuindo o tempo de síntese e fornecendo melhores rendimentos (SUTARIYA et al., 2019). A quantidade e o tipo de base escolhida para o processo desempenham um papel importante, controlando o número de unidades fenólicas na estrutura do calixareno. Há indícios de que a base atua como *template* no processo, interagindo com as hidroxilas fenólicas, permitindo assim, a formação do macrociclo.

Figura 4 - Esquema básico da síntese do *p*-*terc*-butilcalix[4]areno



Fonte: O autor (2021)

Os calixarenos possuem algumas propriedades diferentes dos seus precursores. Os oligômeros formados por unidades fenólicas, geralmente, possuem baixo ponto de fusão, característica que não é encontrada na maioria dos calixarenos. Os calixarenos, na grande maioria, possuem alto ponto de fusão e baixa solubilidade em solventes orgânicos. Além de que, a borda inferior e superior pode ser funcionalizada sem alteração conformacional da molécula. Tais características, aliadas à sua cavidade própria, tornam os calixarenos candidatos interessantes na formação de complexos de inclusão do tipo hospedeiro-hóspede. Complexos de inclusão é um composto químico em que uma molécula funciona como “host” a qual possui uma cavidade que acomodará outra molécula chamada de “guest”- (ATWOOD et al., 2002).

As hidroxilas fenólicas na borda inferior do calixareno podem ser substituídos por vários grupos funcionais, como por exemplo os grupos ésteres, ácidos carboxílicos, amidas, entre outros. Tais derivados de calixarenos tem sido bastante usados no desenvolvimento de sensores para reconhecimento químico e biológico (ARORA et al., 2017).

A cavidade dos calixarenos é de natureza hidrofóbica, onde os anéis aromáticos permitem interações do tipo π - π . Diferente disso, a borda inferior dos calixarenos é hidrofílica, característica essa proveniente das hidroxilas fenólicas. Uma cavidade própria, estabilidade conformacional e acessibilidade a funcionalização, permite a utilização dos calixarenos nas mais diversas áreas como catálise (HOMDEN; REDSHAW, 2008), sensoriamento químico e biológico (BALDINI; CASNATI; SANSONE, 2017), entrega de fármacos (ZHOU; LI; YANG, 2015), na síntese de polímeros de coordenação (DE OLIVEIRA FRÓS et al., 2019; LI et al., 2008; PELLET et al., 2014; SILVA LINS et al., 2021) etc.

A funcionalização adequada permite aumentar a seletividade para o alvo desejado, portanto aplicações mais complexas podem ser desenvolvidas à base de calixarenos. É sabido que os calixarenos podem identificar moléculas pequenas; carregadas ou neutras, íons e compostos biológicos como proteínas (BALDINI; CASNATI; SANSONE, 2017). Essas características aliadas à possibilidade de síntese em larga escala, conformação bem definida, ampla possibilidade de funcionalização na borda superior e inferior, capacidade de reconhecimento, etc. atraiu a atenção para o desenvolvimento de sensores fluorescentes à base de calixarenos e seus derivados (KUMAR et al., 2017a).

As unidades fenólicas que constituem o calixareno conferem uma fluorescência intrínseca devido ao elevado número de anéis aromáticos. O luminóforo age como sonda que converte o evento de reconhecimento em um sinal óptico. A conversão desse sinal é dada pela perturbação de inúmeros processos que podem envolver, transferência de carga, transferência de elétrons ou ainda, transferência de energia. O processo de transferência de energia requer uma intersecção entre o espectro de emissão e de excitação de ambos os compostos (LOU; SONG; YANG, 2017). Os sensores fluorescentes à base de calixarenos mostraram-se aplicáveis nas mais diversas áreas desde sua utilização na detecção de metais pesados (KUMAR; KUMAR; BHALLA, 2011) ao reconhecimento de proteínas (ZADMARD; SCHRADER, 2005).

A utilização de calixarenos como sensores fluorescentes é evidenciada em vários trabalhos (KUMAR et al., 2017a). Kim e colaboradores desenvolveram um derivado de calixareno baseado em cumarina e naftaleno como fluoróforos. O sensor apresentou seletividade para Cs^+ e F^- . O processo de transferência de energia foi dominante causando um “red-shift” na banda de emissão em 420 nm (LEE et al., 2007). Metais pesados como cádmio também podem ser detectados por sensores à base de calixareno. Narita e colaboradores utilizaram um derivado de tiocalixareno na detecção de Cd^{2+} . A complexação com íons de cádmio causou um aumento na intensidade da banda de emissão em 489 nm do derivado (LEE et al., 2007). Recentemente nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma rede metal-orgânica à base do derivado ácido do *p*-terc-butilcalix[4]areno e íons Eu^{+3} . O material desenvolvido mostrou seletividade no sensoriamento de Fe^{+3} , onde a resposta observada da detecção dos íons de ferro foi a diminuição da luminescência do material

(SILVA LINS et al., 2021; VIANA et al., 2017). Os trabalhos citados anteriormente evidenciam a utilização de calixarenos como sensores fluorescentes.

Os sensores à base de calixareno encontram aplicações não apenas na detecção de íons metálicos, mas também, em pequenas moléculas neutras. Lee e colaboradores sintetizaram um derivado de calixareno com dois grupamentos pirenil e um éter de coroa para a detecção de compostos nitrogenados utilizados como explosivos (dinitrobenzeno, trinitrobenzeno, dinitrotolueno e trinitrotolueno). O complexo formado apresentou uma diminuição da fluorescência e alta seletividade para os analitos (LEE et al., 2010). Tian e colaboradores desenvolveram um sensor “lavável” à base de um derivado de calixareno com antraceno, o qual demonstrou alta sensibilidade para triptofano, um amino ácido essencial que atua regulando o humor e o sono. Uma monocamada do derivado foi acoplada em uma superfície nano estruturada de silício. A monocamada do derivado de calixareno possui um ângulo de contato super hidrofóbico. Uma solução de triptofano ao interagir com a superfície causa uma mudança na carga, que volta ao seu valor original depois da superfície ser tratada com água (ZHANG et al., 2014).

É bem conhecido que as bordas, superior e inferior, do calixareno podem ser ambas funcionalizada (GUTSCHE; LIN, 1986). A funcionalização com grupos adequados permite a junção dos calixarenos com diversas plataformas como: biomoléculas (BALDINI; CASNATI; SANSONE, 2017), pontos quânticos (KUMAR et al., 2017b), materiais carbonáceos (ZHANG et al., 2016), redes metalorgânicas (DU et al., 2018) etc. Uma maior atenção será dada as redes metalorgânicas devido as propriedades, características e aplicações dessa classe de materiais.

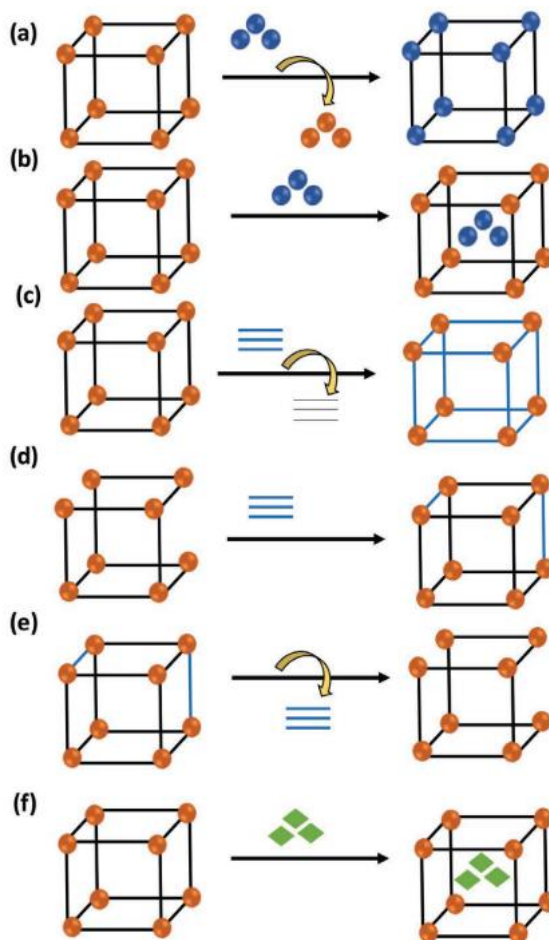
As redes metalorgânicas são uma classe de materiais multifuncionais baseados em um ligante orgânico multidentado e um cluster/íon metálico. Devido a enorme quantidade de ligantes orgânicos que podem ser utilizados na síntese, uma infinidade de estruturas pode ser alcançada. Com base nas propriedades e tipos de ligantes utilizados, características como tamanho de poro podem ser moduladas. Porém, a característica que coloca essa classe de materiais frente a outras é sua elevada área superficial. A área superficial de redes metalorgânicas pode variar de 1000 a 10.000 m²/g, superando tradicionais materiais porosos como zeólitas e materiais carbonáceos (FURUKAWA et al., 2013). Tais características possibilitam a utilização de redes metalorgânicas em áreas como catálise (YANG; GATES, 2019), produção de hidrogênio (ZHU et al., 2018), separação de gás (LI et al., 2018),

sensoriamento biológico (ZHAO et al., 2021), supercapacitores (SALUNKHE; KANETI; YAMAUCHI, 2017) etc.

A síntese de MOFs é governada por vários fatores como concentração dos reagentes, método de síntese, temperatura da síntese, solvente da reação, tempo de reação etc. Levando em consideração esses fatores, certas estruturas, topologias e, consequentemente propriedades não podem ser obtidos diretamente para determinados ligantes e cluster metálicos. Com isso, estratégias foram desenvolvidas para à obtenção de MOFs com estruturas e características desejadas que não poderiam ser alcançadas diretamente, essas estratégias são conhecidas como Modificações Pós Sintéticas do inglês *Post-Synthetic Modification* (PSM).

Atualmente, existem várias estratégias de PSM que podem ser utilizadas, dependendo da característica de interesse que se deseja obter. Algumas das estratégias utilizadas em MOFs são: trasmetalção, incorporação metálica, troca de ligante, remoção de ligante, incorporação de “hospedeiros” etc. A Figura 5 ilustra essas estratégias (MANDAL et al., 2021).

Figura 5 - Estratégias de PSM para MOFs, a) transmetalização b) incorporação metálica c) troca de ligantes d) incorporação de ligantes e) remoção de ligantes f) inclusão de moléculas convidadas.



Fonte: Mandal (2021)

Através dessa abordagem propriedades de outros materiais podem ser agregadas às MOFs permitindo a criação de novas plataformas, por exemplo, à base de calixareno, por meio do seu uso na “decoração” de redes metalorgânicas. Yaran e colaboradores funcionalizaram a MOF MIL-53-NH₂(Al) com derivado ácido do calixareno e utilizaram o material obtido como sensor fluorescente para detecção de ácido hipúrico, principal metabolito indicador dos níveis de tolueno no organismo (DU et al., 2018). Elif e colaboradores prepararam um bio compósito à base do derivado ácido de calixareno, ZIF-8 e lipase. Esse bio compósito foi utilizado na hidrólise de ésteres, foi observado que o material com o derivado apresentou atividade catalítica duas vezes maior que o material com a ZIF-8 e lipase (OZYILMAZ; ASCIOGLU; YILMAZ, 2021).

Com base nessas informações, o objetivo desse trabalho é sintetizar uma plataforma à base da MOF UiO-66-NH₂ funcionalizada com calixareno tetra ácido, para quantificação de metais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal sintetizar, caracterizar e testar como sensor fluorescente uma rede metal-orgânica UiO-66-NH₂ decorada com derivado de ácido carboxílico de *p-terc*-butilcalix[4]areno.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Como objetivos específicos, podemos destacar:

- Sintetizar a rede metal-orgânica UiO-66-NH₂ pelo método solvotermal e caracterizar o material utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X de pó (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Sintetizar o *p-terc*-butilcalix[4]areno e caracterizar o material utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H) e FTIR;
- Substituir os grupos hidroxilas na borda inferior do calixareno por grupos carboxílicos e caracterizar o material utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H) e FTIR;
- Sintetizar um híbrido à base do derivado de calixareno e NH₂-UiO-66 e caracterizar o material utilizando os métodos de FTIR, DRX, MEV, TGA;
- Investigar as propriedades fotoluminescentes;
- Realizar testes de fluorescência para detecção de cátions e pequenas moléculas orgânicas como ácido hipúrico, melamina e L-lisina;
- Estudar o efeito da concentração do analito com melhor resposta na intensidade da plataforma;
- Estudar a estabilidade do híbrido na presença de altas concentrações de íons Fe³⁺;
- Estudar a interferência de outros cátions no sensoriamento de Fe³⁺.

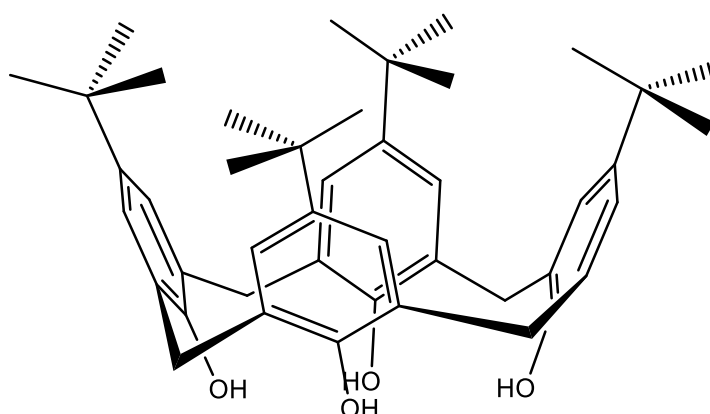
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO DE CALIXARENOS

Os calixarenos são uma classe de macromoléculas cíclicas formadas por unidades fenólicas. Os calixarenos podem ser obtidos através da condensação de *p*-alquil-fenóis com formaldeído em meio básico (GUTSCHE; IQBAL; STEWART, 1986). Um dos principais representantes dos calixarenos é o *p*-*tert*-butilcalix[4]areno, devido a sua conformação em cone a temperatura ambiente ser estável. A

Figura 6 representa uma molécula do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno na conformação em cone.

Figura 6 - Molécula do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno na conformação cone.

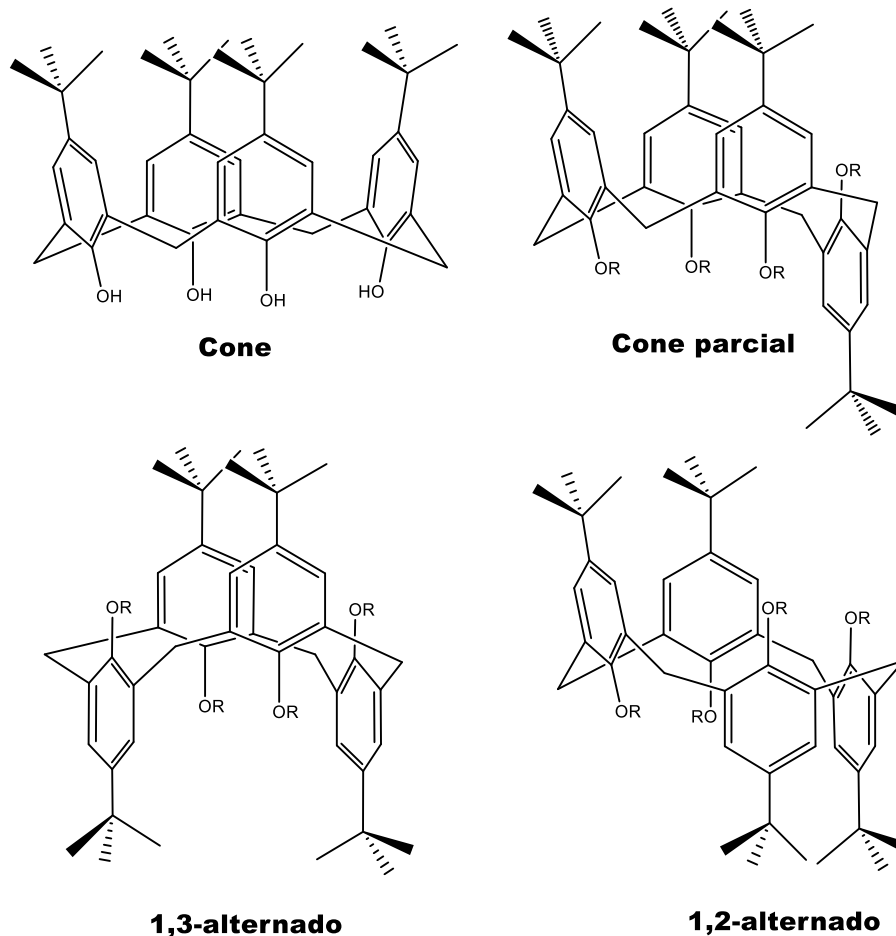


Fonte: O autor (2022)

O tetrâmero cíclico (*p*-*tert*-butilcalix[4]areno) além da sua conformação em cone possui outras três que são estáveis a temperatura ambiente, a Figura 7 apresenta o tetrâmero em suas quatro conformações.

Na obtenção do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno vários *p*-fenóis podem ser utilizados, porém, um pré-requisito deve ser levado em consideração, o volume do grupo substituído na posição *para* do fenol. O volume desse grupo determinará a conformação final do tetrâmero cíclico, causa da influência durante o processo de condensação (GUTSCHE, 1984).

Figura 7 - As quatro conformações estáveis na temperatura ambiente para o *p*-*tert*-butilcalix[4]areno



Fonte: O autor (2022)

O *p*-fenol utilizado na síntese do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno é o *p*-*tert*-butilfenol, porém outros fenóis podem ser utilizados, fornecendo o tetrâmero cíclico na conformação em cone, são eles: *p*-metil, *p*-*tert*-amil, *p*-(1,1,3,3-tetra-metilbutil), *p*-ciclohexil, *p*-benzil e *p*-fenil (GUTSCHE; IQBAL; STEWART, 1986).

Um dos fatores cruciais na obtenção de calixarenos é a quantidade de base empregada na síntese. A quantidade e o tipo da base utilizada, influenciam diretamente no tamanho das cadeias oligoméricas. A Tabela 1 relaciona a quantidade de base (NaOH) utilizada e o calixareno obtido na síntese.

Tabela 1 - Efeito da concentração da base na obtenção do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno.

Razão molar	Rendimento (%)	Composição do produto
0,00	0	Material de partida

0,0031	25	Tetrâmero cíclico
0,0062	47,5	Tetrâmero cíclico
0,012	54	Tetrâmero cíclico
0,025	58	Tetrâmero cíclico
0,030	58	Tetrâmero cíclico
0,035	58	Tetrâmero cíclico
0,037	60	Tetrâmero cíclico
0,040	57	Tetrâmero cíclico
0,050	50	Tetrâmero cíclico
0,10	33	Tetrâmero cíclico
0,15	30	Tetrâmero cíclico (18%) Hexâmero cíclico (12%)
0,30	60	Hexâmero cíclico
0,50	67	Hexâmero cíclico
0,70	45	Hexâmero cíclico

Fonte: Gutsche (1985)

A síntese dos calixarenos consiste basicamente em duas partes. A primeira parte do processo envolve a formação das cadeias fenólicas, onde o número de unidades é governado pela quantidade de base utilizada. A formação dessas cadeias oligoméricas produzem um material resinoso e rígido, e foi baseado nesse material que os primeiros fenol plásticos foram criados (GUTSCHE, 1984). A segunda etapa da síntese dos calixarenos envolve a condensação das cadeias fenólicas, onde existem dois fatores importantes no processo, o metal da base e o solvente utilizado no processo. O tamanho do cátion metálico, proveniente da base, influencia diretamente na condensação das cadeias. A interação do cátion com a borda inferior do calixareno (-OH), auxilia na condensação da cadeia fenólica. O mesmo efeito é observado com o solvente utilizado na segunda etapa, porém, as interações que predominam entre o solvente a cadeia é proveniente dos anéis aromáticos (GUTSCHE, 1984).

A síntese de calixarenos com mais que quatro unidades fenólicas segue basicamente o mesmo processo, levando em consideração o efeito da base e do solvente da segunda etapa da síntese, que governam a escolha desses reagentes. Por exemplo, na síntese do *p-terc-butilcalix[6]areno* a base utilizada é hidróxido de

potássio e o solvente da segunda etapa da síntese foi o xileno (C. D. GUTSCHE, B. DHAWAN, M. LEONIS, 2014).

A alta estabilidade térmica e estrutural dos calixarenos possibilita que uma variedade de grupos funcionais seja inserida na molécula. Atualmente estão disponíveis procedimentos eficientes de funcionalização para a borda superior e inferior dos calixarenos com os grupos funcionais mais usuais como -CHO, -COOH, -NCS, -C≡CH, -SO₃H entre outros (BALDINI et al., 2007).

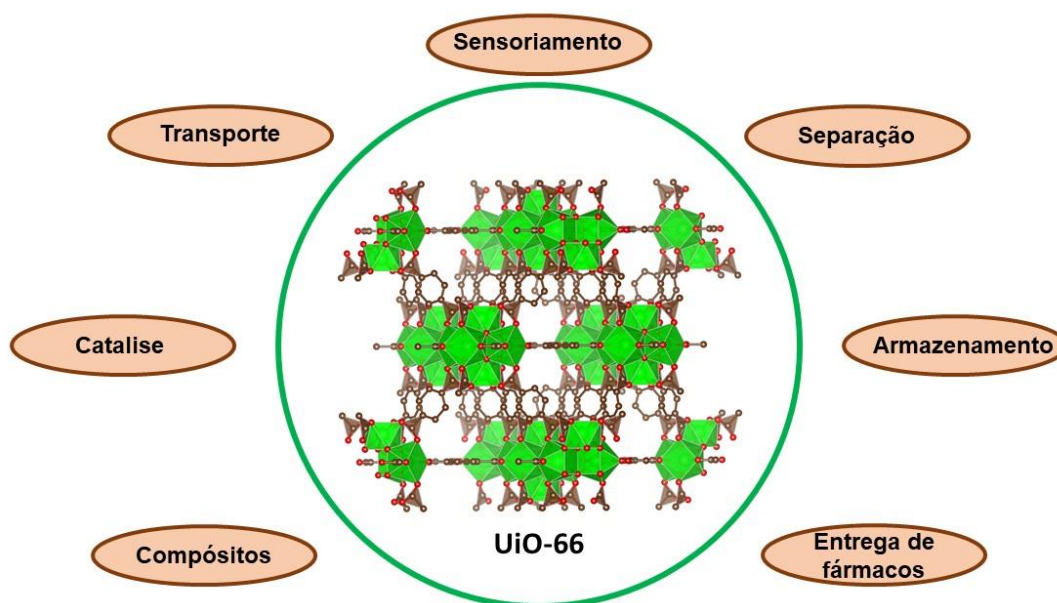
Saleh e Tashtoush apresentaram em um artigo de revisão uma explanação detalhada para o procedimento de De-terc-butilação para arenos substituídos. Esse artigo de revisão mostra vários procedimentos de De-terc-butilação para moléculas e oligômeros formados por arenos substituídos. Alguns desses procedimentos foram adotados na De-terc-butilação de calixarenos (SALEH; TASHTOUSH, 1998). Gutsche e Lin reportaram um procedimento acetilação e benzoilação de calixarenos. Com o procedimento proposto foram obtidos calixarenos de vários tamanhos com grupos acetil e benzil na posição *para* em relação a hidroxila (GUTSCHE; LIN, 2002). Casnati e colaboradores apresentam a síntese de vários derivados solúveis de calix[4]areno fixos na conformação de cone e demonstraram sua capacidade de complexação seletiva para Na⁺ e Ca²⁺ (CASNATI et al., 1993). Arora e colaboradores apresentaram um procedimento para obtenção de dialquil eters de calix[4]arenes com alto rendimento (ARORA et al., 2017). Iwamoto e Shinkai apresentaram a síntese de todos isômeros conformacionais do Tetrakis((etóxi-carbonil)metóxi)calix[4]areno (SHINKAI et al., 1992).

3.2 REDES METAL-ORGÂNICAS

As Redes Metal-Orgânicas, do inglês *Metal-Organic Frameworks (MOFs)*, também conhecidas como polímeros de coordenação porosos (PCPs), são uma classe de materiais cristalinos que receberam grande atenção nas últimas décadas. Amparado pela geometria dos ligantes orgânicos e íons metálicos que podem ser utilizados, a estrutura da MOF pode ser desenvolvida para ter propriedades específicas (ZHU; XU, 2014). A área superficial e a alta porosidade desses materiais são pontos chave no momento da aplicação. Algumas MOFs apresentam área superficial acima de 10.000 m² g⁻¹ (FURUKAWA et al., 2013). Essas características tornam a aplicação desses materiais promissora em áreas como sensoriamento

(YANAI et al., 2011), armazenamento e separação (SUMIDA et al., 2011), entrega de fármacos (DELLA ROCCA; LIU; LIN, 2011), condução de prótons (SADAKIYO et al., 2012) entre outras. A Figura 8 ilustra alguma das principais áreas onde as MOFs são aplicadas.

Figura 8 - Áreas de aplicações das MOFs.



Fonte: O autor (2022)

As MOFs são construídas pela ligação entre sub unidades metálicas chamadas de clusters e ligantes orgânicos através de fortes ligações covalentes, com isso, uma rede cristalina com porosidade permanente é obtida (YAGHI et al., 2003). Atualmente existem vários métodos de síntese que podem ser utilizados, alguns dos métodos de síntese são: síntese a temperatura ambiente, solvotermal, sonoquímico, mecanoquímico, eletroquímico e síntese assistida por micro-ondas (STOCK; BISWAS, 2012).

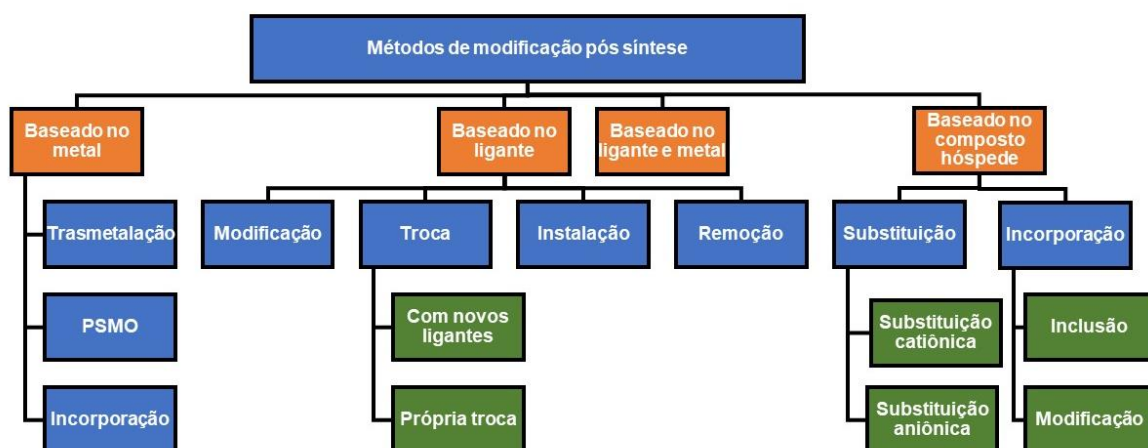
3.2.1 Modificação Pós Síntese de Redes Metal-Orgânicas

O termo PSM (Postsynthetic modification), foi derivado de modificação pós translacional de proteínas, onde grupos funcionais eram introduzidos na estrutura de proteínas através de modificações químicas (WALSH; GARNEAU-TSODIKOVA; GATTO, 2005). Em MOFs, PSM servem para introduzir/modificar grupos funcionais que não são possíveis de serem inseridos diretamente durante a síntese dos

polímeros. Esse fato está associado com a baixa estabilidade de ligantes orgânicos que possuem esse tipo de funcionalização extra, que não resistem as condições de síntese das MOFs. PSM é o processo que modifica diretamente a MOF depois de sintetizada, por meio de reações heterogêneas no material cristalino (COHEN, 2010).

Um dos maiores benefícios do ajuste das propriedades físicas e químicas das MOFs via a funcionalização dos poros da estrutura é que as interações do tipo hóspede-hospedeiro podem ser melhoradas. As vantagens de PSM como abordagem da funcionalização de MOFs é o controle do tipo e da quantidade de grupos funcionais que podem ser incorporados na rede (TANABE; COHEN, 2011). A Figura 9 representa os principais métodos empregados em PSM.

Figura 9 - Principais métodos de modificações pós sintética utilizados em MOFs



Fonte: O autor (2022)

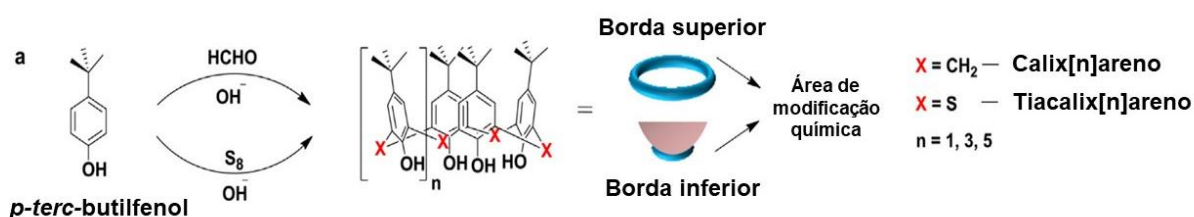
LV e colaboradores sintetizaram MOFs de cobalto e cobre a partir de duas MOFs de cádmio através da imersão dos cristais da MOF de cádmio em soluções contendo os sais de cobre e cobalto por um período de tempo prolongado (LV et al., 2015). Hupp e colaboradores utilizaram do método de incorporação de ligante assistida por solvente na PSM de várias MOFs. Mediante essa estratégia e utilizando eletro polimerização, moléculas de politiofeno foram inseridas na parede da MOF NU-1000 produzindo um material semiconductor que não comprometeu a porosidade da MOF original (WANG et al., 2017). Com isso podemos concluir que funcionalização de MOFs por meio de PSM demonstra ser uma abordagem eficiente e com bons resultados.

3.3 SENSORES LUMINESCENTES À BASE DE CALIXARENOS

Os calixarenos são conhecidos como uma das classes de moléculas utilizadas na criação de “andaimes” moleculares. Os andaimes moleculares são conhecidos como moléculas que possuem conformação passível de modificação para tornar essas moléculas componentes base na criação de estruturas mais complexas com propriedades desejadas. As características que tornam essa classe de moléculas amplamente utilizada no reconhecimento molecular são a fácil síntese de calixarenos com vários tamanhos (Calix[n]areno, onde $n=4,6,8$), a partir da reação entre *p*-*tert*-butilfenol e formaldeído em condições básicas, conformação bem definida e estável a temperatura ambiente, cavidades hidrofóbicas de dimensões moleculares e uma gama de possibilidades de funcionalização na borda superior e inferior (KUMAR et al., 2017a).

A Figura 10 apresenta o procedimento geral de síntese de calixarenos. Os sensores fluorescentes à base de calixarenos e seus complexos demonstraram resposta promissora em uma gama de aplicações. Um exemplo da utilização de calixarenos como sensores fluorescentes é o derivado de calix[4]areno sintetizado por Erdemir e Malkonu, em que o sensor apresentou alta seletividade fluorogênica para cátions Zn^{2+} . Uttam e colaboradores prepararam um derivado de *p*-*tert*-butilcalix[4]areno via funcionalização com 1,3-Dibenzooxadiazol, onde o material sintetizado demonstrou resposta frente ânions F^- (UTTAM et al., 2018). Kime colaboradores desenvolveram um sensor baseado no isômero conformacional (cone parcial) do calix[4]areno para a detecção do cátion Cs^+ ou ânion F^- . A plataforma foi excitada em 245 nm em acetonitrila e a banda de emissão foi localizada em 420 nm. A banda de emissão foi correspondente ao processo de transferência ressonante de energia entre a unidade doadora (naftaleno) e a unidade aceptora (cumarina).

Figura 10 - Procedimento geral para síntese de calixarenos.



Fonte: Kumar (2017)

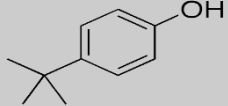
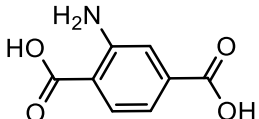
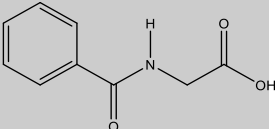
Os sensores à base de calixarenos não são utilizados apenas no sensoriamento de íons metálicos. Oshima e colaboradores sintetizaram derivados de calix[6]areno e calix[8]areno funcionalizados com grupos lipofílicos na borda superior e grupos carboxílicos na borda inferior possibilitando a formação de complexos com as moléculas de citocromo c. As unidades do calixareno são susceptíveis a interações com os grupos $(-\text{NH}_3)^+$ residuais da lisina na superfície da proteína (OSHIMA; GOTO; FURUSAKI, 2002). Cen e colaboradores desenvolveram um sensor fluorescente baseado em sulfonato-calix[4]areno e Rodamina B via complexação hóspede-hospedeiro, no qual o material proposto apresentou sensoriamento para íons Fe^{3+} (CEN et al., 2021). Aysegul e colaboradores desenvolveram um sensor fluorescente baseado em calix[4]areno e 1H-fenantreno-(9,10-d)imidazolil. O material obtido apresentou sensoriamento de metronidazol através da supressão da fluorescência da plataforma. A supressão máxima ocorre quando a plataforma é excitada em 340 nm e a emissão é monitorada em 400 nm. A partir da eficácia da supressão da luminescência do metronidazol linearmente próxima a $5,5 \times 10^4$ nM, foi encontrado um limite de detecção de 2,44 nM de metronidazol (SIMSIR et al., 2021). Embasado nos trabalhos relatos é evidente a utilização dos calixarenos como sensores fluorescentes no sensoriamento dos mais diversos analitos.

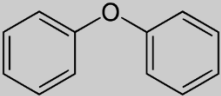
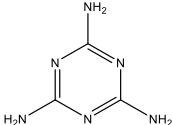
4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados neste trabalho

Reagente/ solvente	Pureza	Fornecedor	Fórmula molecular	Estrutura molecular
4-terc- butilfenol	99%	Sigma-Aldrich	C ₁₀ H ₁₄ O	
Acetato de etila	PA	Dinâmica	C ₄ H ₈ O ₂	
***Acetona	PA	Dinâmica	C ₃ H ₆ O	
Ácido 2- amino Tereftálico	99%	Sigma-Aldrich	H ₂ NC ₆ H ₃ -1,4- (CO ₂ H) ₂	
Ácido acético glacial	PA	Dinâmica	C ₂ H ₄ O ₂	
Ácido clorídrico	PA	Dinâmica	HCl	
Ácido hipúrico	98%	Alfa Aesar	C ₉ H ₉ NO ₃	
Bromo acetato de etila	PA	Dinâmica	C ₄ H ₇ O ₂ Br	
Carbonato de potássio	PA	Dinâmica	K ₂ CO ₃	
Cloreto de sódio	PA	Dinâmica	NaCl	
Cloreto de Zircônio	99%	Sigma-Aldrich	ZrCl ₄	
Cloridrato de N-(3- Dimetilamino propil)-N'- etilcarbodiimi da (EDC)	PA	Sigma-Aldrich	C ₈ H ₁₇ N ₃ .HCl	
Clorofórmio	PA	Dinâmica	CHCl ₃	
Diclorometan o	PA	Dinâmica	CH ₂ Cl ₂	

Dimetilsulfoxido (DMSO)			$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	
Etanol	PA	Dinâmica	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	
Éter difenílico	99%	Sigma-Aldrich	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$	
Fenol cristal	PA	Dinâmica	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
Hidróxido de sódio	PA	Dinâmica	NaOH	
Iodeto de potássio	PA	Dinâmica	KI	
L-lisina	98%	Sigma-Aldrich	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	
Melamina	99%	Sigma-Aldrich	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	
Metanol	PA	Dinâmica	CH_3OH	
N,N-Dimetilformamida (DMF)	PA	Dinâmica	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	
Nitrato de alumínio nonahidratado	PA	Vetec	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
Nitrato de cálcio tetrahidratado	PA	Vetec	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Nitrato de cobalto hexahidratado	98%	Sigma-Aldrich	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Nitrato de cobre trihidratado	PA	Dinâmica	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
Nitrato de Ferro nonahidratado	98%	Sigma-Aldrich	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
Nitrato de Níquel hexahidratado	PA	Merc	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Nitrato de sódio	PA	Vetec	NaNO_3	
Sal de sódio de N-hidroxisulfosuccinimida, Sulfo-NHS	98%	Sigma-Aldrich	$\text{C}_4\text{H}_4\text{NnaO}_6\text{S}$	

Solução de formaldeído	37% m/v H ₂ O	Sigma-Aldrich	CH ₂ O
**Sulfato de magnésio hepta-hidratado	PA	Dinâmica	MgSO ₄ .7H ₂ O
Tolueno	PA	Dinâmica	C ₇ H ₈

** O sulfato foi seco a 150 °C por 2 horas em uma mufla para remover às águas de hidratação.

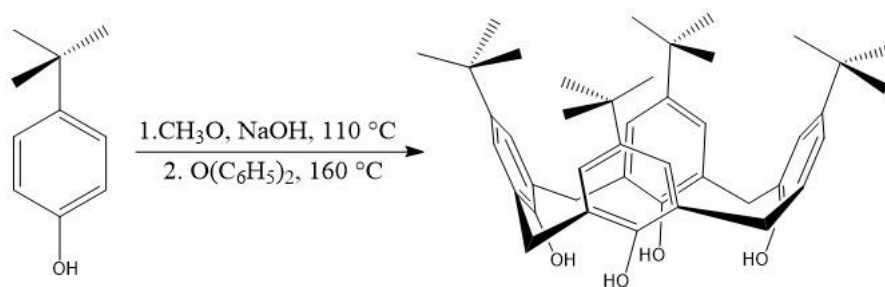
*** A acetona foi seca com sulfato de magnésio.

4.2 SÍNTESE DO DERIVADO DO CALIXARENO

4.2.1 Síntese do *p*-*terc*-butilcalix[4]areno

O *p*-*terc*-butilcalix[4]areno foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Gutsche e colaboradores (GUTSCHE; IQBAL, 2003). A Figura 11 mostra o esquema de síntese.

Figura 11 - Esquema de síntese do *p*-*terc*-butilcalix[4]areno



Fonte: O autor (2022)

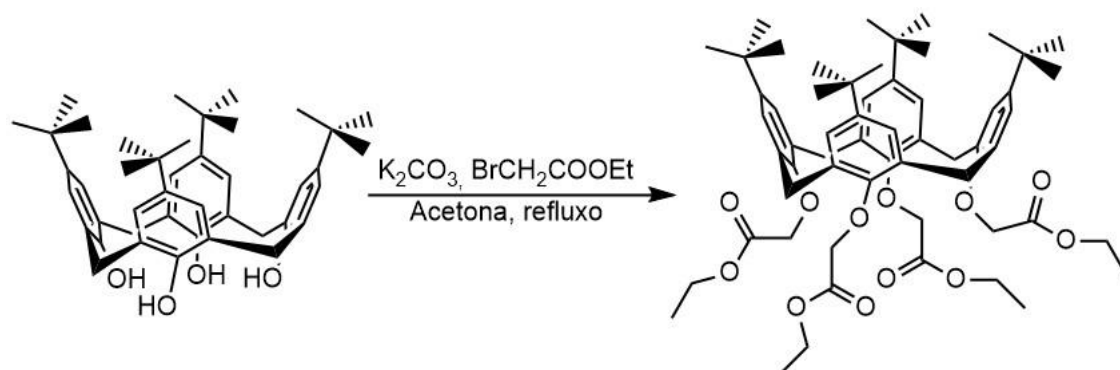
Em um balão de duas vias (250 mL) foram adicionados os seguintes reagentes: *p*-*terc*-butil-fenol (10 g, 66,5 mmol), solução de formaldeído (37% em H₂O, 6,2 mL), hidróxido de sódio (0,120 g, 3,0 mmol) e água destilada (0,3 mL). O balão foi mantido aberto, e o conteúdo mantido sob agitação e aquecimento (100-120 °C) durante duas horas. O volume da solução reduziu à medida que houve a evaporação do solvente, ocorrendo uma mudança na coloração de amarelo claro para amarelo escuro; também

houve a formação de espuma e mudança da solução para uma massa espessa e viscosa. Ao final da agitação, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e o sólido formado dissolvido em éter difenílico (100 mL) previamente aquecido, sob agitação durante 1 hora. Subsequentemente, a solução foi transferida para um balão de três bocas (250 mL) ao qual um fluxo de nitrogênio foi acoplado. O conteúdo do balão foi aquecido (110-120 °C) por alguns minutos, para remover resquícios de água, um fluxo de nitrogênio foi apontado sobre a solução. Durante o aquecimento, a cor da solução mudou de amarelo para cinza claro. Logo em seguida, a solução foi aquecida (150-160 °C) por alguns minutos e depois sob refluxo por 3-4 horas sob atmosfera inerte. Durante esse período, o sólido se dissolveu e a solução tornou-se marrom escuro. Após esse tempo, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e o produto precipitado com a adição de acetato de etila (150 mL). O conteúdo foi mantido em agitação por 30 minutos; dando continuidade, o precipitado foi filtrado e lavado com duas porções de acetato de etila (20 mL), uma de ácido acético (20 mL), duas de água destilada (20 mL) e duas de acetona (20 mL), na respectiva sequência. O precipitado branco foi purificado em tolueno em ebulição (180 mL) e após a redução para metade do volume inicial, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e o produto recuperado na forma de pó. O produto obtido foi transferido para um béquer onde passou 2 horas em uma estufa a vácuo sob aquecimento (60 °C) para remoção do tolueno remanescente. O produto final foi obtido na forma de um pó branco com rendimento de 60%.

4.2.2 Síntese do *p*-*terc*-butilcalix[4]tetra-éster

O 25,26,27,28-Tetraetilacetil-*p*-*terc*-butil-calix[4]areno foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Arora, com modificações (ARORA et al., 2017) (ARNAUD-NEU et al., 1989). O esquema de síntese é representado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Figura 12 - Esquema de síntese do derivado contendo 4 grupos ésteres



Fonte: O autor (2022)

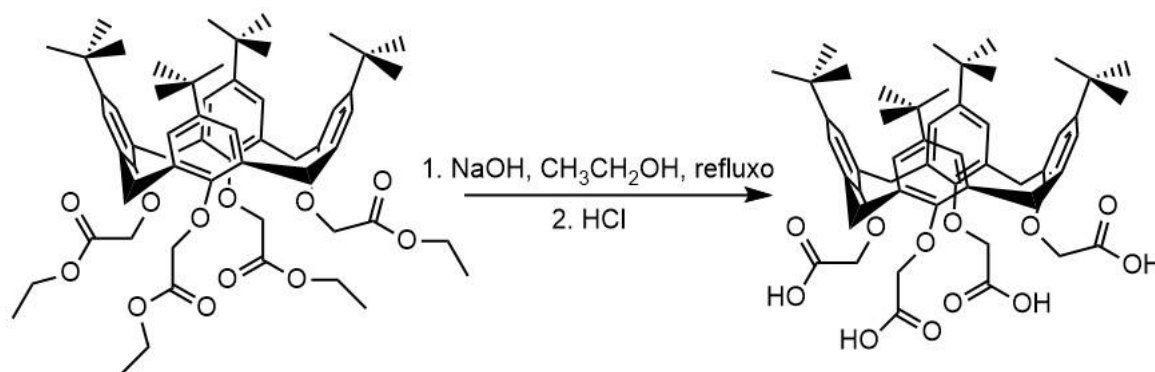
Em um balão de duas bocas foram adicionados o *p*-*tert*-butil-calix[4]areno (649 mg, 1 mmol), iodeto de potássio KI (83 mg, 0,5 mmol), carbonato de potássio K_2CO_3 (8 mmol, 1,10 g) em acetona anidra (30 mL). A mistura foi mantida em refluxo (85 °C) por 30 minutos. Em seguida, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e bromo acetato de etila (0,60 mL, 4,2 mmol) foi adicionado. O balão foi mantido sob refluxo (85 °C) por 24 horas.

Na sequência, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente, filtrado e o solvente foi evaporado utilizando um rotaevaporador. O sólido obtido foi dissolvido em clorofórmio e extraído com água. A fase orgânica (clorofórmio) foi lavada três vezes, 10 mL em cada lavagem) com uma solução saturada de cloreto de sódio, e uma vez com ácido clorídrico (1 M, 10 mL), depois seca com sulfato de sódio. O clorofórmio foi removido sob pressão reduzida utilizando um rotaevaporador, em seguida, o precipitado foi recristalizado em uma solução clorofórmio/metanol (3:7) fornecendo o produto final na forma de cristais com o formato de pequenas agulhas. O rendimento da síntese do tetra-éster foi de 83%.

4.2.3 Síntese do *p*-*tert*-butilcalix[4]-tetra-ácido

O derivado contendo os 4 grupos de ácido carboxílico foi obtido através da hidrólise do tetra-éster de acordo com o procedimento descrito por Arnaud-Neu e colaboradores (ARNAUD-NEU et al., 1989). O esquema de síntese do derivado com os quatro grupos ácidos é representado na Figura 13.

Figura 13 - Esquema de síntese do derivado contendo quatro grupos ácidos



Fonte: O autor (2022)

O tetra-éster (2,00 g) em etanol (60 mL) foi adicionado em um balão de duas bocas acoplado a um condensador sob constante aquecimento e agitação. Após a temperatura (40 °C) ser alcançada, adicionou-se hidróxido de sódio (2,00 g) e o sistema foi mantido sob aquecimento e agitação (24 horas).

O fim da reação foi acompanhado através de uma CCD, utilizando uma solução de hexano/acetato de etila (4:1, v/v) como eluente. Em seguida, após o resfriamento da mistura, foram adicionados água destilada (30 mL) e solução de ácido clorídrico (1 M) até pH = 1. A solução foi filtrada e o composto foi extraído para fase orgânica com clorofórmio (3x60 mL). Posteriormente, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida com o auxílio de um rotaevaporador. O rendimento da reação foi de 90%.

4.3 SÍNTESE DA REDE METALORGÂNICA UiO-66-NH₂

A MOF UiO-66-NH₂ foi sintetizada de acordo com o procedimento descrito por Xu e colaboradores (XU; YAN, 2016). Em um béquer, foram adicionados o ZrCl₄ (149 mg, 0,643 mmol) e DMF (36,6 mL, 475,5 mmol); a solução foi mantida sob agitação por 5 minutos. Em seguida, foi adicionado o ácido 2-aminotereftálico (114 mg, 0,643 mmol) e a solução foi sonicada em pulso contínuo (50% da amplitude total do equipamento), por 10 minutos. Para evitar o aquecimento da solução durante a sonicação foi utilizado um sistema de resfriamento. A solução obtida foi transferida para um reator de teflon (120 mL) e inserido em uma auto-clave a temperatura de 120 °C, mantido sob esse aquecimento por 24 horas. Após esse tempo, o reator foi

resfriado a temperatura ambiente. O sólido foi recuperado por centrifugação (3 minutos, 5000 rpm) e lavado com DMF (3x, 15 mL) e etanol (3x, 15 mL), nesta ordem. O sólido foi suspenso em metanol (50 ml) sob agitação por 24 horas para remover os reagentes que não reagiram. Na sequência, o sólido foi seco a vácuo sob aquecimento (80 °C) por 24 horas para remover o metanol remanescente. No final do processo foi obtido um pó amarelo claro. O rendimento da síntese foi de 49%.

4.4 SÍNTESE DA PLATAFORMA CALIX@UIO-66-NH₂

Em um béquer foram adicionados o cálix tetra-ácido (50 mg) e água (50 mL), e a mistura foi sonicada por 3 horas em modo de pulso contínuo (50% da amplitude máxima do equipamento). Para evitar aquecimento do sistema foi utilizado um sistema de resfriamento. Em seguida, cloridrato de N-(3-Dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida-EDC (50 mg) e Sulfo-NHS (20 mg) foram adicionados e a suspensão foi agitada (15 minutos) para ativação dos grupos carboxílicos do calixareno. Logo após, a UiO-66-NH₂ (20 mg) foi adicionada a mistura e o conteúdo foi mantido sob agitação por 72 h. Após a filtração, o sólido foi lavado com água (15 mL) e posteriormente mantido sob agitação (12 h) em metanol (50 ml). O sólido foi recuperado por filtração e seco (60 °C) em uma estufa a vácuo.

Com o propósito de estudar a influência de alguns parâmetros na obtenção da plataforma, foram realizados dois testes variando a potência e tempo de sonicação.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O sonicador utilizado na síntese dos materiais foi da marca Sonics modelo VC505, potência de 500W e frequência de 20KHz. A sonda utilizada foi de uma liga de Titânio (Ti-6Al-4V), e diâmetro de 13 mm. O equipamento se encontra no Laboratório de Desenvolvimento de Nanoestruturas-LADEN localizado no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais-INTM na Universidade Federal de Pernambuco-UFPE.

A centrífuga utilizada na preparação dos materiais foi da marca Centrilab modelo CE1161U, localizada no LADEN.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram adquiridos em um equipamento de Spectrum 400 da Perkin Elmer com modulo ATR e cristal de ZnSe. A faixa utilizada na aquisição dos espectros foi de 4000-500 cm^{-1} . O equipamento está localizado no Laboratório de Combustíveis-LAC no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia-LITPEG na UFPE.

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando o equipamento da marca Mettler Toledo do modelo TGA2. As análises foram realizadas em uma faixa de temperatura entre 30 e 700 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio a um fluxo de 50 mL/min. O equipamento se encontra no Laboratório de Petroquímica-LPQ no LITPEG-UFPE.

Os difratogramas foram adquiridos no Difrátômetro Shimadzu XRD 7000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) com um filtro de níquel, passos de 0,02°, corrente de 30 mA e voltagem de 30 kV, velocidade de varredura de 2 °/min e faixa de 5° - 80°. O equipamento se encontra no INTM-UFPE. A identificação das fases cristalinas foi realizada a partir das bases de dados CSD (Cambridge Structural Database) e COD (Crystallography Open Database). A visualização, análise e preparação das imagens que representam as estruturas foram executadas com o software VESTA 3.4.8.

O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer (SCHERRER; DEBYE, 1918)., a qual relaciona o tamanho de cristalito (t), com a largura a meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) do pico mais intenso expressa em radianos (β), comprimento de onda da radiação incidente utilizada (λ), fator de forma das partículas (k) e o ângulo de difração ou de Bragg (θ_β), por meio da seguinte equação:

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

A largura do pico de difração é composta principalmente pela difração dos planos da amostra. Entretanto, a contribuição do alargamento do pico devido ao instrumento utilizado também deve ser levada em consideração (2). O valor de β foi obtido diretamente dos seu respectivo difratograma.

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2} \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Para adquirir os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foi utilizado um espectrômetro de ressonância magnética nuclear VARIAN (UNMRS/400 MHz) a temperatura ambiente em tubos de 5 mm. O equipamento se encontra na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental-DQF-UFPE.

As micrografias foram adquiridas em um microscópio eletrônico de varredura modelo Tescan Mira 3. O equipamento se encontra no INTM-UFPE. O programa utilizado no tratamento das imagens foi o GIMP versão 2.10.28 e para determinação do tamanho médio das partículas foi utilizado o ImageJ versão 1.52a. Para determinação da distribuição da largura das partículas foram contadas 122 partículas (UiO-66-NH₂) e o programa OriginPro 2021 versão 9.8.0.200. foi utilizado para criação do histograma.

4.6 MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA

Primeiramente, foram preparadas as suspensões do , rede metal-orgânica e derivado de calix[4]areno .O procedimento adotado para preparação das suspensões foi o mesmo para os três materiais (CALIX@UiO-66-NH₂, UiO-66-NH₂ e CALIX). Em um béquer foi adicionado o material (3 mg) em água destilada (10 mL). Em seguida, o conteúdo foi mantido sob sonicação (100%, 5 min). A suspensão formada foi mantida em repouso por 24 horas e posteriormente, imediatamente levada às análises de fluorescência. A fim de identificar a interação da plataforma com diferentes analitos, em uma cubeta foi adicionada a suspensão da plataforma (2 mL) e em seguida a solução contendo o analito (1 mL, 1 mg/mL).

Devido à alta resposta da plataforma frente Fe^{3+} um procedimento diferente foi adotado para a criação de uma curva de calibração. Em uma cubeta foram adicionados a plataforma (2 mL) e porções sucessivas (100 μL) de uma solução de Fe^{3+} (0,0125 mg/mL).

Com o objetivo de estudar a interação da plataforma com íons Fe^{3+} na presença de outros íons metálicos (Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Na^+), 1,9 mL da suspensão contendo a plataforma foram adicionados a 100 μL da solução contendo o segundo metal. Em seguida, após agitação por 10 segundos, foram adicionados 300 μL de uma solução contendo íons Fe^{3+} (0,0125 mg/mL). Para comparação, todas as análises também foram realizadas para os componentes individuais; a MOF e calix-tetra-ácido.

Para efeito de análise quantitativa dos espectros de emissão, foi utilizada a transformada Jacobiana para transformação da escala em comprimento de onda para escala de energia. O procedimento adotado foi descrito por Mooney (COMMENTARY, 2013). Essa correção dos espectros é necessária para efeitos de comparação quantitativa devido a relação inversa entre comprimento de onda e energia, fornece intervalos de dados uniformemente espaçados em comprimento de onda que são espaçados de forma desigual em energia. Por causa dessa desigualdade no espaçamento entre os dados, a não conversão do sinal para unidades de energia poderia acarretar em valores incorretos.

4.6.1 Testes de detecção

Como analitos foram utilizados diferentes cátions além de algumas moléculas orgânicas pequenas como ácido hipúrico, melamina e lisina. Depois de misturar por 10 segundos, a suspensão resultante foi monitorada por espectroscopia de fluorescência e os espectros adquiridos sob comprimento de onda de excitação de 340 nm com uma abertura de fenda de 3 nm a temperatura ambiente utilizando um espectro fluorímetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 com uma lâmpada contínua de Xenônio de 450 W e um tubo de flash de Xenônio de 150 W para excitação. Os espectros foram adquiridos com abertura de fenda de 3 nm, tanto para excitação como para emissão. O equipamento está localizado no Laboratório de Terras Raras-BSTR-DQF.

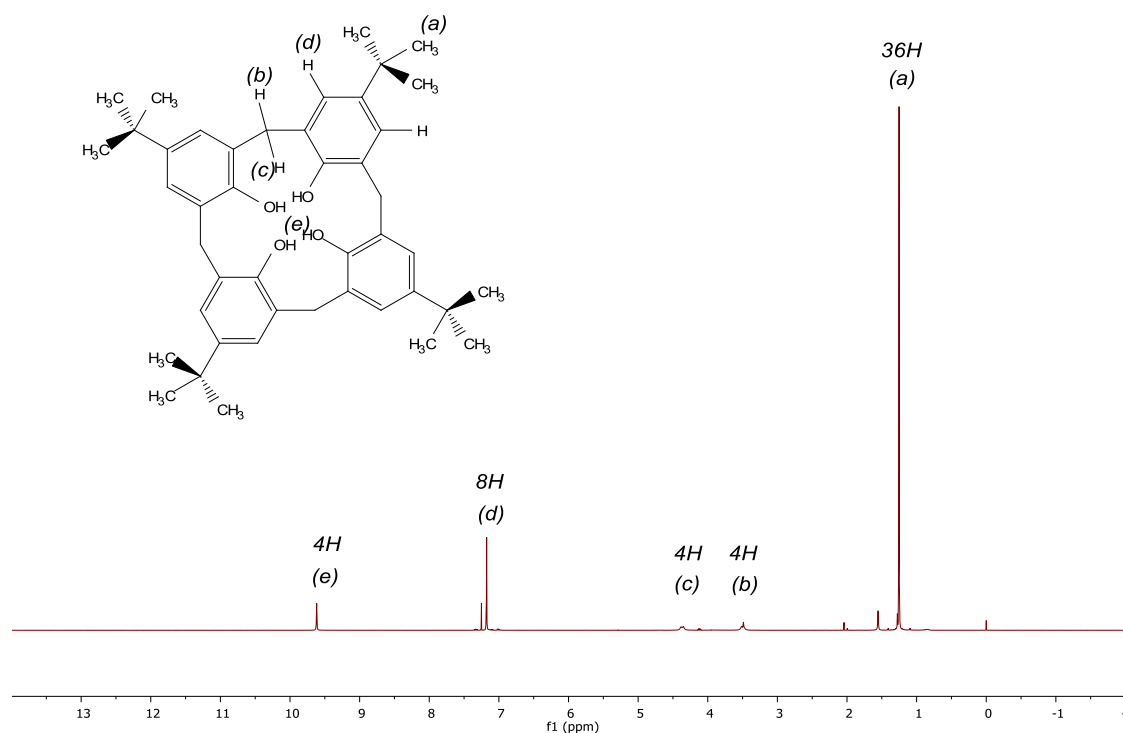
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CALIX[4]ARENO-TETRA-ÁCIDO

5.1.1 Preparação e caracterização do *p-terc*-butil-calix[4]areno

O *p-terc*-butil-calix[4]areno sintetizado apresentou um rendimento de 60%, semelhante com o da literatura (61%) (GUTSCHE; IQBAL, 2003). A estrutura e pureza do *p-terc*-butilcalix[4]areno foram confirmadas pela técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton e o espectro é apresentado na Figura 14. O espectro do *p-terc*-butilcalix[4]areno apresenta um simpleto em δ 1,25 ppm referente aos 36 hidrogênios dos grupos *p-terc*-butil na parte superior de calixareno. O aparecimento de dois dupletos em δ 3,49 ppm e δ 4,35 ppm referentes a 4 hidrogênios metilênicos na posição equatorial e 4 hidrogênios na posição axial, respectivamente, indicam a conformação *cone* do composto. Os hidrogênios na posição axial (*c*) estão mais desblindados frente os hidrogênios equatoriais (*b*) devido à proximidade com as hidroxilas na parte inferior do calixareno. Essa proximidade é responsável pelo deslocamento do sinal (hidrogênios axiais) para regiões de mais baixa energia do espectro.

Figura 14 - Espectro de RMN ^1H para o *p*-*terc*-butilcalix[4]areno (400 MHz, CDCl_3).



Fonte: O autor (2022)

Outros sinais característicos podem ser observados no espectro como, por exemplo, o simpleto em δ 7,18 ppm que pertence aos 8 hidrogênios do anel aromático e o simpleto em δ 9,62 ppm referente aos 4 hidrogênios das hidroxilas. O solvente utilizado na análise do composto foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3) que apresenta um simpleto em δ 7,25 ppm. A Tabela 3 apresenta o deslocamento químico e multiplicidade dos sinais do composto analisado.

Tabela 3 - Deslocamento químico para os ^1H em ambientes químicos diferentes no *p*-*terc*-butilcalix[4]areno.

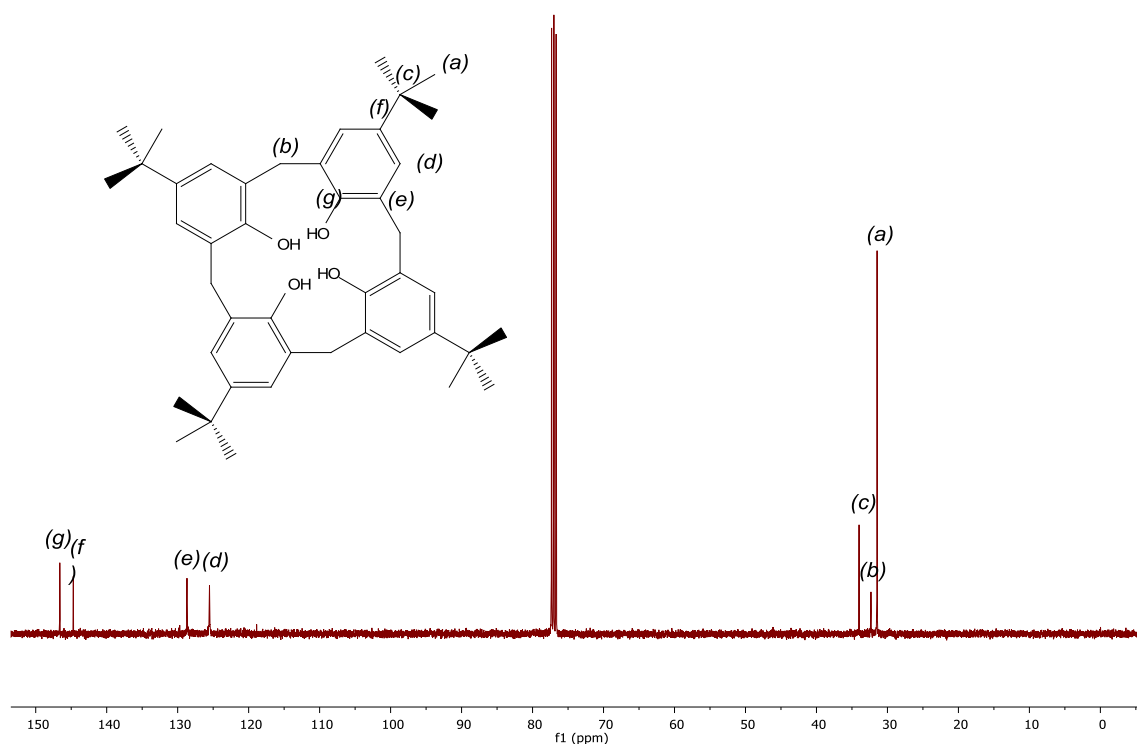
δ [ppm]	Multiplicidade	Integração	Grupo
1,25	Simpleto	36H (1)	-C(CH ₃)
3,49	Dupleto	4H (2)	He, ArCH ₂ Ar
4,38	Dupleto	4H (2)	Ha, ArCH ₂ Ar
7,18	Simpleto	8H (3)	HAr

9,62	Simpleto	4H (4)	-OH
------	----------	--------	-----

Fonte: O autor (2022)

A estrutura do *p-tert*-butilcalix[4]areno também foi confirmada pela técnica de RMN de ^{13}C , o espectro é representado na Figura 15. No espectro de RMN ^{13}C é possível observar 7 sinais, referentes aos carbonos que estão presentes em ambientes químicos diferentes. O multipeto é atribuído ao clorofórmio deuterado.

Figura 15 - Espectro de RMN ^{13}C para o *p-tert*-butilcalix[4]areno (400 MHz, CDCl_3).



Fonte: O autor (2022)

Os valores referentes aos deslocamentos químicos estão listados na tabela 3. Os resultados obtidos (RMN de ^1H e ^{13}C) são semelhantes aos relatados por Gutsche e colaboradores (GUTSCHE et al., 1981).

Tabela 4 - Descolamento químico para os ^{13}C em ambientes químicos diferentes no *p-tert*-butilcalix[4]areno.

Grupo	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_2	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Ar	Ar	Ar	Ar
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)

δ (ppm)	31,7	32,3	34,0	125,5	128,7	144,7	146,6
----------------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

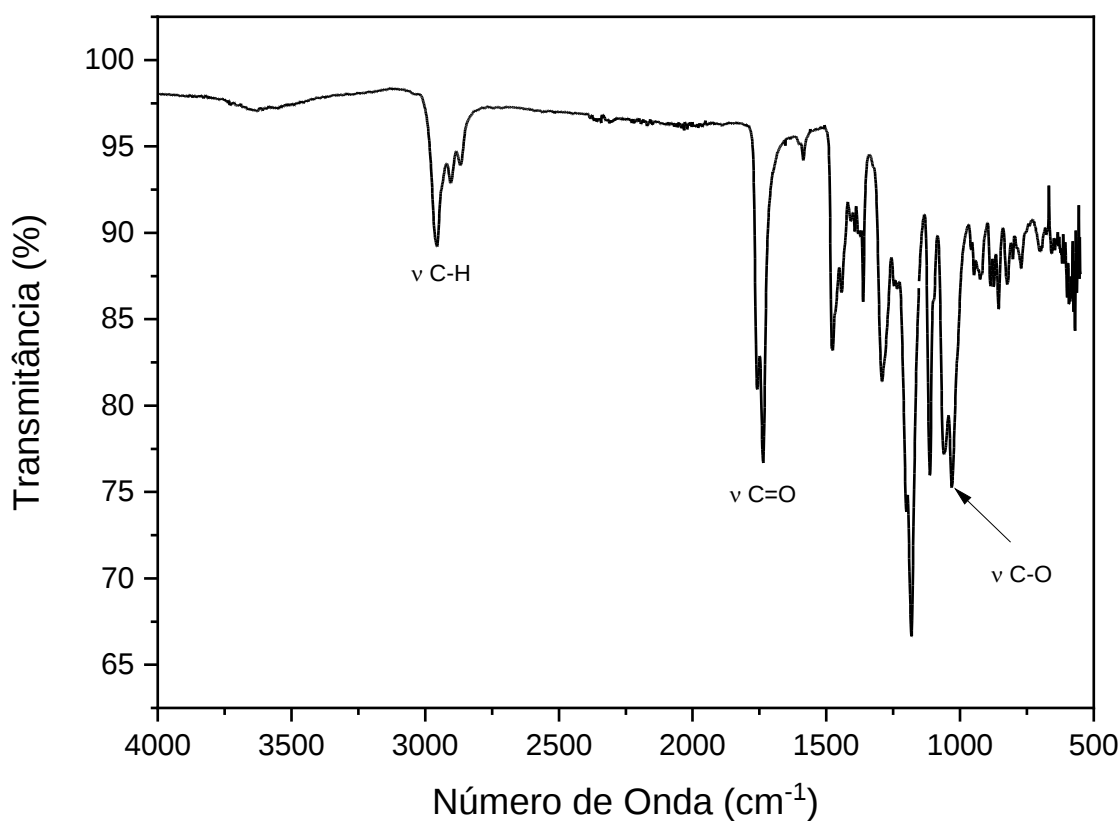
Fonte: O autor (2022)

5.1.2 Preparação e caracterização do *p*-*terc*-butilcalix[4]areno-tetra-éster

O rendimento da síntese (83%), está bem próximo do valor relatado na literatura que foi de 88% (ARNAUD-NEU et al., 1989). O espectro de FTIR para o derivado do calixareno contendo os grupos ésteres, está representado na Figura 16.

No espectro do composto é possível observar as bandas características que confirmam a inserção dos grupos ésteres. A banda referente ao estiramento da ligação do grupo carbonila (C=O) aparece em 1751 cm^{-1} .

Figura 16 - Espectro de FTIR para o *p*-*terc*-butilcalix[4]areno-tetra-éster



Fonte: O autor (2022)

A segunda banda característica é o estiramento da ligação (C-O) do grupo éster que aparece em 1032 cm^{-1} . A ausência do estiramento da hidroxila (O-H) indica que todas as hidroxilas foram substituídas por grupos ésteres (KAZUO NAKAMOTO, 1997). A banda em 2952 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C-H dos grupos metila.

Os valores de deslocamento químico (ppm), referentes a análise de RMN ^1H do calixareno tetra-éster estão representados na Tabela 5.

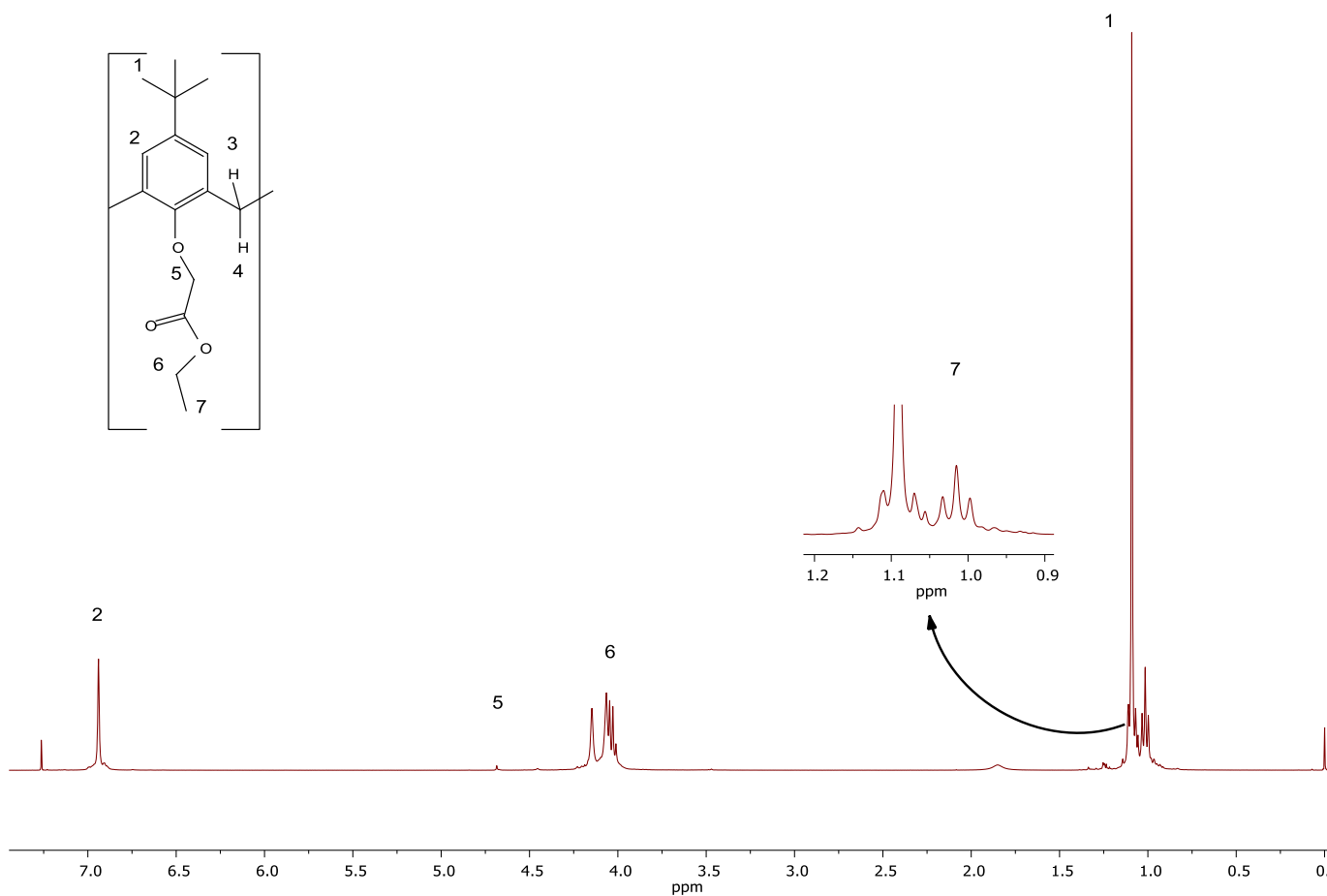
Tabela 5 - Deslocamento químico para ^1H em diferentes ambientes químicos no *p-terc-butilcalix[4]areno-tetra-éster*

δ [ppm]	Multiplicidade	Integração	Grupo
1,02	Tripleto	12H (7)	CH ₂ -Et
1,09	Simpleto	36H (1)	C-(CH ₃) ₃
4,02	Multiplete	8H (6)	-CH ₂ -CH ₃
4,69	Simpleto	8H (5)	-O-CH ₂
6,94	Simpleto	8H (2)	Ar-H

Fonte: O autor (2022)

O espectro do derivado é representado na Figura 17. No espectro do tetra-éster é possível identificar um tripleto com δ 1,02 ppm que é referente aos 12H do grupo -CH₃ da etila do grupo éster. O simpleto que pertence aos 36H do grupo *p-terc-butil* aparece em δ 1,09 ppm. Os dupletos referentes aos hidrogênios metilênicos não podem ser visualizados, provavelmente devido à baixa intensidade dos sinais. Os hidrogênios do carbono, que está ligado ao oxigênio, do grupo etila, apresentam um multiplete com δ 4,02 ppm. O simpleto com δ 4,69 ppm é referente aos 8H do carbono que está ligado diretamente a hidroxila do calixareno. Os 8H dos anéis aromáticos do calixareno apresentam um simpleto com δ 6,94 ppm.

Figura 17 - Espectro de RMN de ^1H do *p*-*terc*-butilcalix[4]areno-tetra-éster (400 MHz, CDCl_3).

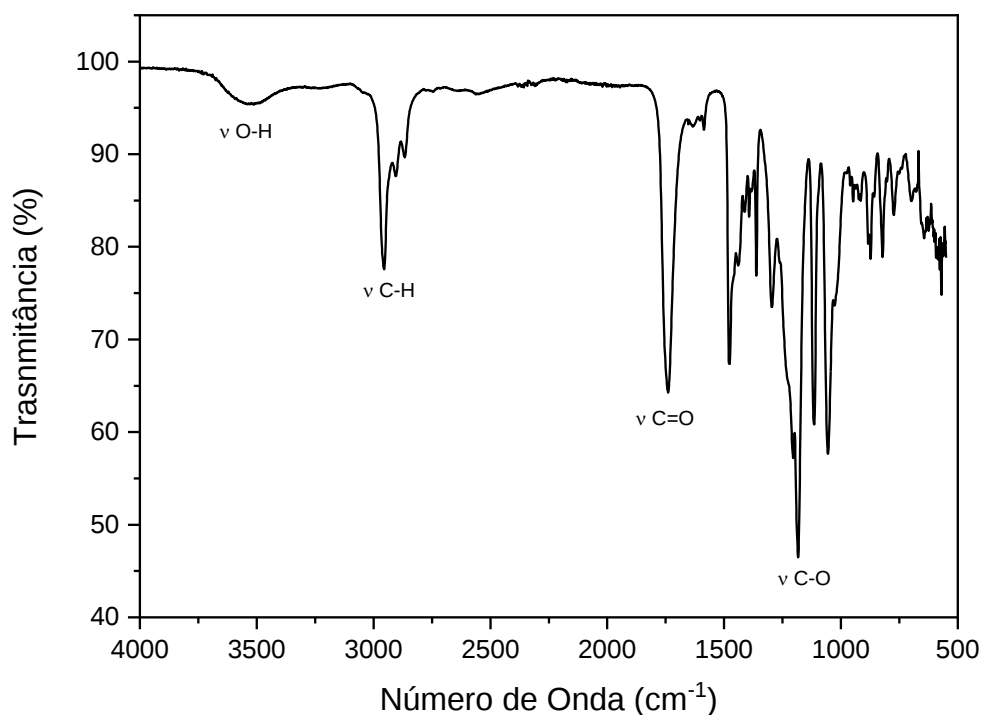


Fonte: O autor (2022)

5.1.3 Preparação e caracterização do *p*-*terc*-butilcalix[4]areno-tetra-ácido

O calixareno contendo os quatro grupos ácidos foi obtido a partir da hidrólise básica do precursor tetra-éster. O espectro de FTIR para o derivado é representado na Figura 18.

Figura 18 - Espectro de FTIR para o derivado *p-terc*-butilcalix[4]areno-tetra-ácido

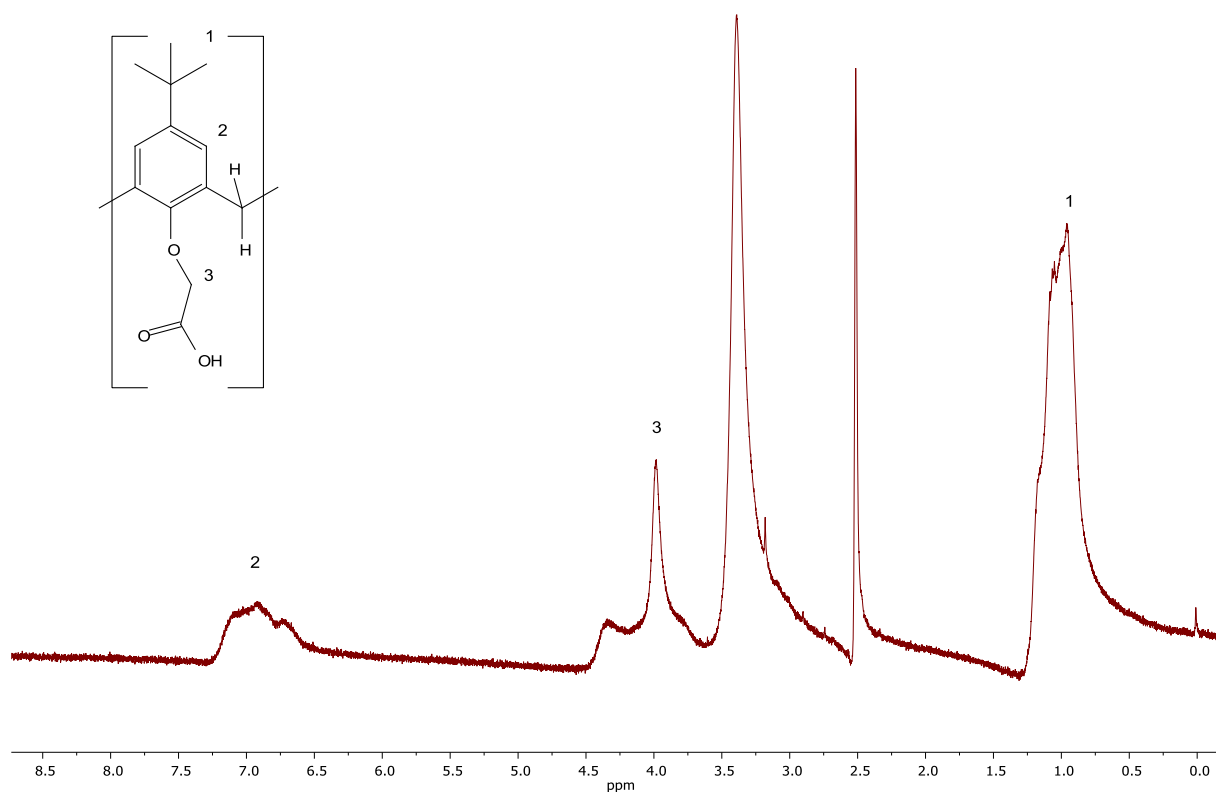


Fonte: O autor (2022)

No espectro de FTIR para este composto é possível observar o surgimento da banda larga em 3529 cm^{-1} característica do estiramento da ligação O-H. O aparecimento dessa banda sugere que os grupos etila foram substituídos por hidrogênios dando origem ao grupo ácido carboxílico. Também é possível observar o estirando da ligação C=O em 1740 cm^{-1} e o estiramento da ligação C-O em 1180 cm^{-1} que possuem energia diferentes comparadas com os estiramentos do grupo éster sugerindo a mudança desse grupo. O estiramento da ligação dos grupos metilas aparece em 2957 cm^{-1} .

O espectro de RMN de ^1H do derivado ácido de calixareno está representado na Figura 19.

Figura 19 - Espectro de RMN de ^1H do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno (400 MHz, DMSO).

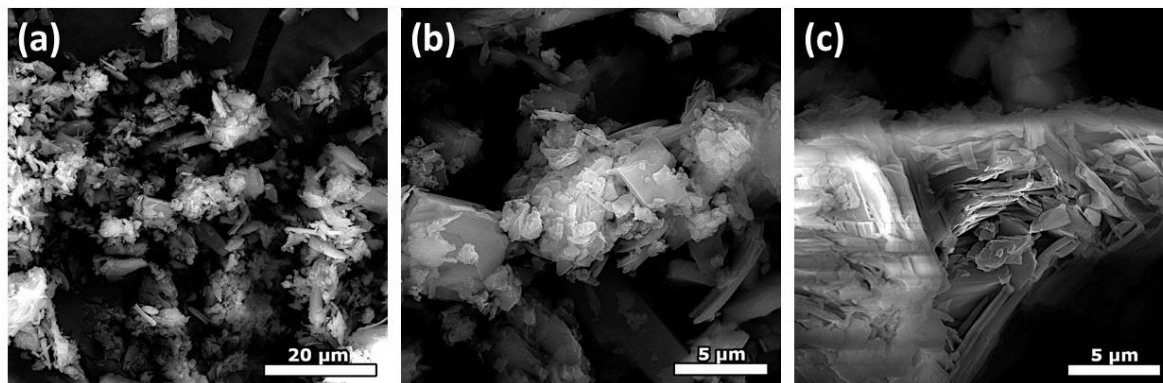


Fonte: O autor (2022)

É importante ressaltar que durante a aquisição do espectro o equipamento não estava em seu perfeito funcionamento e os parâmetros adequados não foram usados durante a aquisição, o que possivelmente resultou no alargamento dos sinais. No espectro do composto é possível observar um simpleto com δ 1,00 ppm pertencente aos hidrogênios do grupamento metila da borda superior do calixareno. O sinal com δ 2,51 ppm é do solvente utilizado na análise, o DMSO. O derivado foi recuperado da fase orgânica evaporada através da sua cristalização em metanol. Mesmo sendo seco em uma estufa a vácuo (80 °C, 3 dias), é possível observar a presença de metanol, o que é evidenciado pelo aparecimento do simpleto com δ 3,40 ppm. Os 8 hidrogênios aromáticos apresentam um simpleto com δ 6,92 ppm. No espectro não foi possível observar os dupletos referentes aos hidrogênios metilênicos, possivelmente devido a sua baixa intensidade. Devido à proximidade do hidrogênio da hidroxila com o grupo carbonila e às interações intramoleculares dos grupos carboxílicos da borda inferior do calixareno, há uma desblindagem no campo, movendo o sinal (H-O-) para esquerda do espectro (SHINKAI et al., 1992).

A morfologia da amostra foi analisada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20 - Micrografias para o *p-terc-butilcalix[4]areno-tetra-ácido*



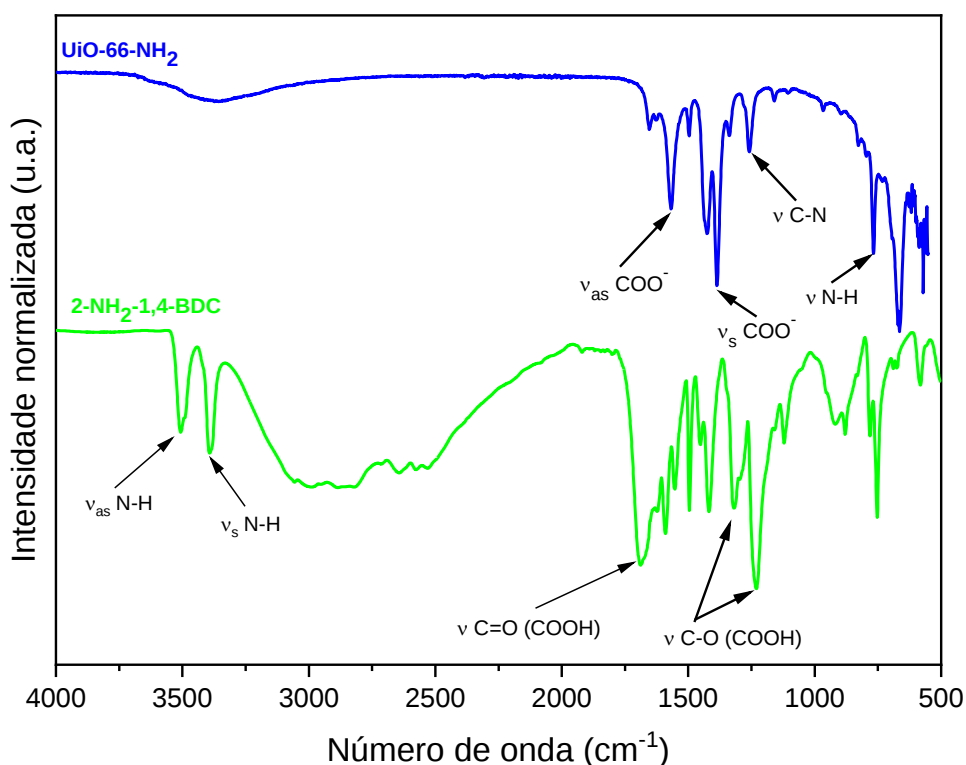
Fonte: O autor (2022)

É possível observar que os grãos não possuem forma ou tamanho regular (Figura 20a). As partículas do *p-terc-butilcalix[4]areno* são formadas por aglomerados de partículas de tamanhos variados. (Figura 20b). Na Figura 20c é possível observar melhor a organização dos aglomerados de *p-terc-butil-calix[4]areno*.

5.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA UiO-66-NH₂

A formação da estrutura da rede metal-orgânica pode ser evidenciada pelo surgimento de bandas no espectro de FTIR características, indicando a coordenação do ligante orgânico ao centro metálico. O espectro de infravermelho da UiO-66-NH₂ e ligante orgânico (ácido 2-amino-tereftálico), para efeito de comparação, são apresentados na Figura 21. O espectro do ligante apresenta duas bandas em 3506 e 3391 cm⁻¹ que são referentes ao alongamento assimétrico e simétrico da ligação N-H, respectivamente. No espectro do pré-ligante é possível observar a banda referente ao estiramento da ligação C=O do grupo carboxílico em 1690 cm⁻¹, e também, as bandas em 1320 e 1225 cm⁻¹ que pertencem ao estiramento da ligação C-O.

Figura 21 - Espectro de FTIR para a UiO-66-NH₂ e ácido 2-aminotereftálico.



Fonte: O autor (2022)

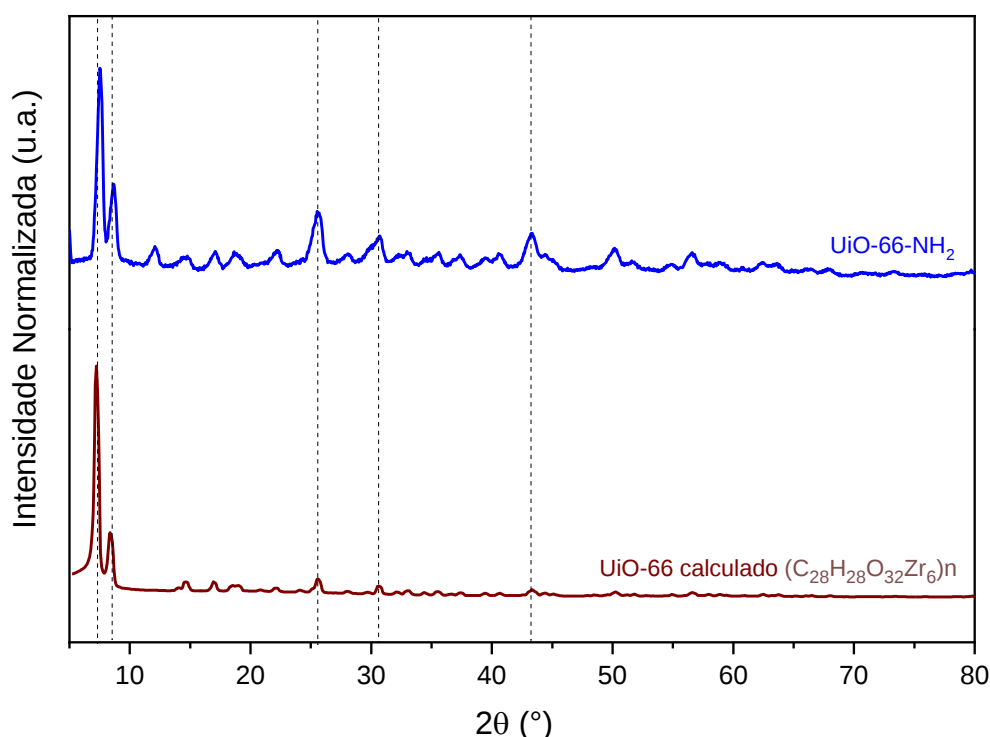
O desaparecimento da banda em 1690 cm^{-1} do grupo carboxílico (COOH) e o surgimento das bandas em 1567 e 1386 cm^{-1} , referentes ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação COO^- , respectivamente, indicam a coordenação do grupo carboxilato ao centro metálico, o que pode ser evidenciado no espectro da MOF (figura 16). A região de baixa frequência do espectro de infravermelho é associada aos modos vibracionais do esqueleto do anel aromático do ligante orgânico, também é possível encontrar os modos vibracionais associados a coordenação do grupo carboxílico ao cluster de zircônio. Nessa região do espectro é possível distinguir duas bandas características do grupo amino em 1254 cm^{-1} e 765 cm^{-1} , associadas ao alongamento da ligação C-N e ao modo de deformação angular da ligação N-H, respectivamente.

Os resultados obtidos estão de acordo com os relatados na literatura (ZHU et al., 2019) e (LV et al., 2016).

Na

Figura 22 são exibidos os difratogramas experimental da MOF obtida e simulado da fase cristalina identificada como $[C_{28}H_{28}O_{32}Zr_6]n$.

Figura 22 - Difratogramas da MOF obtida e do padrão de difração simulado.



Fonte: O autor (2022)

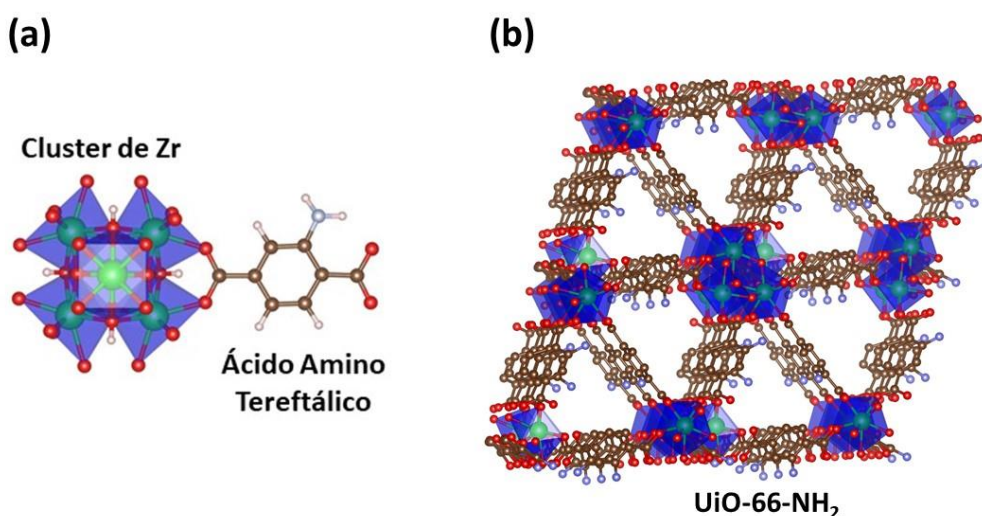
Os resultados obtidos indicam uma boa concordância entre o padrão de difração experimental e o calculado para a $[C_{28}H_{28}O_{32}Zr_6]n$ com base na ficha cristalográfica CCDC nº 733458 (CAVKA et al., 2008) indicando o sucesso da síntese da MOF desejada. O tamanho médio de cristalito encontrado para a MOF sintetizada foi de 87,2 nm.

A estrutura da MOF possui cela unitária cúbica de face centrada pertencente ao grupo espacial $Fm-3m$ (225). A MOF apresenta alta estabilidade térmica, característica associada às fortes ligações Zr-O e a habilidade do cluster interno Zr_6 de se reorganizar reversivelmente, sem afetar as pontes dicarboxílicas, sob desidroxilação ou reidratação (KANDIAH et al., 2010). O cluster interno de Zr_6 consiste

em uma unidade de fórmula $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, em que as faces triangulares do octaedro (Zr_6) são alternativamente bloqueadas por grupos $\mu_3\text{-O}$ e $\mu_3\text{-OH}$.

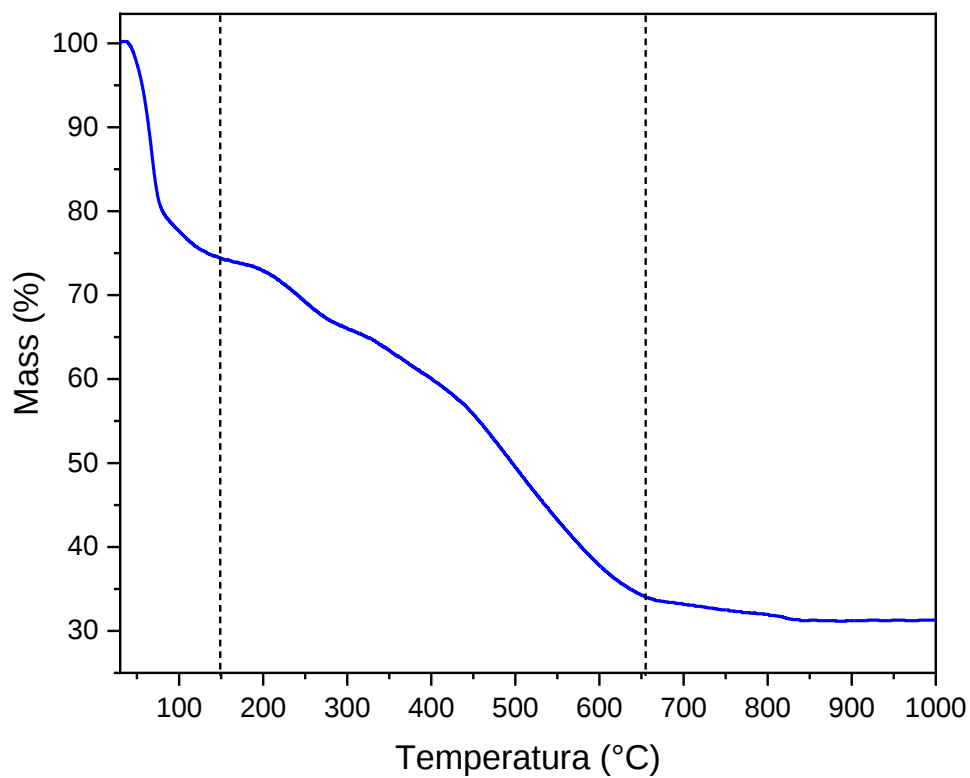
Na Figura 23 podemos observar o cluster de Zr coordenado a uma molécula do ácido 2-aminotereftálico (Figura 23a) e a estrutura tridimensional da MOF UiO-66- NH_2 (Figura 23b).

Figura 23 - Cluster de Zr em (a) e estrutura 3D da MOF UiO-66- NH_2 em (b).



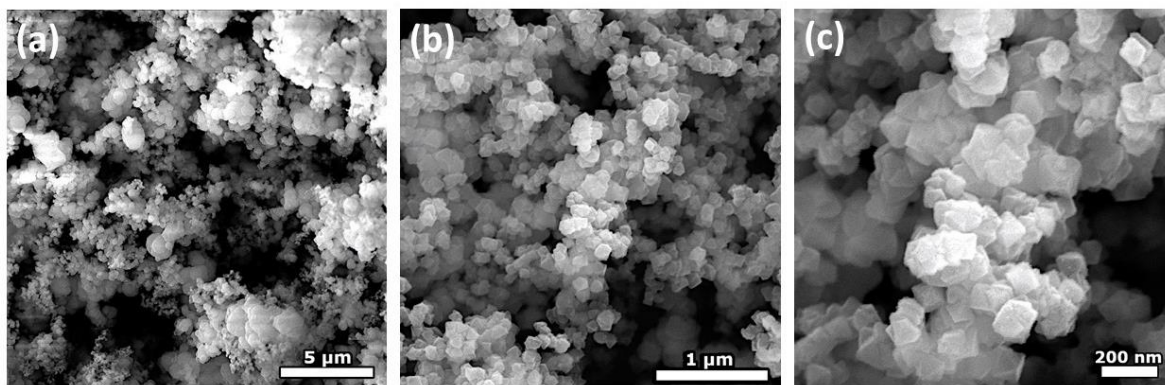
Fonte: O autor (2022)

O termograma para a rede mela-orgânica, representado na Figura 24, apresenta a primeira perda de massa na faixa de 30-150 °C. Essa perda de massa é atribuída a dessorção de moléculas de solvente adsorvidos no material como DMF, etanol e metanol. Em seguida, há uma sucessão de eventos de perda de massa associados ao colapso da rede e a decomposição da parte orgânica da estrutura que ocorre na faixa de 150-675 °C. A massa remanescente é proveniente do óxido de zircônio formado a partir da decomposição da rede metalorgânica.

Figura 24 - Termograma para a MOF UiO-66-NH₂

Fonte: AUTOR (2022).

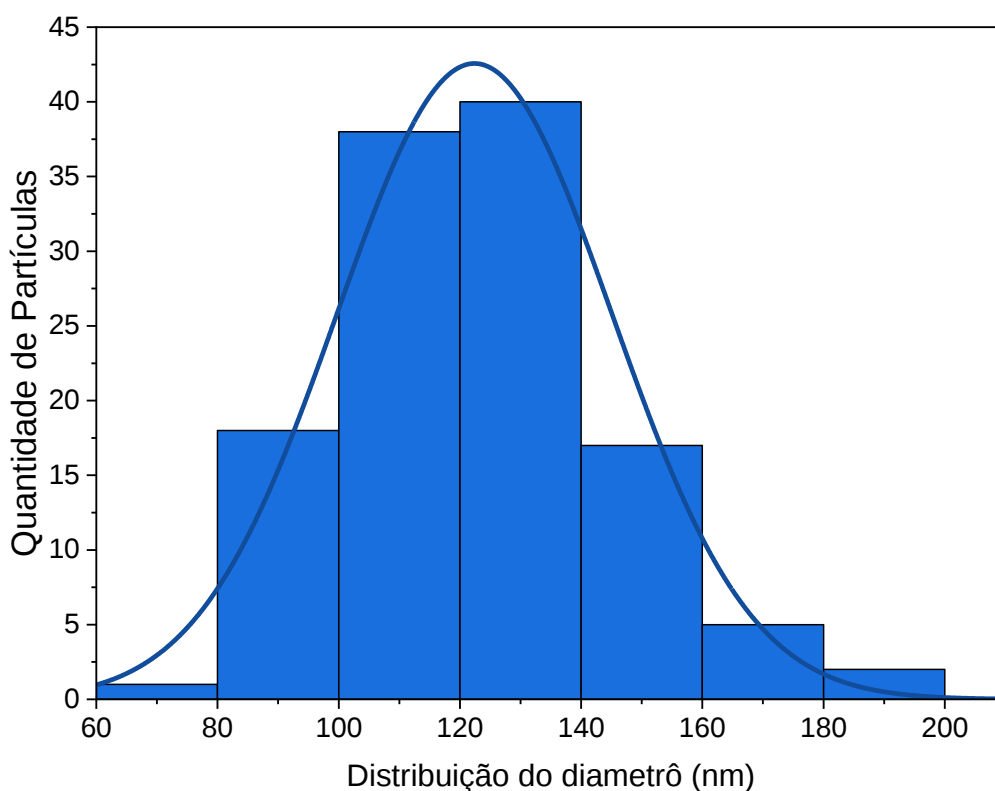
As micrografias para a MOF são representadas na Figura 25. É possível observar que a morfologia das partículas é semelhante a octaedros com tamanhos regulares o que está de acordo com a literatura (XU; YAN, 2016).

Figura 25 - Micrografias para a MOF UiO-66-NH₂ sintetizada.

Fonte: O autor (2022)

Na Figura 26 está representado um histograma de distribuição média do tamanho das partículas da MOF. É possível observar que o tamanho médio das partículas está por volta de 120 nm. Levando em consideração o procedimento adotado (XU; YAN, 2016), os valores obtidos estão de acordo com os relatados na literatura, onde o tamanho das partículas está distribuído na faixa de 60-150 nm.

Figura 26 - Histograma de distribuição do tamanho das partículas da MOF UiO-66-NH₂.



Fonte: O autor (2022)

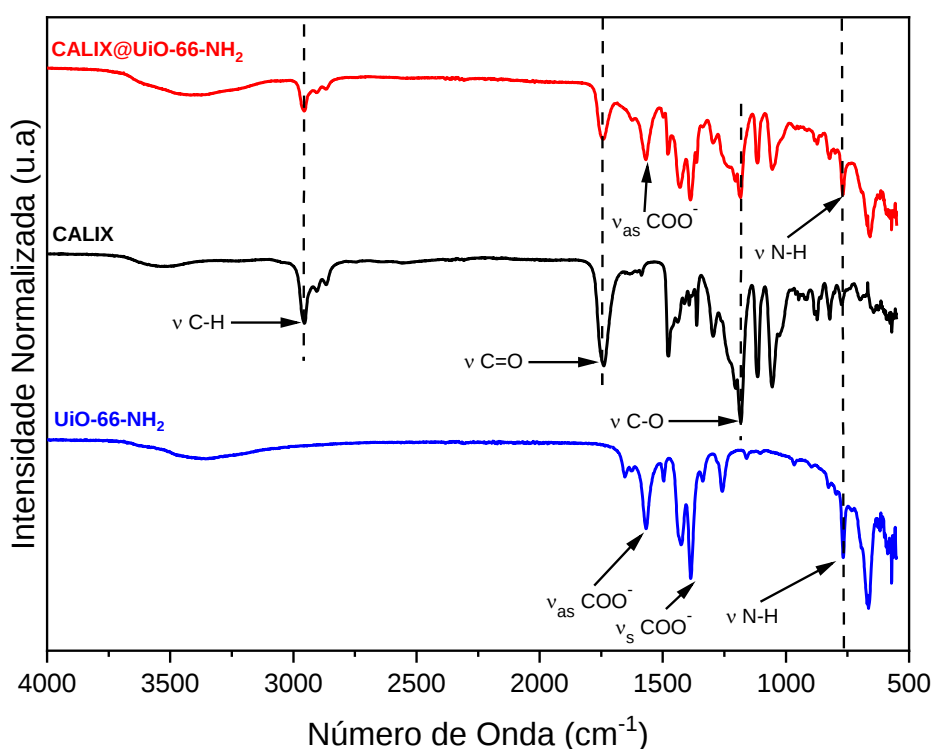
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA PLATAFORMA CALIX@UIO-66-NH₂

Os espectros de infravermelho do híbrido, e de seus precursores, calix tetra-ácido e a MOF, são apresentados na Figura 27.

O espectro do calixareno tetra-ácido apresenta duas bandas características do grupo carboxílico em 1740 e 1180 cm⁻¹ e são atribuídas ao modo vibracional de

estiramento da ligação C=O e C-O, respectivamente. O modo vibracional de estiramento da ligação N-H é observado no espectro da plataforma em 761 cm^{-1} com uma leve diminuição da intensidade, porém, a existência dessa banda sugere que nem todos os grupos amina foram funcionalizados. A diminuição da intensidade dessa banda no espectro da plataforma em relação ao derivado de calixareno sugere a formação da ligação entre o grupo amino da UiO-66-NH₂ e o grupo carboxílico do calixareno. A presença da banda do estiramento da ligação C-H em 2997 cm^{-1} indica a presença de calixarenos na plataforma. Esses resultados estão de acordo com os publicados por Du e colaboradores (DU et al., 2018).

Figura 27 - Espectro de FTIR para plataforma e seus precursores, calix tetra-ácido e MOF



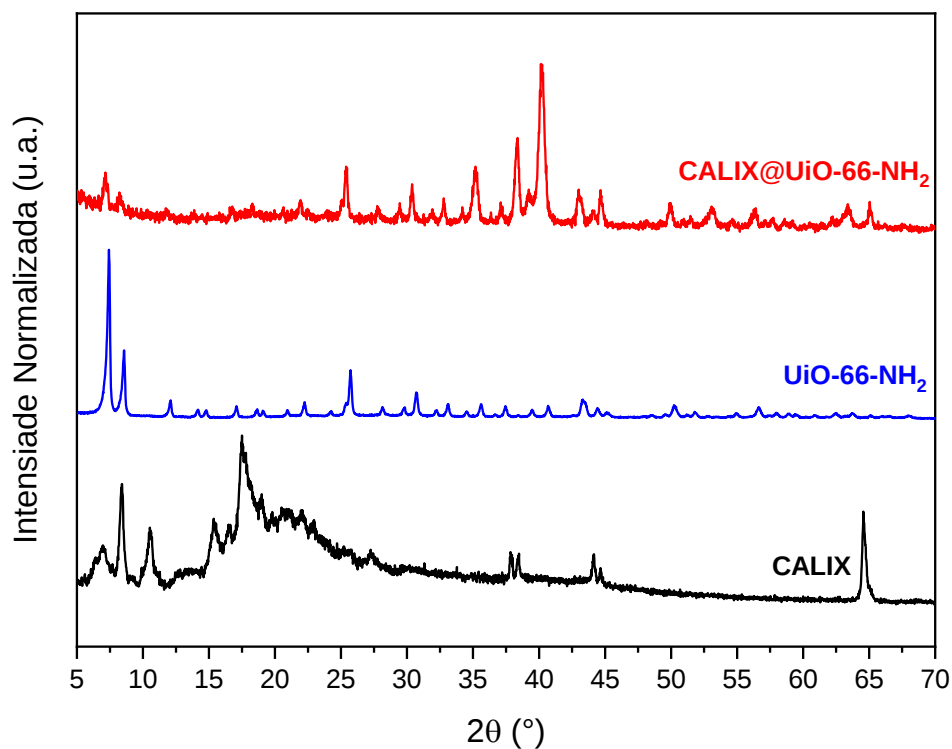
Fonte: O autor (2022)

Os difratogramas para o híbrido, MOF e derivado de calixareno estão representados na Figura 28.

É possível observar que o difratograma para o híbrido é diferente para os materiais de partida. Esse fato sugere que a amostra calix@UiO-66-NH₂ não consiste

em uma mistura física dos precursores, mas a formação de uma nova estrutura, cuja fase não pude ser identificada sugerindo uma estrutura inédita.

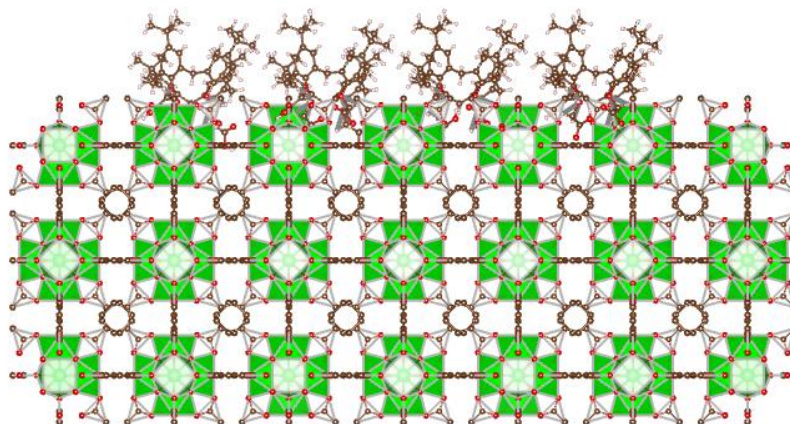
Figura 28 - Difratoformas para plataforma, calix tetra-ácido e MOF.



Fonte: O autor (2022)

A Figura 29 representa uma sugestão de como o *p-terc*-butilcalix[4]areno-tetra-ácido poderia estar associado a MOF UiO-66-NH₂.

Figura 29 - Sugestão de estrutura para plataforma CALIX@UiO-66-NH₂



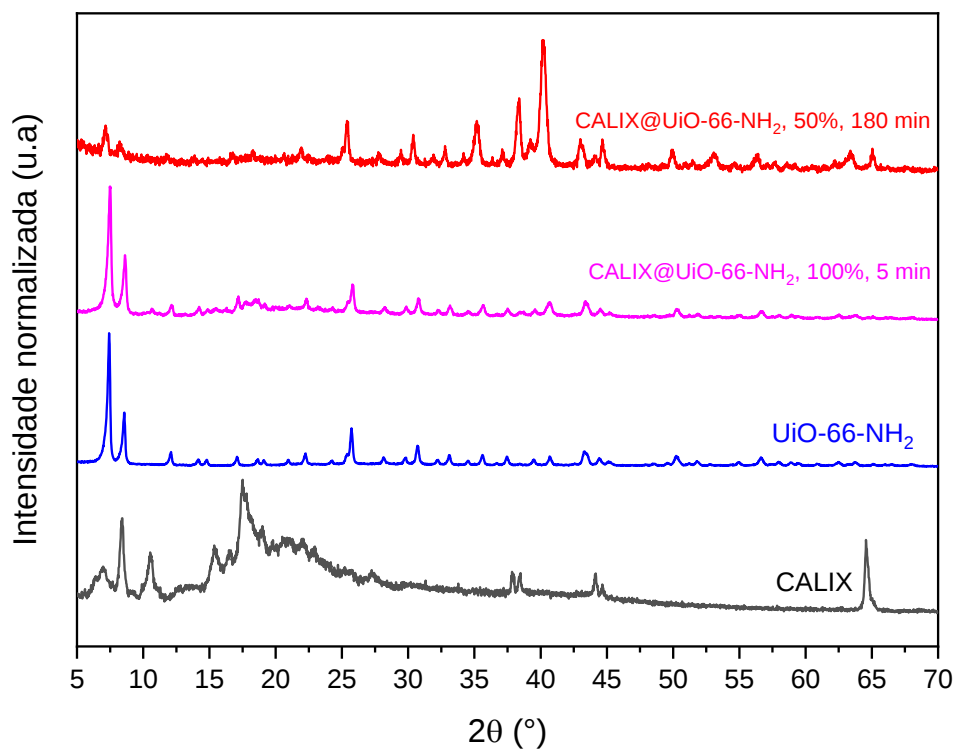
Fonte: O autor (2022)

Com o propósito de estudar a influência de alguns parâmetros de sonicação na obtenção da plataforma, foram realizados dois testes variando a potência e tempo de sonicação.

Com base nos difratogramas apresentados na Figura 30 foi possível observar que uma potência maior em um curto período de tempo (100%, 5 min), não levou à formação da fase desejada. O difratograma do material obtido apresenta os mesmos picos característicos da rede metal-orgânica, despontando que o tempo não foi suficiente para prover a formação da plataforma.

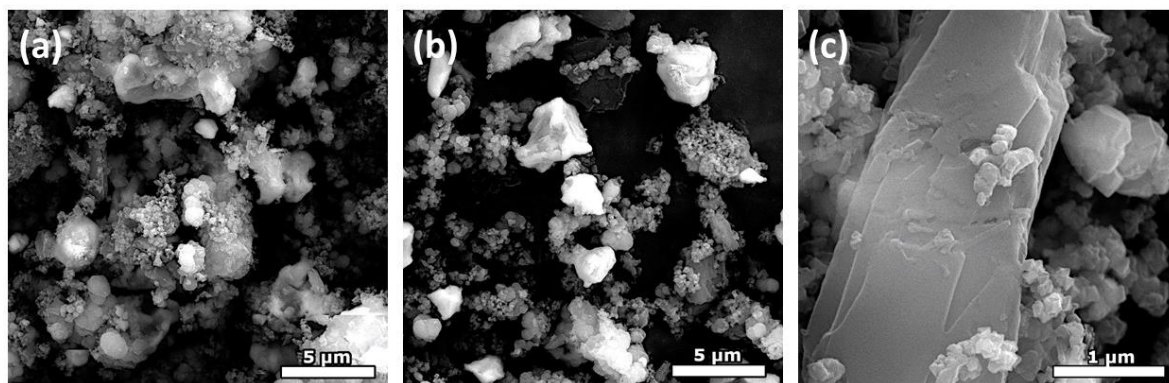
No segundo teste (50%, 180 min), pode ser observado pela semelhança dos difratogramas, que a plataforma foi obtida. Indicando que essas condições foram suficientes para prover uma suspensão com concentração do derivado adequada.

Figura 30 - Difratoformas para plataforma preparada em diferentes potências e tempos de sonicação.



Fonte: O autor (2022)

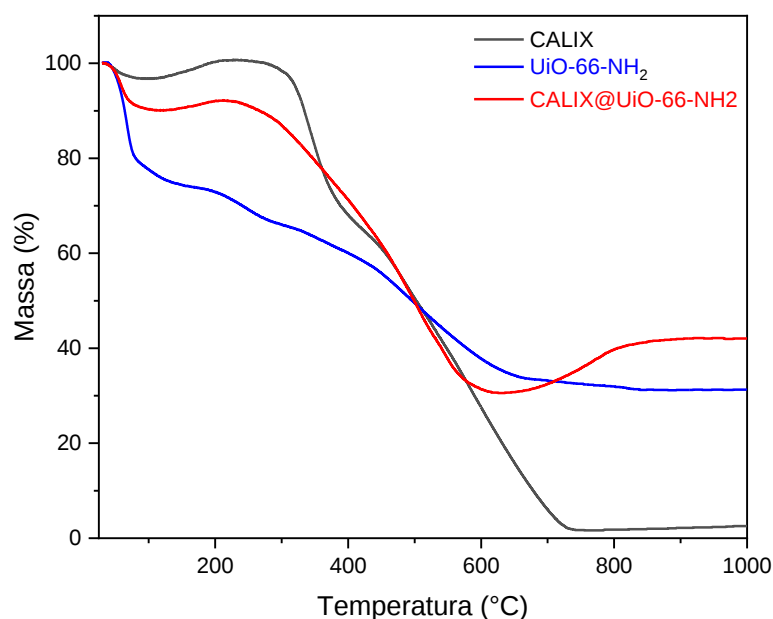
As micrografias da amostra CALIX@UiO-NH₂ apresentam aglomerados de partículas com duas morfologias diferentes (Figura 31). Os aglomerados de partículas irregulares com tamanhos variados podem ser atribuídos a partículas do derivado do calixareno, enquanto as partículas com tamanhos uniformes com morfologia octaédrica são características das partículas da MOF.

Figura 31 - Micrografias para calix@UiO-NH₂

Fonte: O autor (2022)

Os termogramas para as amostras calix@UiO-NH₂, cálix tetra-ácido e UiO-NH₂ estão apresentados na **Figura 32**. A partir dos termogramas, informações acerca da estabilidade térmica dos materiais podem ser obtidas. O derivado de calixareno possui um comportamento de aumento inesperado de massa que ocorre na faixa 115-250 °C. Esse comportamento pode estar associado com a adsorção de moléculas de nitrogênio, levando em consideração que as análises foram realizadas em atmosfera inerte (nitrogênio) (CMARIK et al., 2012). Em temperaturas acima de 250 °C a perda de massa é associada a decomposição da molécula, que perdura até 740 °C, aproximadamente. O termograma da plataforma apresenta um aumento de massa na mesma região do observado para o derivado do calixareno, sugerindo a presença de do *p-terc*-butilcalix[4]areno-tetra-ácido na plataforma. Em seguida, podemos observar uma perda de massa que é associada ao colapso da estrutura e decomposição da matéria orgânica, que ocorre na faixa 230-600 °C. Porém, há um aumento inesperado na massa do material que acontece na faixa 660-830 °C. Esse comportamento foi observado em alguns materiais à base de calixarenos, mas a explicação para o fenômeno não foi descrita na literatura.

Figura 32 - Termogramas para calix@UiO-NH₂, calix tetra-ácido e UiO-NH₂.



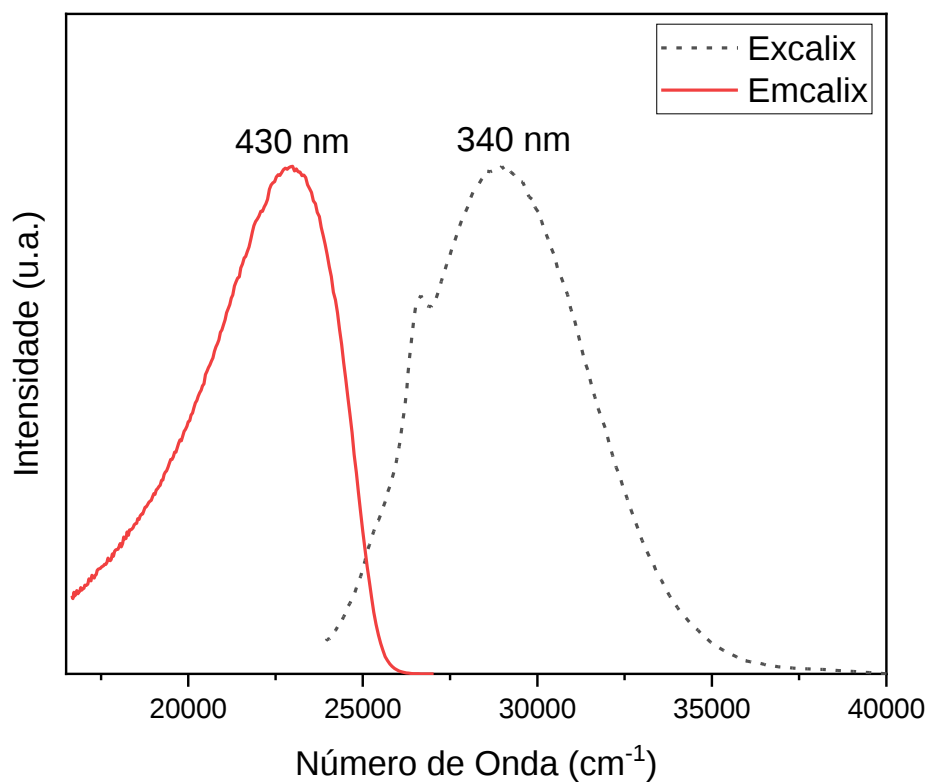
Fonte: O autor (2022)

5.4 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Os espectros de excitação e emissão dos materiais sintetizados, calix tetra-ácido, MOF UiO-66-NH₂ e da plataforma calix@UiO-66-NH₂ foram obtidos no estado sólido a temperatura ambiente e estão apresentados nas figuras 25, 26 e 27, respectivamente.

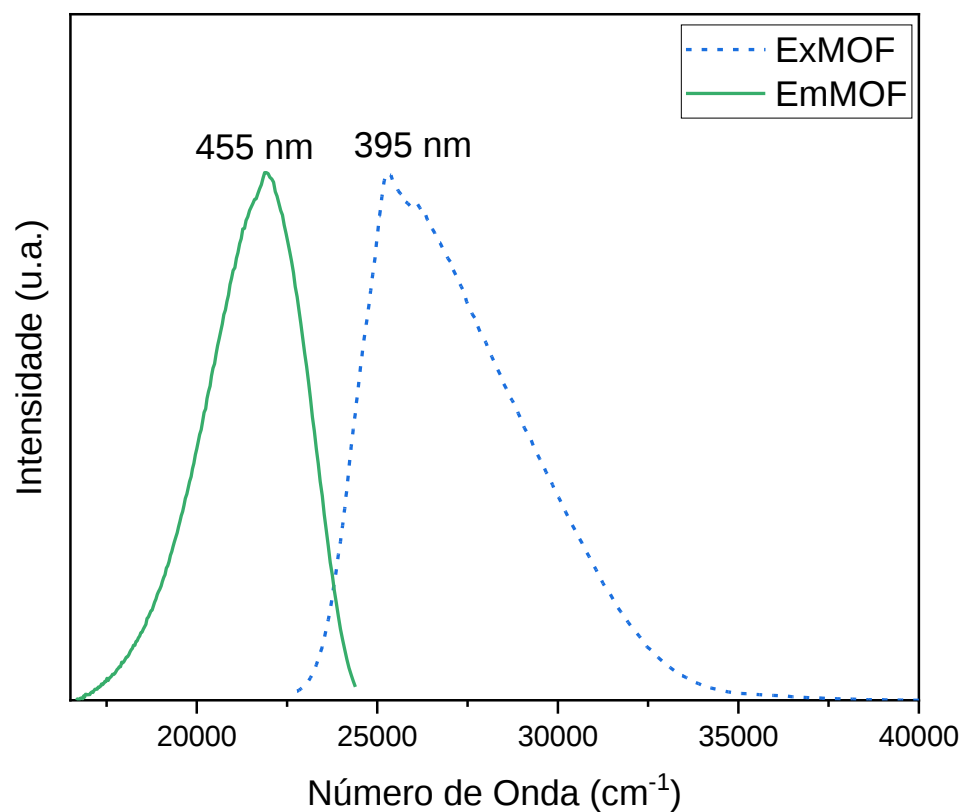
O espectro de excitação do calix tetra-ácido foi obtido na faixa de 250-410 nm por monitoramento de emissão em 430 nm. O espectro mostra uma banda larga com o máximo em 340 nm (Figura 33).

Figura 33 - Espectros de excitação e emissão do calixareno tetra-ácido.



Fonte: O autor (2022)

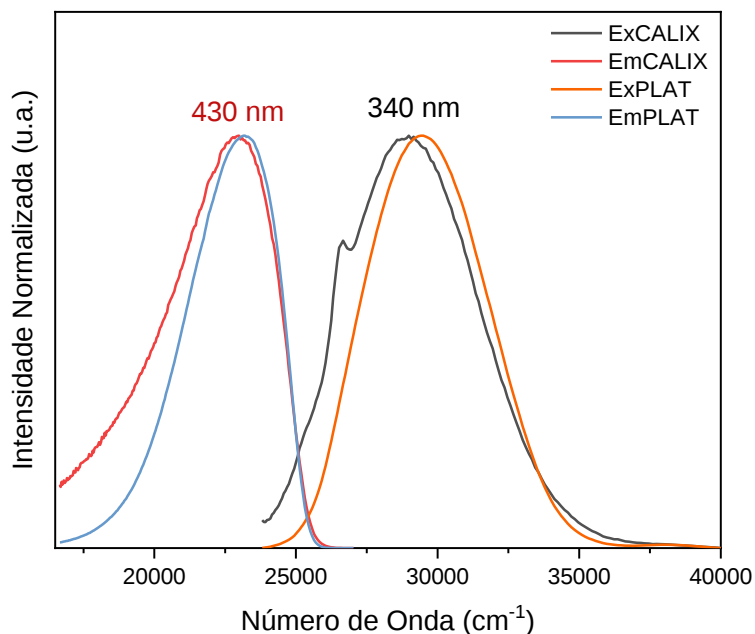
Para a MOF, o espectro de excitação foi obtido na faixa de 250-430 nm monitorando a banda de emissão em 455 nm. As bandas de excitação e emissão são centradas em 395 e 455 nm (Figura 34), o que está de acordo com os dados da literatura (XU; YAN, 2016).

Figura 34 - Espectros de excitação e emissão da MOF UiO-66-NH₂.

Fonte: O autor (2022)

O espectro de fluorescência da plataforma possui perfil semelhante ao da *p*-*tert*-butilcalix[4]areno-tetra-ácido, sugerindo que os processos de perturbação do sistema acontecem nos níveis de energia do calixareno. Além de que é possível observar um pequeno deslocamento entre os espectros da plataforma e do calixareno. O espectro da plataforma em comparação com o do calix tetra-ácido está representado na Figura 35.

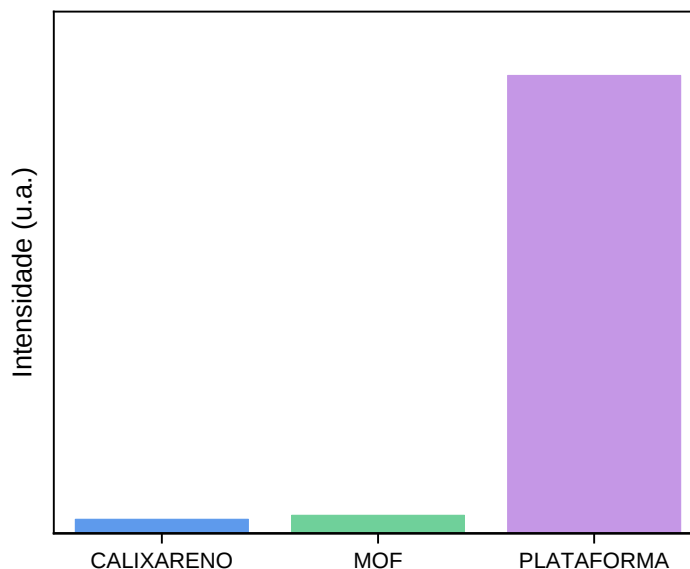
Figura 35 - Espectros de excitação e emissão da plataforma em comparação com os espectros do calix tetra-ácido.



Fonte: O autor (2022)

Vale ressaltar que a intensidade de fluorescência para a plataforma é bem superior comparada com a intensidade para os materiais precursores (Figura 36), apesar de menor concentração utilizada (0,14; 0,17 e 0,25 mg/ml, para plataforma, MOF e calix tetra-ácido, respectivamente). Esse aumento na intensidade na plataforma é um ponto positivo tendo em vista a baixa emissão dos materiais de partida, possibilitando assim sua utilização como sensor fluorescente promissor.

Figura 36 - Comparação entre as intensidades de fluorescência do calix tetra-ácido, MOF e plataforma.

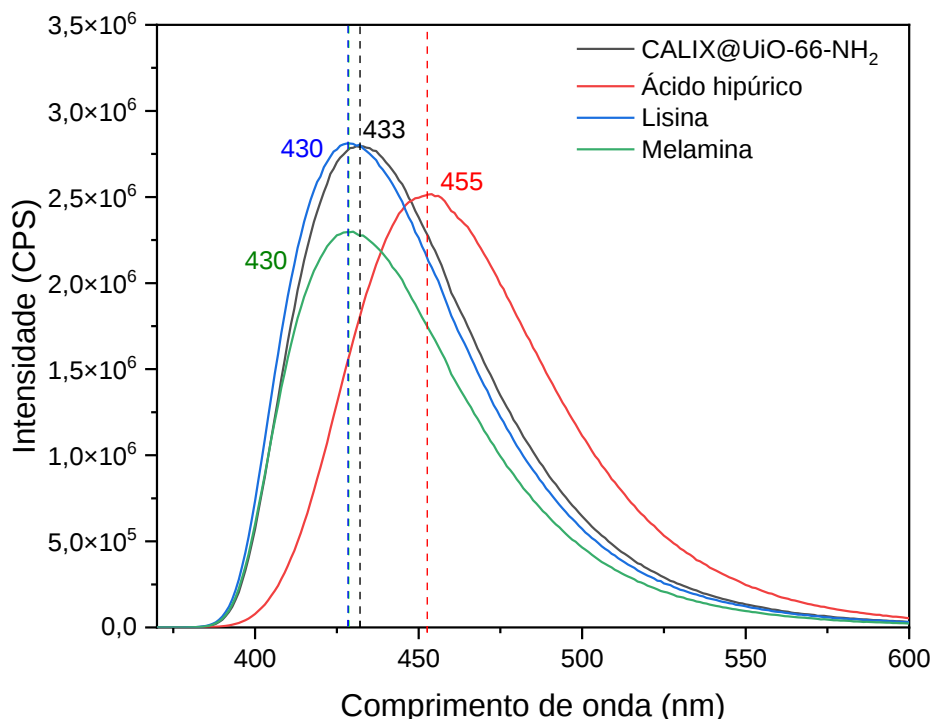


Fonte: O autor (2022)

A alta intensidade da plataforma pode estar associada com o surgimento de novas propriedades advindas da união entre o derivado do calixareno e da rede metal-orgânica. Porém são necessários estudos adicionais para identificar o motivo do aumento considerável da fluorescência do material, por exemplo através de simulações com base na Teoria do Funcional de Densidade, do inglês *Density Functional Theory-DFT*.

Algumas moléculas pequenas podem ser encapsuladas na cavidade do calixareno através de interações do tipo π - π e efeito hidrofóbico. Levando em consideração essa premissa, algumas moléculas foram inicialmente utilizadas com o intuito de testar o sensoriamento destas, utilizando o híbrido obtido sintetizada. As moléculas escolhidas foram o ácido hipúrico, principal bioindicador dos níveis de tolueno no organismo, a lisina, aminoácido que possui uma cadeia lateral de caráter hidrofóbico e a melamina monômero utilizado na produção de plásticos. A Figura 37 apresenta os espectros de fluorescência obtidos para a plataforma na presença de cada analito.

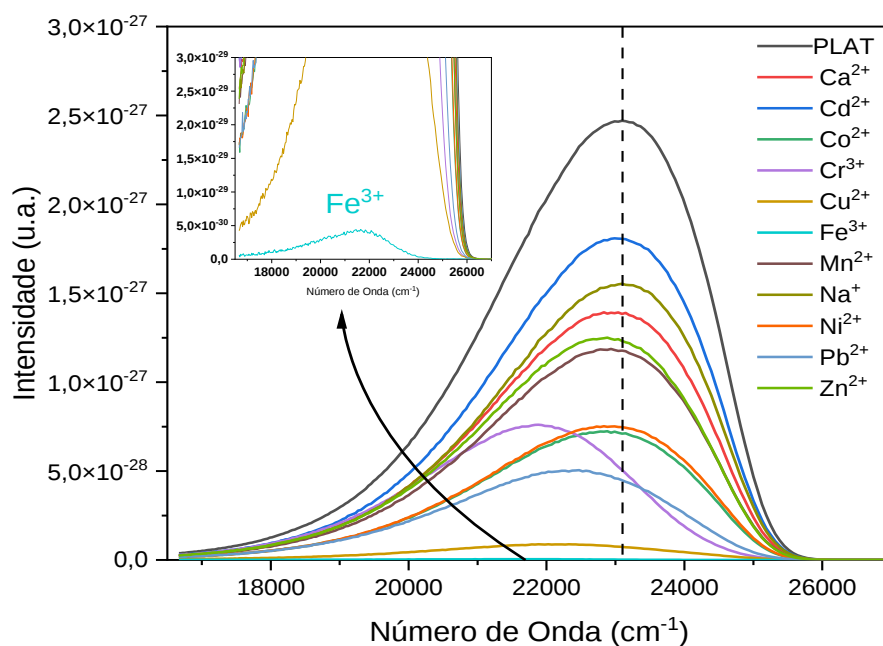
Figura 37 - Espectros de emissão da plataforma na presença de ácido hipúrico, lisina e melamina.



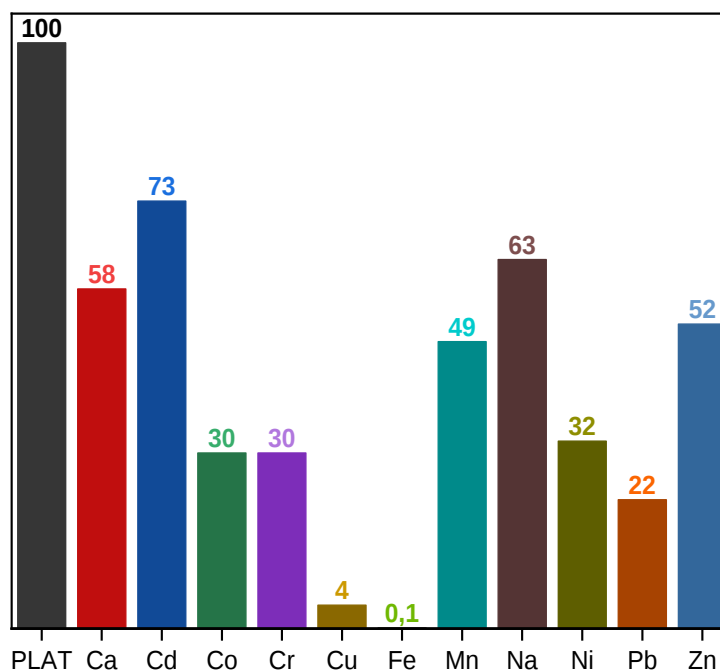
Fonte: O autor (2022)

Podemos observar que não houve mudança significativa de intensidade de fluorescência da plataforma na presença de lisina, apresentando apenas um leve deslocamento de banda para regiões de menor comprimento de onda (*Fotoluminescência de Anti-Stokes*_[JK1]). Para os outros dois analitos foi possível observar uma resposta na forma de supressão da fluorescência da plataforma. A interação com o ácido hipúrico, além de ter um efeito de supressão de fluorescência, causou um deslocamento expressivo da banda para maiores comprimentos de onda (*Fotoluminescência de Stokes*). Em contrapartida, a melamina proporcionou um ligeiro deslocamento da banda de fluorescência da plataforma para regiões de menores comprimentos de onda (*Anti-Stokes*).

Figura 38 - Espectros de fluorescência da plataforma na presença de cátions metálicos.



Intensidade de Emissão Relativa



Fonte: O autor (2022)

A fim de testar a potencial aplicação da plataforma no sensoriamento de íons

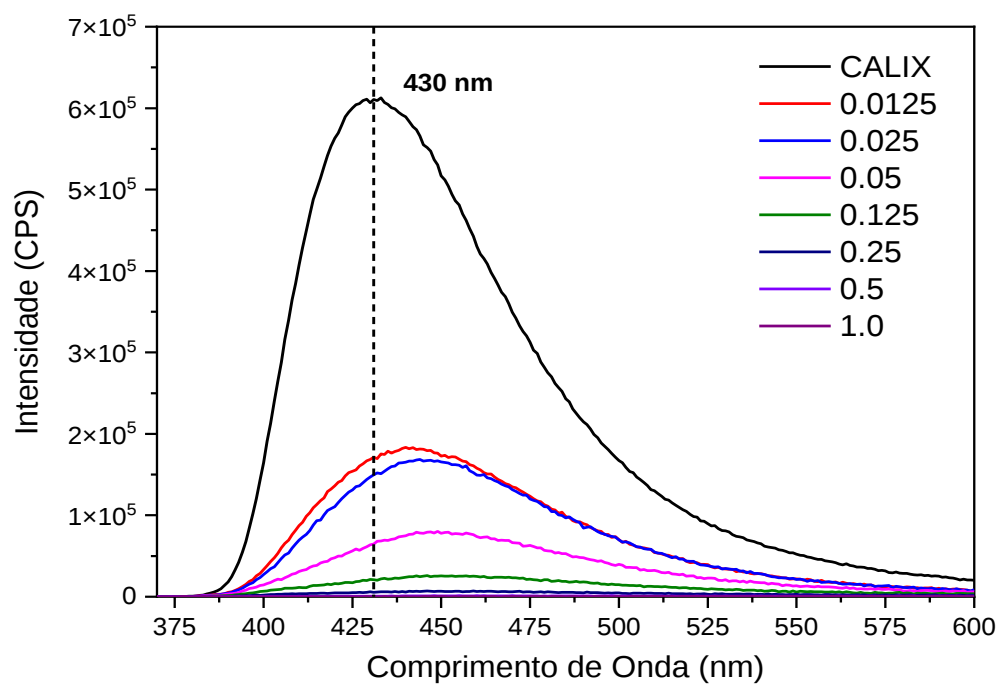
metálicos, foram realizadas as medidas de fluorescência na presença de cátions de metais de transição (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), e representantes de metais alcalinos (Na^+) e metais alcalino terrosos (Ca^{2+}). Os respectivos espectros de emissão estão representados na Figura 38.

Analisando as intensidades de fluorescência da plataforma na presença destes cátions, nota-se que todos os cátions causaram a supressão de fluorescência da plataforma, com uma maior sensibilidade para os íons Fe^{3+} , levando a praticamente total supressão da fluorescência. A resposta da plataforma na presença de íons Cu^{2+} também é expressiva (intensidade relativa de 4%). No geral, podemos observar que a supressão de fluorescência na presença de metais de transição é maior comparando com o efeito provocado pelos metais alcalino e alcalino terroso (intensidade relativa de 63 e 58%, para Na^+ e Ca^{2+} , respectivamente).

Como a plataforma apresentou maior sensibilidade para íons Fe^{3+} comparando com os demais cátions, foram realizados experimentos de detecção em suspensões contendo diferentes concentrações do íon em solução. Os testes foram realizados para o derivado de calixareno (Figura 39), a rede metal-orgânica (Figura 42) e a plataforma (Figura 45).

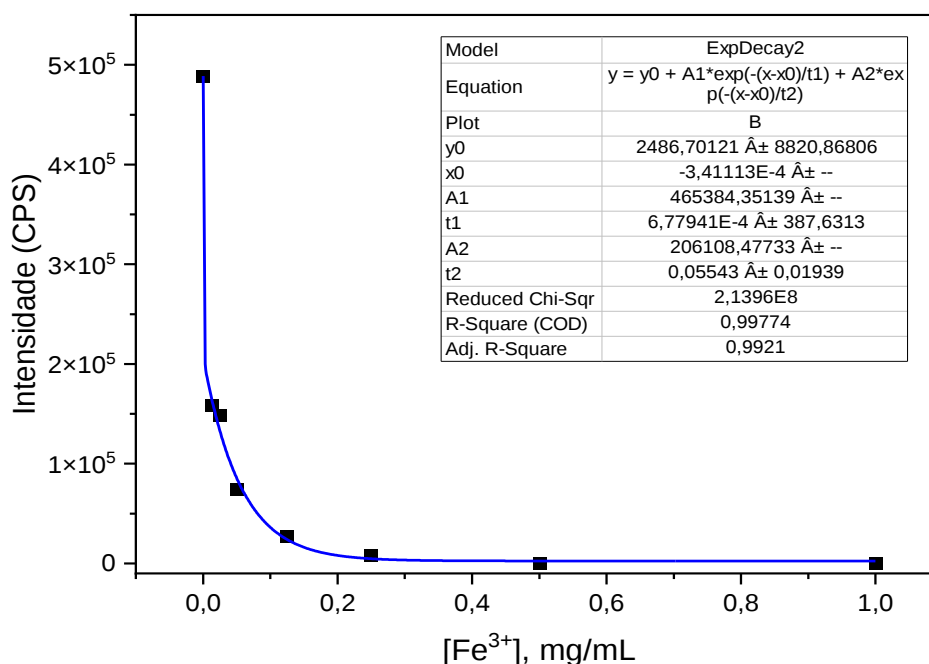
Os dados foram ajustados a curva exponencial de segunda ordem, com $R^2 = 0,994$, sugerindo boa concordância dos dados experimentais com o modelo proposto.

Figura 39 - Diminuição da intensidade na presença de concentrações diferentes de íons Fe^{3+} (1,0-0,0125 mg/ml) para o cálix tetra-ácido.



Fonte: O autor (2022)

Figura 40 – Curva de decaimento na presença de íons Fe^{3+} para o calixareno tetra ácido.



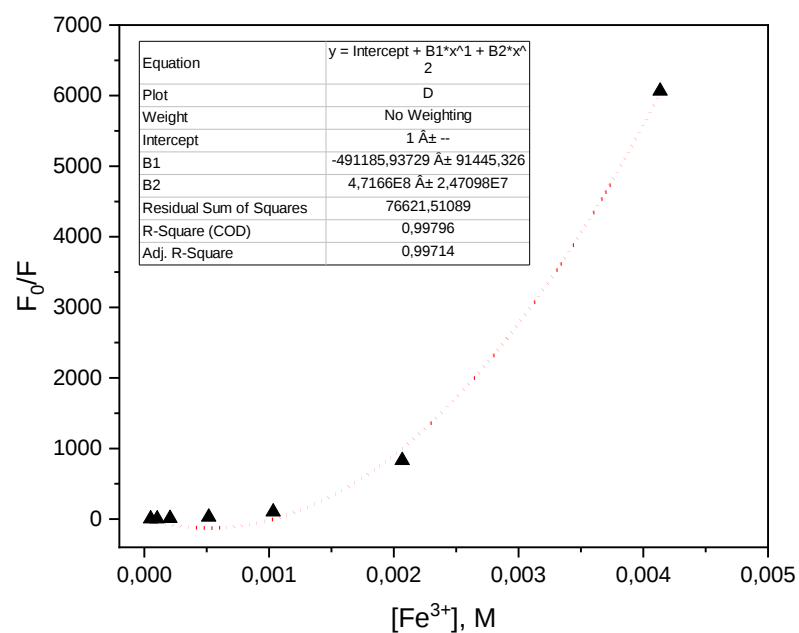
Fonte: O autor (2022)

A curva de Stern-Volmer foi criada a partir de F_0/F versus a concentração de Fe^{3+} , onde F_0 é a intensidade da plataforma na ausência do analito e F é a intensidade da sua presença. A curva de Stern-Volmer para o derivado de calixareno apresenta comportamento quadrático com um bom ajuste ($R^2 = 0,997$) sugerindo que a supressão de fluorescência é influenciada por dois processos. O primeiro está associado ao choque dos íons com as moléculas sendo chamado de *quenching* dinâmico. O segundo processo é associado a formação de complexos entre as moléculas e os íons, causando o chamado *quenching* estático (LAKOWICZ, 1983).

Porém, observando que os parâmetros da equação possuem valores negativos, o que não é permitido na equação de Stern-Volmer, foi necessário mudar a faixa de concentração para aquisição de melhores pontos. É importante ressaltar que o mesmo comportamento foi observado para a rede metal-orgânica e para a plataforma (Figura 42 e

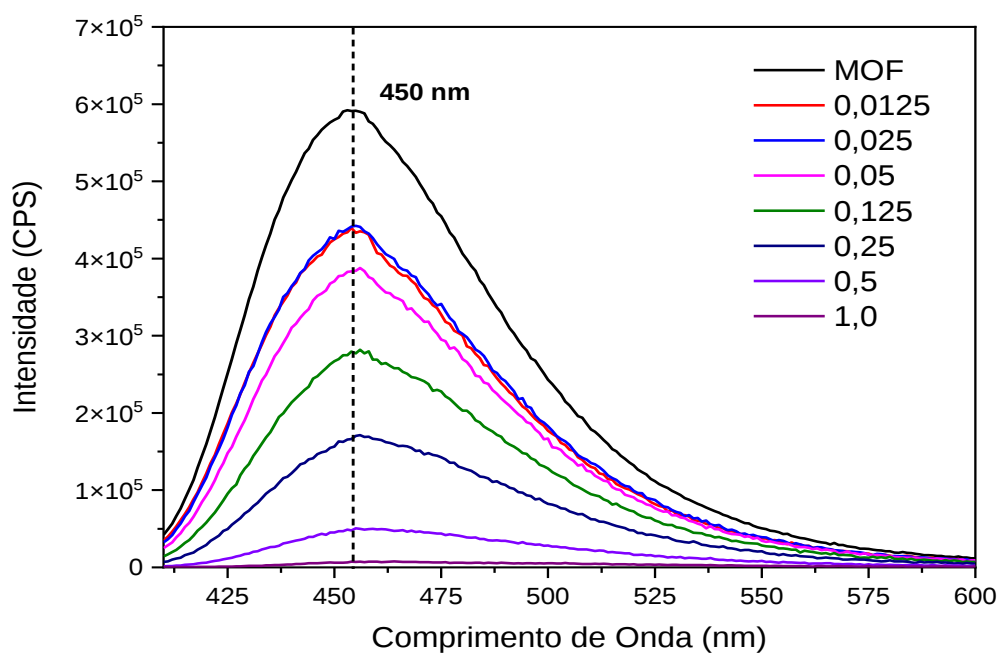
Figura 45).

Figura 41 - Curva de Stern-Volmer para o calix tetra-ácido.



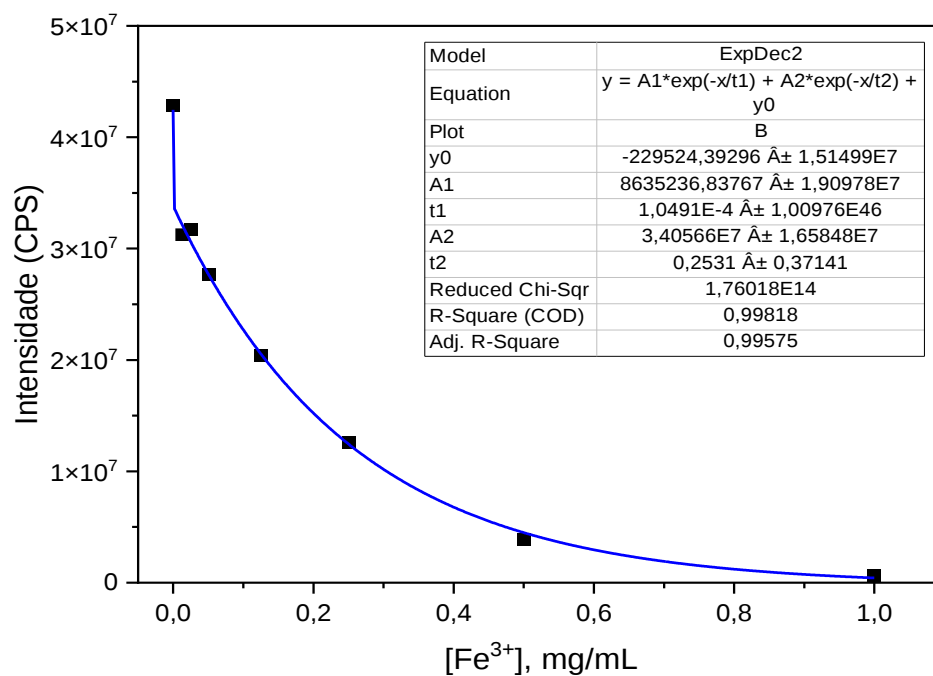
Fonte: O autor (2022)

Figura 42 - Diminuição da intensidade na presença de concentrações diferentes de íons Fe^{3+} (1,0-0,0125 mg/mL) para a UiO-66- NH_2 .



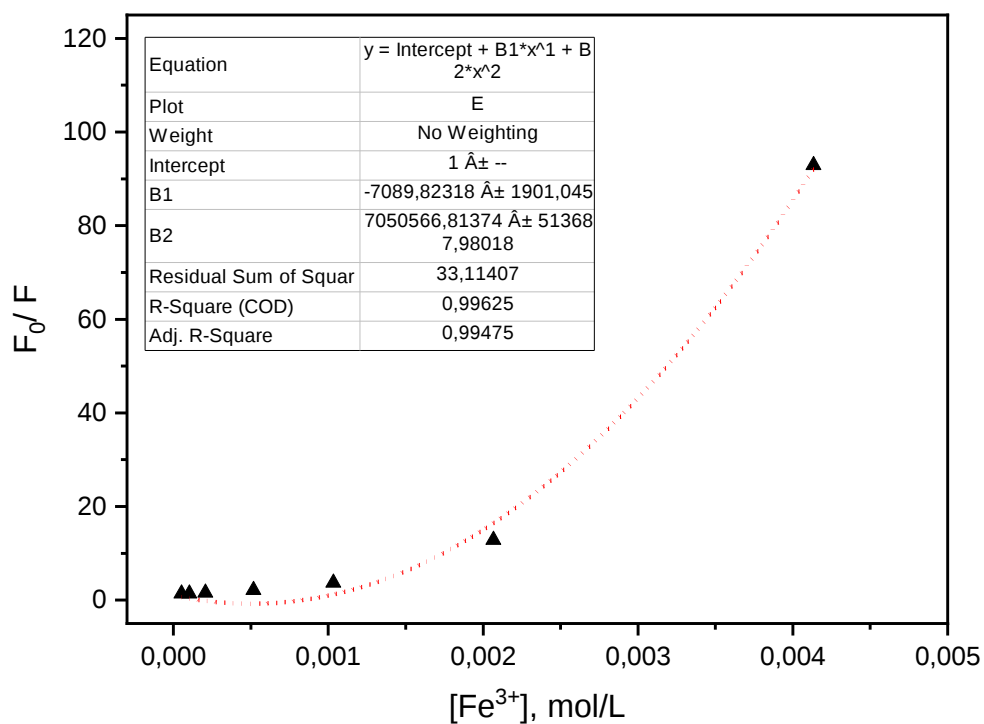
Fonte: O autor (2022)

Figura 43 - Curva de decaimento na presença de íons Fe^{3+} para a MOF.



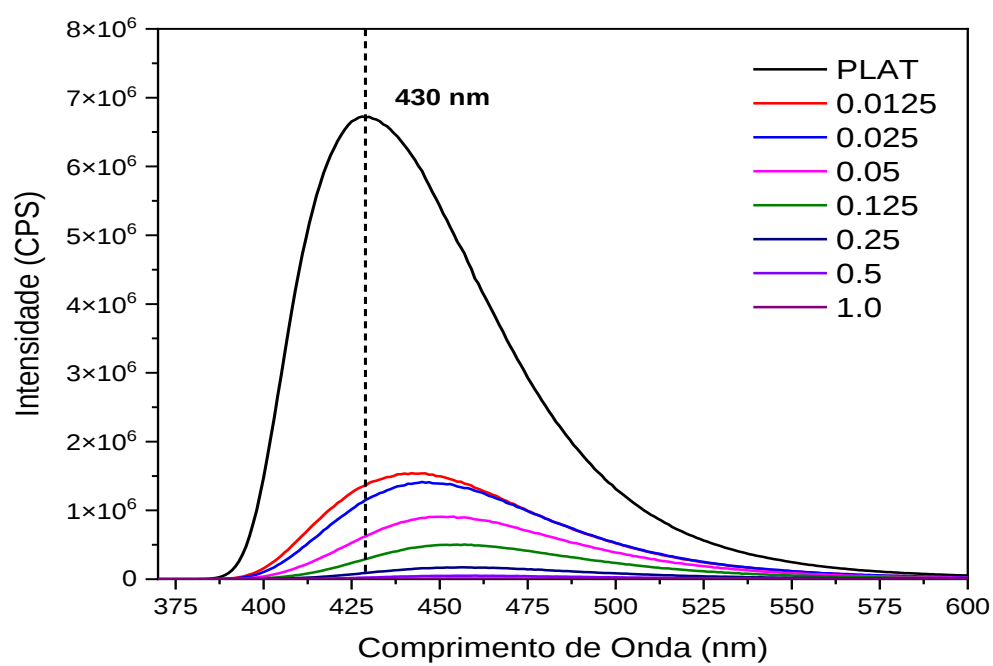
Fonte: O autor (2022)

Figura 44 - Curva de Stern-Volmer para a rede metal-orgânica.



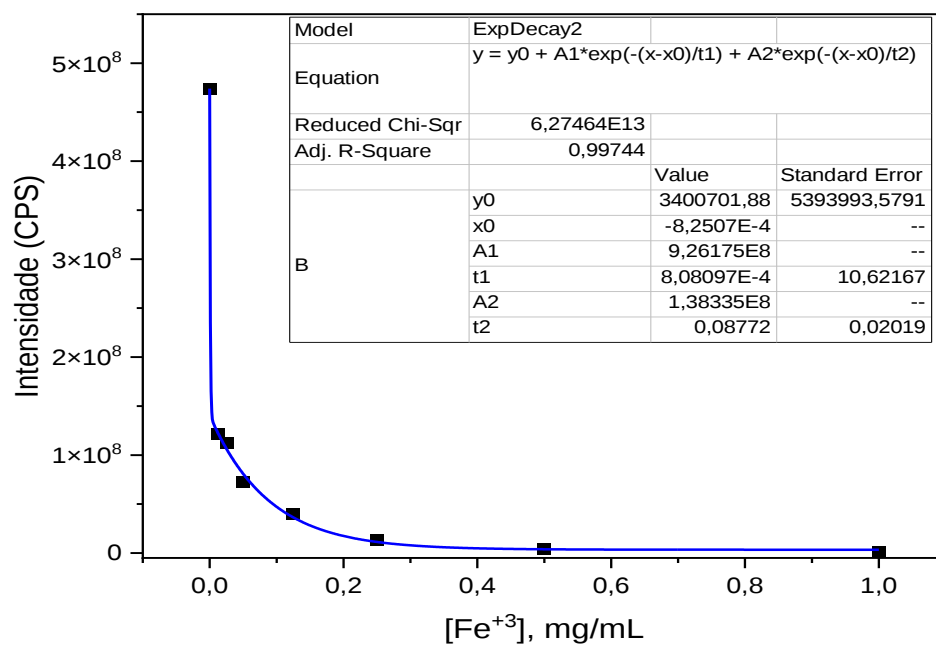
Fonte: O autor (2022)

Figura 45 - Diminuição da intensidade na presença de concentrações diferentes de íons Fe^{3+} (1,0-0,0125 mg/mL) para a plataforma calix@UiO-66- NH_2 .



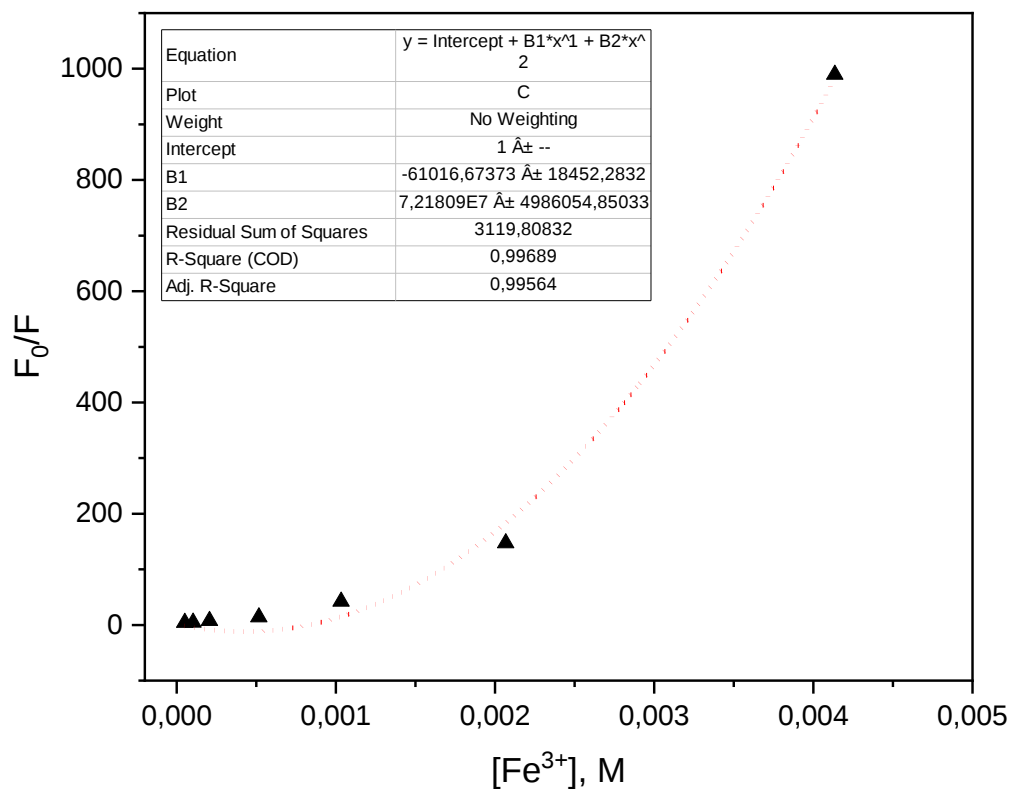
Fonte: O autor (2022)

Figura 46 - Curva de decaimento na presença de íons Fe^{3+} para a plataforma.



Fonte: O autor (2022)

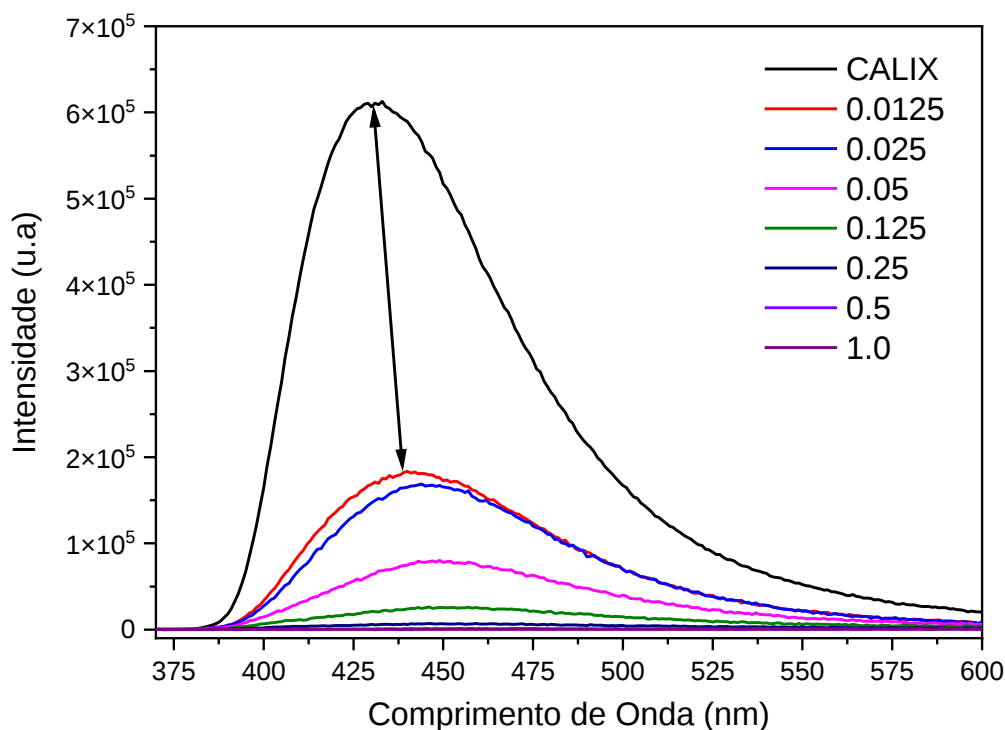
Figura 47 - Curva de Stern-Volmer para a plataforma.



Fonte: O autor (2022)

Em consideração a faixa de concentração escolhida não forneceu valores satisfatórios, uma nova faixa foi escolhida afim de obter variações de intensidade mais próximas região do espectro que é representada na Figura 48.

Figura 48 - Espectro de fluorescência para o calix-tetra-ácido em diferentes concentrações de íons Fe^{3+} (1,0-0,0125 mg/mL).

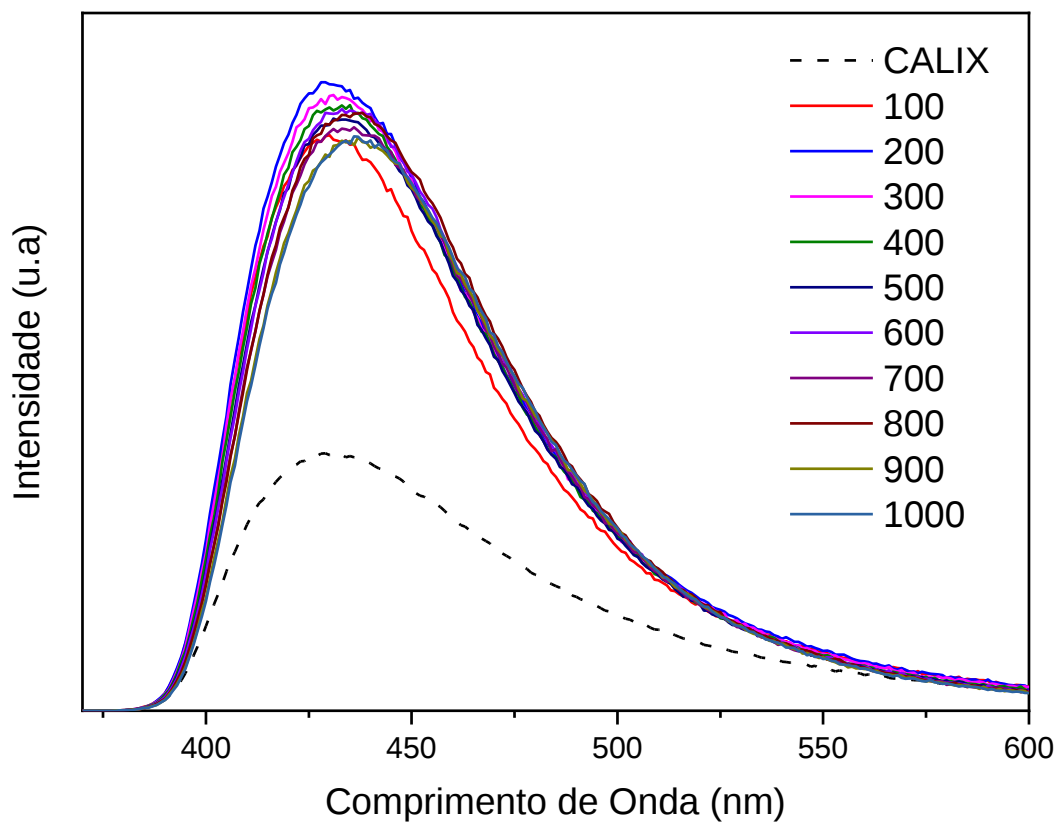


Fonte: O autor (2022)

Com base nessa faixa do espectro e levando em consideração o efeito da concentração na intensidade da fluorescência dos materiais, novos testes foram realizados.

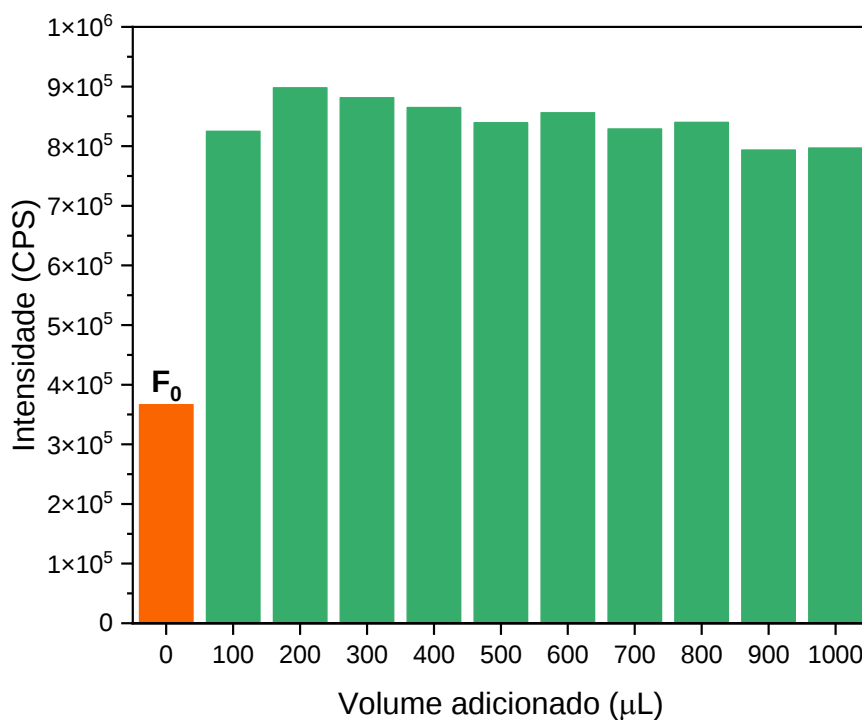
Para a realização desses novos testes um novo procedimento foi adotado. Em uma cubeta com 2 mL contendo uma suspensão do material (CALIX, UiO-66-NH₂ ou CALIX@UiO-66-NH₂), foram adicionadas alíquotas sucessivas de 100 μL de uma solução de Fe^{3+} (0,0125 mg/mL). Com essa nova faixa de concentração foi possível observar uma mudança no comportamento dos espectros dos materiais. A Figura 49 apresenta os espectros do calixareno-tetra-ácido na presença de íons Fe^{3+} na nova faixa de concentração (0-0,0125 mg/mL).

Figura 49 - Espectro de fluorescência para o calix tetra-ácido com adições sucessivas de alíquotas (em μL) de uma solução de Fe^{3+} .



Fonte: O autor (2022)

Figura 50 - Intensidades de fluorescência inicial e finais do calix tetra-ácido após a adição de cada alíquota de Fe^{3+} (0,0125 mg/mL).

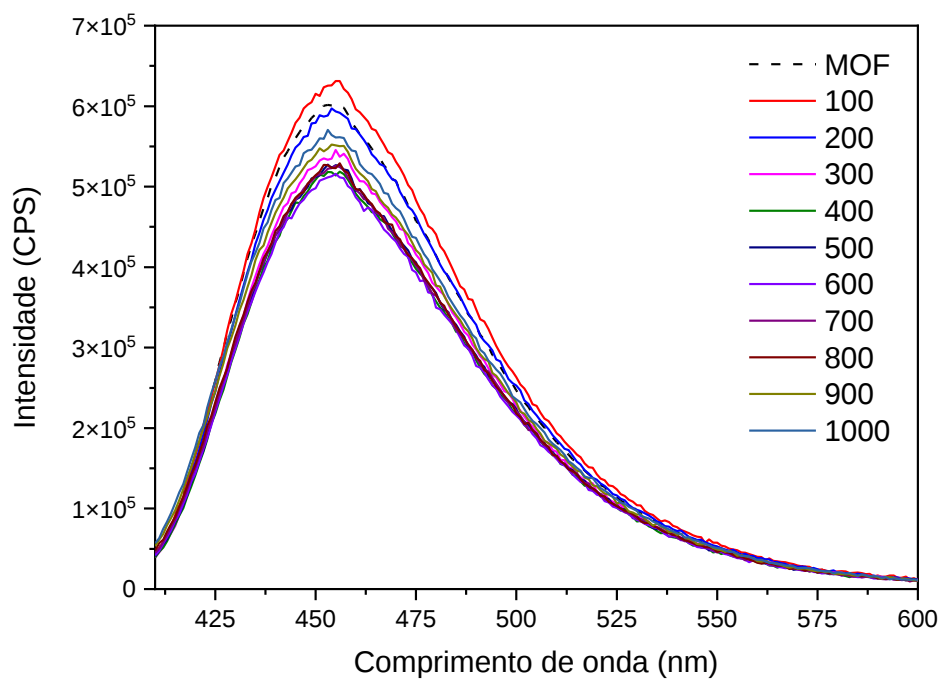


Fonte: O autor (2022)

Para essa faixa de concentração escolhida é possível observar que não houve queda sucessiva na intensidade de fluorescência para o calix tetra-ácido após a adição sucessiva das alíquotas, porém um aumento seguido de estabilização na intensidade. Esse fato sugere que o derivado de calixareno não apresenta resposta significativa para íons Fe^{3+} nessa faixa de concentração.

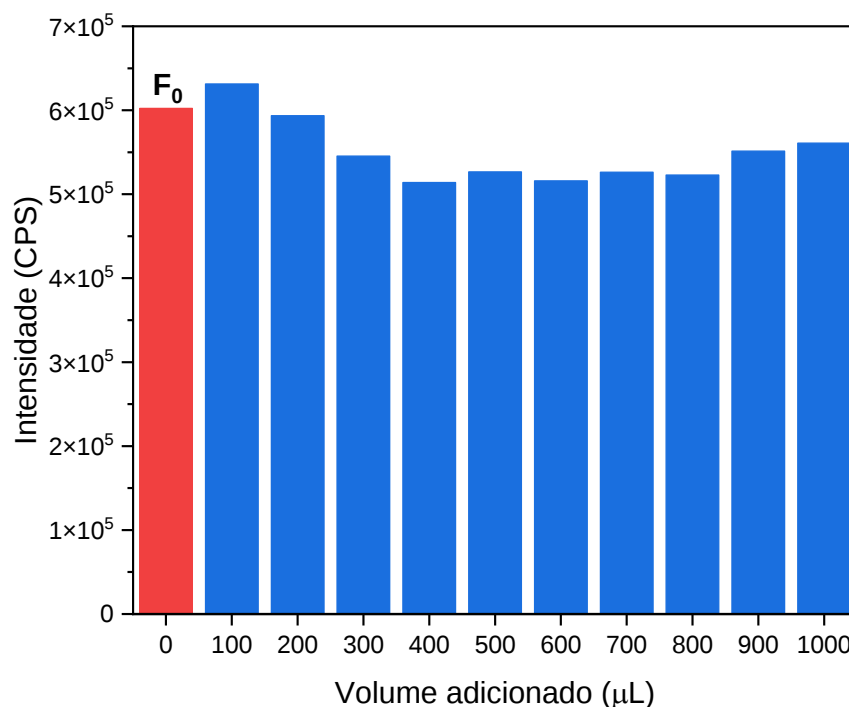
Diferente do que foi observado para o calix tetra-ácido, a rede metal-orgânica apresentou um leve aumento de intensidade de fluorescência após a adição da primeira alíquota, em seguida, diminuição até por volta da adição da quarta alíquota. As adições seguintes apenas mantiveram a intensidade relativamente constante, nenhum aumento ou diminuição considerável foi observado (Figura 51).

Figura 51 - Espectro de fluorescência para a rede metal-orgânica UiO-66-NH₂ na presença de adições sucessivas de alíquotas de uma solução de Fe³⁺.



Fonte: O autor (2022)

Figura 52 - Intensidades inicial e finais da MOF após a adição de cada alíquota de Fe^{3+} (0-0,0125 mg/mL).

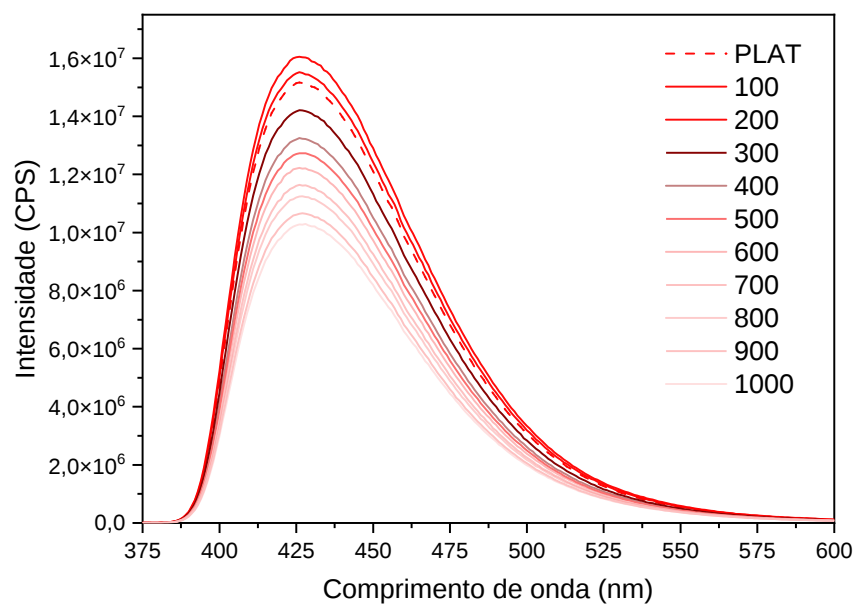


Fonte: O autor (2022)

Diferente do comportamento do derivado e da rede metal-orgânica o híbrido apresentou uma melhor resposta para a faixa de concentração estudada. O espectro para a plataforma está representado na Figura 53.

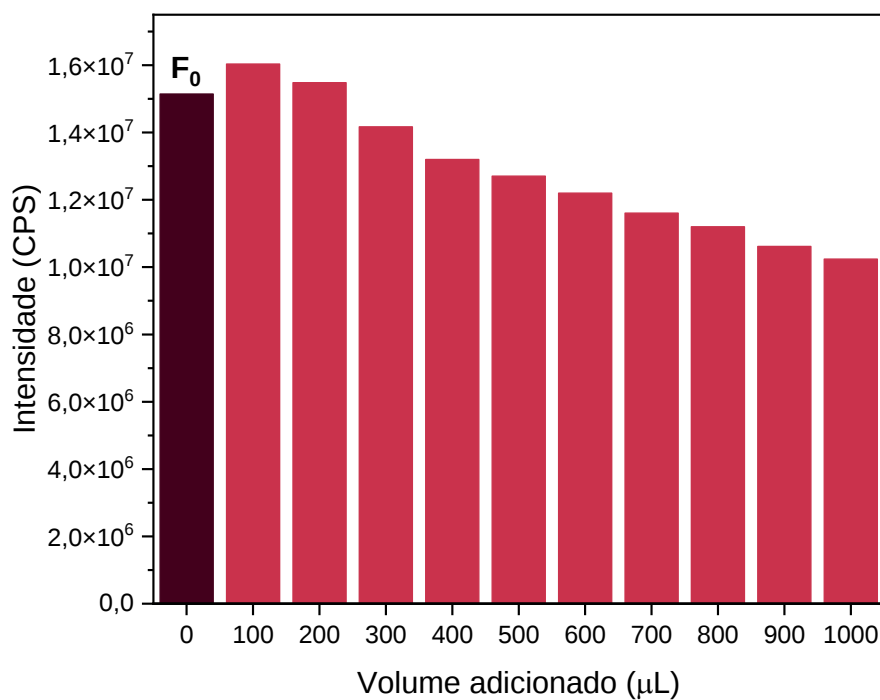
Observando os espectros para a plataforma é possível identificar que depois da adição da primeira e segunda alíquota, houve aumento da intensidade de fluorescência da plataforma. Esse aumento na intensidade pode estar associado a formação de complexos entre o calix tetra-ácido presente na estrutura da plataforma e os íons ferro, tendo em vista a disponibilidade de grupos carboxílicos livres.

Figura 53 - Espectros de fluorescência para a plataforma CALIX@UiO-66-NH₂ na presença de adições sucessivas de alíquotas (em μL) de uma solução de Fe^{3+} .



Fonte: O autor (2022)

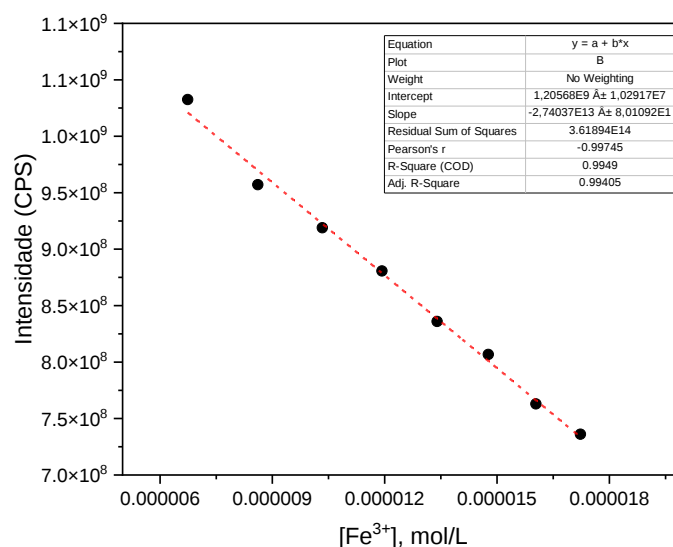
Figura 54 - Intensidades inicial e final da plataforma após a adição de cada alíquota de Fe^{3+} (0-0,0125 mg/mL).



Fonte: O autor (2022)

Os dados obtidos na nova faixa de concentração se adequaram a uma reta com ajuste de $R^2 = 0,994$ o que sugere uma boa adequação dos resultados com o modelo proposto. A regressão linear é representada na Figura 55. O limite de detecção de íons em solução foi de $6,74 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Este valor é limitado devido ao aumento da fluorescência da plataforma para concentrações menores que $6,74 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ o que foge do escopo do modelo proposto.

Figura 55 - Regressão linear da intensidade relativa na presença de íons Fe^{3+} na faixa de concentrações de $6,74 \times 10^{-6}$ a $1,72 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$.

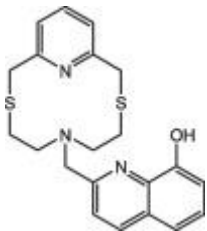
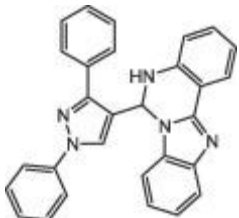


Fonte: O autor (2022)

A Tabela 6 apresenta alguns materiais utilizados como sensores fluorescentes para detecção de íons Fe^{3+} e seus respectivos limites de detecção.

Tabela 6 - Alguns sensores à base dos fluoróforos/cromóforos mais utilizados e seus respectivos limites de detecção de Fe^{3+} .

Fluoróforo/Cromóforo	Estrutura	Limite de detecção	Meio	Referência
Rodamina		0.16 μM	THF	Vijay et al. (VIJAY; WU; VELMATHI, 2019)
Pireno		2.0 μM	DMF– HEPES (2:8, v/v, pH = 7.4)	Guo et al. (GUO et al., 2017)
Fluoresceína		7.4 nM	DMSO/H ₂ O = 3:7, HEPES tampão, pH = 7.2	Gao et al. (GAO et al., 2016)

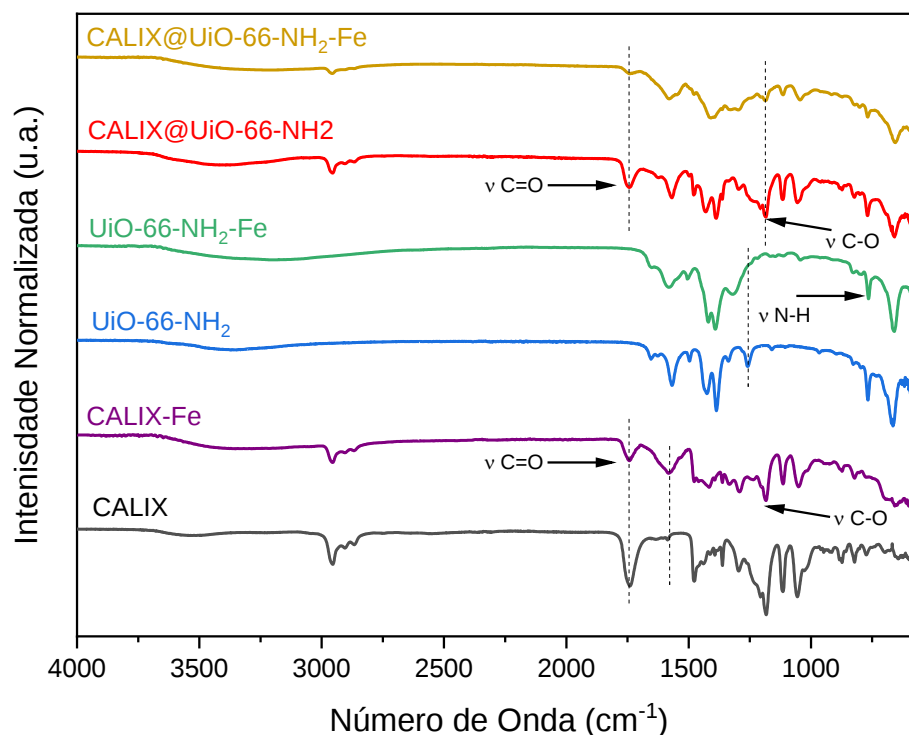
Cumarina		-	Acetonitrila- água (9:1 v/v)	Goswami et al. (GOSWAMI; CHAKRABAR TY, 2010)
Quinolina		5.0×10^{-8} M	Acetonitrila	Shamsipur et al. (SHAMSIPUR et al., 2013)
Imidazol		1.73×10^{-6} M	ACN-H ₂ O(7:3, V/V)	Ganesan et al. (GANESAN et al., 2020)

Fonte: O autor (2022)

Como pode ser observado existem algumas plataformas com limites de detecção menores para Fe³⁺ (GAO et al., 2016; SHAMSIPUR et al., 2013); porém um ponto de destaque é que a plataforma desenvolvida nesse trabalho atua em meio aquoso, diferente da maioria dos trabalhos reportados.

A interação entre íons Fe³⁺ e os demais materiais pode levar ao colapso da estrutura. Tendo em vista esse efeito, os materiais foram tratados com soluções concentradas de íons Fe³⁺ (2:1 m/m, H₃COH). A comparação entre os espectros de FTIR das amostras (CALIX, UiO-66-NH₂ e CALIX@UiO-66-NH₂) na presença e ausência de íons Fe³⁺ estão representadas na Figura 56.

Figura 56 - Espectros de FTIR para os materiais sintetizados após o tratamento em uma solução concentrada de íons Fe^{3+} .



Fonte: O autor (2022)

No espectro do calix tetra-ácido é possível observar uma diminuição na intensidade relativa de todas as bandas, e também, o aparecimento de uma nova banda em 1579 cm^{-1} . Essa nova banda poderia estar associada a formação da ligação COO-Fe . É importante ressaltar que há presença da banda referente a ligação COOH , sugerindo que existem grupos carboxílicos protonados.

O espectro para a rede metal-orgânica apresenta as bandas características para o polímero, porém com intensidade relativa menor de algumas bandas, além do alargamento dos sinais. A diminuição da intensidade e o alargamento das bandas podem estar relacionadas com a interação da rede com os íons metálicos. A banda referente ao estiramento da ligação N-H , apresenta uma diminuição considerável na intensidade, sugerindo uma forte interação entre o par eletrônico livre dos nitrogênios e o cátion metálico.

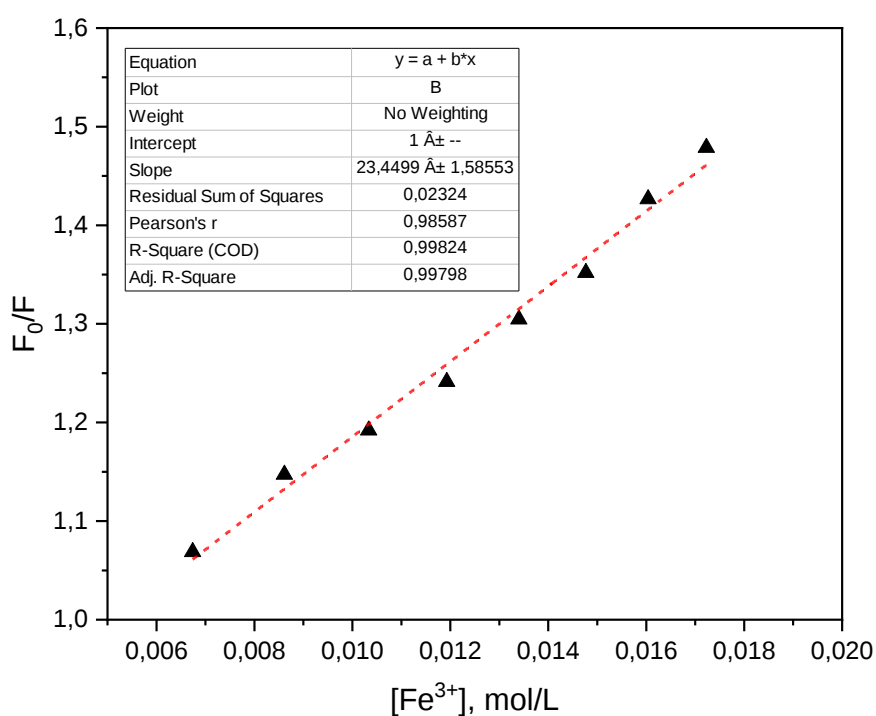
A plataforma apresenta comportamento semelhante das unidades fundamentais, em relação a intensidade e largura das bandas. No espectro é possível observar que ambas as bandas referentes ao estiramento da ligação C=O e C-O , apresentam

diminuição de intensidade considerável. Essa diminuição pode ser atribuída à formação de complexos entre os grupos carboxílicos livres e os cátions metálicos.

Em todos os espectros é possível observar a presença das bandas características para cada material, indicação de que a interação com uma alta concentração de íons Fe^{3+} , não levou ao colapso ou transformação dos materiais, sendo eles estáveis nesse meio.

Diante dos novos resultados para a plataforma, foi preparada a curva de Stern-Volmer e sua respectiva equação. Levando em consideração os novos dados é possível esperar que o valor do parâmetro que acompanham a variável seja positivo. O que pode ser observado na Figura 57.

Figura 57 - Nova curva de Stern-Volmer para a plataforma.



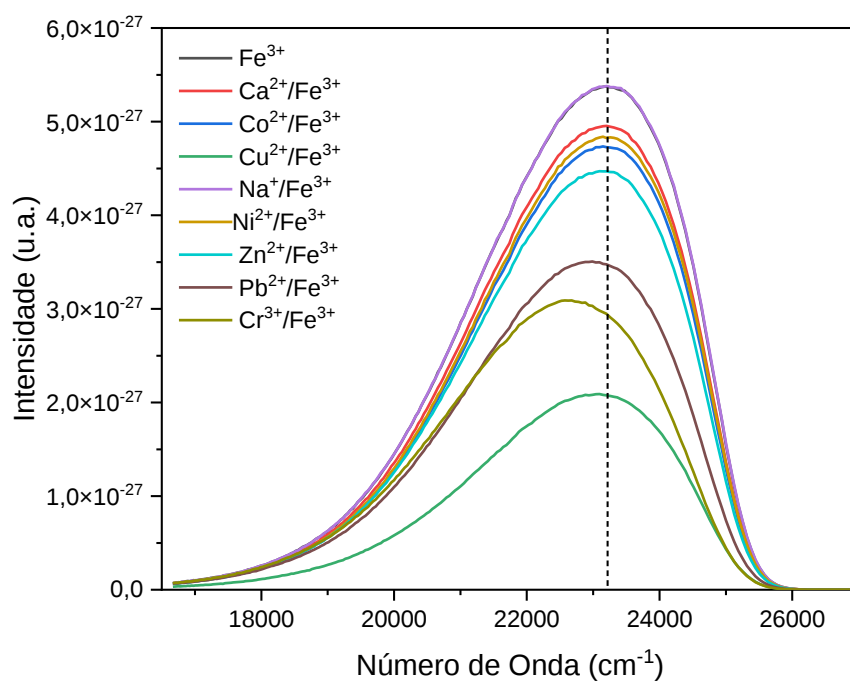
Fonte: O autor (2022)

Os pontos estão de acordo com o modelo linear com $R^2 = 0,997$, sugerindo um bom ajuste dos resultados com o modelo proposto. A partir da inclinação da reta e com base na equação de Stern-Volmer foi encontrado um valor de aproximadamente 23 Mol.L^{-1} para K_{SV} . O parâmetro K_D é descrito como $K_D = k_q \tau_0$, em que k_q corresponde a constante biomolecular e τ_0 é o tempo de vida do fluoróforo na ausência do analito. A constante biomolecular (k_q), pode ser interpretada como uma medida da

acessibilidade do fluoróforo ao analito ou a eficiência do analito na supressão da fluorescência. Os valores de k_q estão por volta de $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$, constantes com valores abaixo dessa medida indicam que o fluoróforo está estericamente impedido. Para valores acima de $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$, geralmente é uma indicação de algum tipo interação por ligação. Quando os valores de tempo de vida não estão disponíveis, a constante é descrita como K_{sv} . A partir do tempo de vida (τ_0) do fluoróforo, o mecanismo de *quenching* pode ser identificado, podendo ser estático (K_s) ou dinâmico (K_D) (LAKOWICZ, 1983).

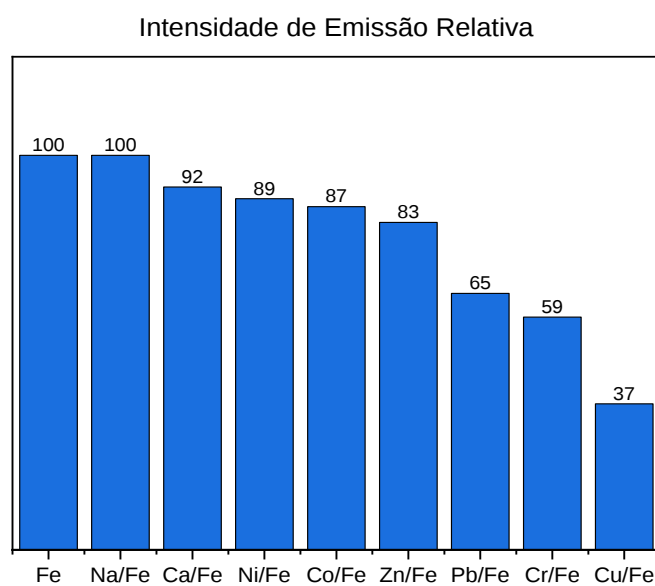
Com a intenção de estudar o efeito da interferência de outros íons metálicos na presença da plataforma/ Fe^{3+} alguns testes foram realizados com base no procedimento descrito por MA e colaboradores (MA et al., 2021). Os espectros estão representados na Figura 58. Com base nos espectros de fluorescência podemos observar que íons Na^+ praticamente não interferem na intensidade da plataforma/ Fe^{3+} , sugerindo que a plataforma apresenta preferência por ferro na presença de sódio. Outros cátions que não possuem interferência significativa na intensidade da plataforma são Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} . Os cátions Pb^{2+} , Cr^{3+} e Cu^{2+} , apresentam interferência significativa, refletindo na diminuição da intensidade da plataforma/ Fe^{3+} . Os cátions Cu^{2+} apresentam a segunda maior supressão na intensidade da plataforma, sugerindo uma forte interação plataforma/ Cu^{2+} , tornando os cátions Cu^{2+} fortes interferentes na intensidade de plataforma/ Fe^{3+} .

Figura 58 - Espectros de emissão da plataforma na presença de ferro e metais interferentes.



Fonte: O autor (2022)

Figura 59 - Comparação da intensidade de fluorescência da plataforma na presença de íons ferro e metais interferentes.



Fonte: O autor (2022)

6 PERPECTIVAS

- Elucidar o mecanismo de transferência de energia entre plataforma e analito;
- Estudar a influência dos materiais de partida nos níveis de energia da plataforma;
- Realizar teste de interferente em mistura de multimetais;
- Determinar o tamanho de partículas por MEV e DLS;
- Testar a resposta da plataforma frente outros analitos como moléculas pequenas, ânions, íon lantanídeos entre outros.

7 CONCLUSÕES

O derivado de calixareno contendo os quatro grupos ácidos (*p-terc*-butil-calix[4]areno-tetra-ácido) foi sintetizado com sucesso e com bom rendimento. A MOF UiO-66-NH₂ foi obtida através do método solvotermal com rendimento compatível com a literatura e estrutura compatível com A MOF UiO-66 (C₄₈H₂₈O₃₂Zr₆)_n. Com base nos resultados obtidos (FTIR, DRX, TGA e MEV), foi possível observar um agregado cristalino entre o derivado de calixareno e MOF UiO-66-NH₂. A plataforma apresentou potencial aplicação para o sensoriamento de Fe³⁺ tendo em vista a elevada capacidade de supressão na sua fluorescência, onde o limite de detecção alcançado foi de 6,74x10⁻⁶ mol.L⁻¹ com ajuste da reta de R²=0,997. A plataforma apresentou estabilidade estrutural na presença de íons Fe³⁺. A presença de outros cátions (Ca²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ e Zn²⁺), não demonstraram interferência significativa no sensoriamento de Fe³⁺.

REFERÊNCIAS

- ARNAUD-NEU, F. et al. **For recent overviews, see: (a) Cram D. J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.
- ARORA, L. S. et al. Synthesis of Distally Substituted Calix[4]arene Dialkyl Ethers in High Yield. **Organic Preparations and Procedures International**, v. 49, n. 3, p. 228–235, 2017.
- ATWOOD, J. L. et al. Supramolecular assemblies of p-sulfonatocalix[4]arene with aquated trivalent lanthanide ions. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 23, p. 4351–4356, 2002.
- BALDINI, L. et al. Calixarene-based multivalent ligands. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 2, p. 254–266, 2007.
- BALDINI, L.; CASNATI, A.; SANSONE, F. **Biomacromolecule Recognition by Calixarene Macrocycles**. Second Edi ed. [s.l.] Elsevier, 2017. v. 4
- C. D. GUTSCHE, B. DHAWAN, M. LEONIS, AND D. S. p-tert-BUTYLCALIX[6]ARENE. **Organic Syntheses**, v. 68, n. September, p. 238, 2014.
- CASNATI, A. et al. Synthesis of water soluble molecular receptors from calix[4]arenes fixed in the cone conformation. **Tetrahedron**, v. 49, n. 43, p. 9815–9822, 1993.
- CAVKA, J. H. et al. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850–13851, 22 out. 2008.
- CEN, R. et al. Synthesis and characterization of a sensitive and selective Fe³⁺ fluorescent sensor based on novel sulfonated calix[4]arene-based host-guest complex. **Chinese Chemical Letters**, 7 dez. 2021.
- CMARIK, G. E. et al. Tuning the adsorption properties of uio-66 via ligand functionalization. **Langmuir**, v. 28, n. 44, p. 15606–15613, 2012.
- COHEN, S. M. Modifying MOFs: New chemistry, new materials. **Chemical Science**, v. 1, n. 1, p. 32–36, 2010.
- COMMENTARY, G. Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra. v. 3318, n. 2, p. 3316–3318, 2013.
- CORNFORTH, J. W. et al. ANTITUBERCULOUS EFFECTS OF CERTAIN SURFACE-ACTIVE POLYOXYETHYLENE ETHERS. **British Journal of Pharmacology and**

Chemotherapy, v. 10, n. 1, p. 73–86, 1 mar. 1955.

DE OLIVEIRA FRÓS, A. C. et al. Selective adsorption of BTEX on calixarene-based molecular coordination network determined by ^{13}C NMR spectroscopy. **Inorganica Chimica Acta**, v. 492, n. March, p. 161–166, 2019.

DELLA ROCCA, J.; LIU, D.; LIN, W. Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Biomedical Imaging and Drug Delivery. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 10, p. 957–968, 18 out. 2011.

DU, Y. et al. Design of a calix[4]arene-functionalized metal-organic framework probe for highly sensitive and selective monitor of hippuric acid for indexing toluene exposure. **Analytica Chimica Acta**, v. 1001, p. 134–142, 2018.

FURUKAWA, H. et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, 2013.

GANESAN, J. S. et al. A novel pyrazole bearing imidazole frame as ratiometric fluorescent chemosensor for $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ ions and its application in HeLa cell imaging. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 230, p. 117993, 5 abr. 2020.

GAO, Y. et al. A novel colorimetric and OFF–ON fluorescent chemosensor based on fluorescein derivative for the detection of Fe^{3+} in aqueous solution and living cells. **Tetrahedron Letters**, v. 57, n. 17, p. 1852–1855, 27 abr. 2016.

GOSWAMI, S.; CHAKRABARTY, R. A Coumarin-appended Pseudo-crown for the Selective Recognition of Fe^{3+} . 2010.

GUO, Y. et al. A pyrene-based dual chemosensor for colorimetric detection of Cu^{2+} and fluorescent detection of Fe^{3+} . **Tetrahedron Letters**, v. 58, n. 42, p. 3951–3956, 18 out. 2017.

GUTSCHE, C. D. et al. Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 13, p. 3782–3792, jul. 1981.

GUTSCHE, C. D. review the Calixarenes. **Topics in Current Chemistry**, v. 123, p. 1–47, 1984.

GUTSCHE, C. D.; IQBAL, M. p - tert -Butylcalix[4]arene . **Organic Syntheses**, n. September, p. 234–234, 2003.

GUTSCHE, C. D.; IQBAL, M.; STEWART, D. Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for p -tert -Butylcalix[4]arene. **Journal of Organic Chemistry**, v. 51, n. 5, p. 742–745, 1986.

- GUTSCHE, C. D.; LIN, L.-G. Calixarenes 12. **Tetrahedron**, v. 42, n. 6, p. 1633–1640, 2002.
- GUTSCHE, C. D.; LIN, L. G. Calixarenes 12. The synthesis of functionalized calixarenes. **Tetrahedron**, v. 42, n. 6, p. 1633–1640, 1986.
- HOMDEN, D. M.; REDSHAW, C. The use of calixarenes in metal-based catalysis. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 12, p. 5086–5130, 2008.
- KÄMMERER, H.; HAPPEL, G.; CAESAR, F. Die spektroskopische untersuchung einer cyclischen, tetrameren verbindung aus p-kresol und formaldehyd. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 162, n. 1, p. 179–197, 14 dez. 1972.
- KANDIAH, M. et al. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 24, p. 6632–6640, 28 dez. 2010.
- KAZUO NAKAMOTO. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 5 ed. ed. [s.l: s.n.].
- KUMAR, M.; KUMAR, N.; BHALLA, V. Ratiometric detection of Hg²⁺ ions: An allosterically synchronized Hg²⁺/Li⁺ switch based on thiacalix[4]crown. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 19, p. 5170–5175, 21 maio 2011.
- KUMAR, N. et al. **Calixarene-based fluorescent molecular Sensors**. Second Edition. [s.l.] Elsevier, 2017a. v. 8
- KUMAR, R. et al. 1,3-Bis(cyanomethoxy)calix[4]arene capped CdSe quantum dots for the fluorogenic sensing of fluorene. **RSC Advances**, v. 7, n. 23, p. 14015–14020, 2017b.
- LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. [s.l: s.n.].
- LEE, M. H. et al. Ion-Induced FRET On - Off in Fluorescent Calix [4] arene. n. 4, p. 4242–4245, 2007.
- LEE, Y. H. et al. Dipyrrenylcalix[4]arene-A fluorescence-based chemosensor for trinitroaromatic explosives. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 20, p. 5895–5901, 25 maio 2010.
- LI, H. et al. Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks. **Materials Today**, v. 21, n. 2, p. 108–121, 2018.
- LI, Y.-Y. et al. Self-Assembly of p-Sulfonatocalix[4]arene and a Ag–hmt Coordination Polymer into a Porous Structure. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2008, n. 11, p. 1756–1759, 2008.
- LOU, X. Y.; SONG, N.; YANG, Y. W. **Fluorescence resonance energy transfer systems in supramolecular macrocyclic chemistry** *Molecules* MDPI AG, , 1 out.

2017.

LV, G. et al. Selectivity Adsorptive Mechanism of Different Nitrophenols on UIO-66 and UIO-66-NH₂ in Aqueous Solution. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, n. 11, p. 3868–3876, 2016.

LV, L. L. et al. Metal-ion exchange, small-molecule sensing, selective dye adsorption, and reversible iodine uptake of three coordination polymers constructed by a new resorcin[4]arene-based tetracarboxylate. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 4, p. 1744–1755, 16 fev. 2015.

MA, X. et al. A multiple selective chemosensor based on triazine nitrogen-rich derivative with Sequential “off-on-off” Fluorescence response to Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻, toluene, xylene, nitrobenzene and its application in water sample, vegetables and oil product. **Microchemical Journal**, v. 168, n. June, p. 106492, set. 2021.

MANDAL, S. et al. Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks Toward Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 4, p. 1–22, 2021.

NIETZSCHE, F. **Assim falava Zaratustra**. [s.l: s.n.].

OSHIMA, T.; GOTO, M.; FURUSAKI, S. Complex formation of cytochrome c with a calixarene carboxylic acid derivative: A novel solubilization method for biomolecules in organic media. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 3, p. 438–444, 2002.

OZYILMAZ, E.; ASCIOGLU, S.; YILMAZ, M. Calix[4]arene tetracarboxylic acid-treated lipase immobilized onto metal-organic framework: Biocatalyst for ester hydrolysis and kinetic resolution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 175, p. 79–86, 1 abr. 2021.

PELLET, N. et al. Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. **Angewandte Chemie**, v. 126, n. 12, p. 3215–3221, 2014.

SADAKIYO, M. et al. Promotion of low-humidity proton conduction by controlling hydrophilicity in layered metal-organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 12, p. 5472–5475, 28 mar. 2012.

SALEH, S.; TASHTOUSH, L. Tetrahedron report number 473 De-tert-butylation of Substituted Arenes (CH₃hC " " OR. **Tetrahedron**, v. 54, n. 473, p. 14157–14177, 1998.

SALUNKHE, R. R.; KANETI, Y. V.; YAMAUCHI, Y. Metal-Organic Framework-Derived Nanoporous Metal Oxides toward Supercapacitor Applications: Progress and Prospects. **ACS Nano**, v. 11, n. 6, p. 5293–5308, 2017.

SCHERRER, P.; DEBYE, P. Werk Übergeordnetes Werk. **Nachr. Ges. Wiss.**

Göttingen, Math.-physik. Klasse, v. 2, p. 98–100, 1918.

SHAMSIPUR, M. et al. An efficient and selective fluorescent chemical sensor based on 5-(8-hydroxy-2-quinolinylmethyl)-2,8-dithia-5-aza-2,6-pyridinophane as a new fluoroionophore for determination of iron(III) ions. A novel probe for iron speciation.

Analytica Chimica Acta, v. 761, p. 169–177, 25 jan. 2013.

SHINKAI, S. et al. Syntheses and Ion Selectivity of Conformational Isomers Derived from Calix[4]arene. **Journal of Organic Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 1516–1523, 1992.

SILVA LINS, I. M. et al. Novel luminescent calixarene-based lanthanide materials: From synthesis and characterization to the selective detection of Fe³⁺. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 295, 1 mar. 2021.

SIMSIR, E. A. et al. Nano-scale selective and sensitive optical sensor for metronidazole based on fluorescence quenching: 1H-Phenanthro[9,10-d]imidazolyl-calix[4]arene fluorescent probe. **Analytica Chimica Acta**, v. 1162, p. 338494, 1 jun. 2021.

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

SUMIDA, K. et al. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 724–781, 8 fev. 2011.

SUTARIYA, P. G. et al. Luminescent behavior of pyrene-allied calix[4]arene for the highly pH-selective recognition and determination of Zn²⁺, Hg²⁺ and I⁻: Via the CHEF-PET mechanism: Computational experiment and paper-based device. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 25, p. 9855–9864, 2019.

TANABE, K. K.; COHEN, S. M. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 498–519, 2011.

UTTAM, B. et al. Fluorescent Lower Rim 1,3-Dibenzooxadiazole Conjugate of Calix[4]arene in Selective Sensing of Fluoride in Solution and in Biological Cells Using Confocal Microscopy. **Journal of Organic Chemistry**, v. 83, n. 19, p. 11850–11859, 2018.

VIANA, R. S. et al. Structural and spectroscopic investigation of new luminescent hybrid materials based on calix[4]arene-tetracarboxylate and Ln³⁺ ions (Ln = Gd, Tb or Eu). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 251, n. April, p. 26–32, 2017.

VIJAY, N.; WU, S. P.; VELMATHI, S. Turn on fluorescent chemosensor containing

- rhodamine B fluorophore for selective sensing and in vivo fluorescent imaging of Fe³⁺ ions in HeLa cell line and zebrafish. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 384, p. 112060, 1 nov. 2019.
- WALSH, C. T.; GARNEAU-TSODIKOVA, S.; GATTO, G. J. Protein posttranslational modifications: The chemistry of proteome diversifications. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 45, p. 7342–7372, 1 dez. 2005.
- WANG, T. C. et al. Rendering High Surface Area, Mesoporous Metal-Organic Frameworks Electronically Conductive. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 14, p. 12584–12591, 12 abr. 2017.
- XU, X. Y.; YAN, B. Selective detection and controlled release of Aspirin over fluorescent amino-functionalized metal-organic framework in aqueous solution. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 230, p. 463–469, 2016.
- YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705–714, 12 jun. 2003.
- YANAI, N. et al. Gas detection by structural variations of fluorescent guest molecules in a flexible porous coordination polymer. **Nature Materials** **2011 10:10**, v. 10, n. 10, p. 787–793, 4 set. 2011.
- YANG, D.; GATES, B. C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 3, p. 1779–1798, 2019.
- ZADMARD, R.; SCHRADER, T. Nanomolar protein sensing with embedded receptor molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 3, p. 904–915, 26 jan. 2005.
- ZHANG, P. et al. Calixarene-functionalized graphene oxide composites for adsorption of neodymium ions from the aqueous phase. **RSC Advances**, v. 6, n. 36, p. 30384–30394, 2016.
- ZHANG, X. et al. A tryptophan responsive fluorescent and wettable dual-signal switch. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 12, n. 35, p. 6824–6830, 21 set. 2014.
- ZHAO, Y. et al. Metal-organic frameworks as photoluminescent biosensing platforms: Mechanisms and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 7, p. 4484–4513, 2021.
- ZHOU, Y.; LI, H.; YANG, Y. W. Controlled drug delivery systems based on calixarenes. **Chinese Chemical Letters**, v. 26, n. 7, p. 825–828, 2015.
- ZHU, B. et al. Metal–Organic Framework Based Catalysts for Hydrogen Evolution. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 24, p. 1801193, 1 ago. 2018.

ZHU, H. et al. Enhanced luminescence of NH₂-UiO-66 for selectively sensing fluoride anion in water medium. **Journal of Luminescence**, v. 208, n. December 2018, p. 67–74, 2019.

ZHU, Q. L.; XU, Q. **Metal-organic framework composites** **Chemical Society Reviews**, 2014. Disponível em: <www.rsc.org/chemsocrev>

ZINKE, A. et al. Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. **Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften**, v. 83, n. 5, p. 1213–1227, 14 set. 1952.