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

ALYSSON SANTOS BARRETO

REDES DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS: das Propriedades de Troca Aniônica à Sorção de Pesticidas

Recife
2023

ALYSSON SANTOS BARRETO

REDES DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS: das Propriedades de Troca Aniônica à Sorção de Pesticidas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Química. Área de concentração: química inorgânica

Orientador: Dr. Severino Alves Júnior

Recife

2023

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

B273r Barreto, Alysson Santos
Redes de coordenação com íons lantanídeos: das propriedades de troca aniônica à sorção de pesticidas / Alysson Santos Barreto. – 2023.
150 f.: il., fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2023.
Inclui referências e apêndices.

1. Química inorgânica. 2. Hidróxido framework. 3. Metal-organic framework. 4. Pesticidas. I. Alves Júnior, Severino (orientador). II. Título.

546 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 107

ALYSSON SANTOS BARRETO

"REDES DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS: DAS PROPRIEDADES DE TROCA ANIÔNICA À SORÇÃO DE PESTICIDAS."

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 15/06/2023

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Severino Alves Junior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. José Yago Rodrigues Silva
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. Sandro Navickiene
Universidade Federal de Sergipe

_____

Prof. Haroldo Silveira Dórea
Universidade Federal de Sergipe

_____

Prof. Fausthon Fred da Silva
Universidade Federal da Paraíba

Dedico esse trabalho aos meus pais, meus irmãos, minha esposa e meus amigos, pelo esforço, torcida e esperança durante esses anos. Sem vocês nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de viver todo o processo que se encerra na conclusão desse trabalho. Agradeço pela generosidade que tens comigo e pela minha evolução enquanto ser humano.

A minha esposa Jaqueline Almeida pelo apoio, incentivo e amor. Agradeço por estar sempre ao meu lado em todas as lutas e conquistas desde a graduação. A família que estamos construindo é meu porto seguro. Sem você e nossas “meninas” (Mell e Aisha) talvez fosse muito mais difícil superar os momentos de dúvida e de dificuldade. Amo muito vocês!

Aos meus pais Noaldo Barreto e Rose Mary Barreto pelo apoio e pelos ensinamentos dos valores que me permite ser a pessoa que sou hoje. Por entenderem o quanto educação é importante. Por não medirem esforços no cuidado com nossa família.

Aos meus irmãos Adysson Ruan e Anny Rose, pelo incentivo, carinho e por acreditarem que eu posso ser uma referência para vocês.

A minha cunhada Críssia Janaína e a minha sobrinha-afilhada Letícia. Vocês trouxeram novas cores para os nossos dias. Agradeço pelo carinho.

Aos meus amigos que me acompanham nessa caminhada, agradeço pela torcida, pelos momentos de lazer e pelo carinho.

Aos meus colegas professores e técnicos das Coordenadorias de Química e de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Sergipe – Campus Aracaju, em especial às Professoras Ruth Sales, Maria da Conceição, Ana Paula Oliveira, Elze Kelly, Rosanne Albuquerque, Helena Bonaparte, Isley Felberg e o professor Adalberto Menezes, por contribuírem e incentivarem a conclusão desse trabalho.

A profa. Karine Moura do Instituto Federal de Sergipe – Campus Glória, pela amizade, incentivo, cuidado, disponibilidade e discussões científicas que permitiram o encerramento dessa etapa.

Aos meus alunos do Instituto Federal de Sergipe – Campus Aracaju, em especial a Paula Andrade pela parceria na iniciação científica e auxílio no desenvolvimento desse trabalho.

Aos servidores da Pró-reitoria de Ensino e da Pró-reitoria de Desenvolvimento Institucional do IFS, com quem tive e tenho o prazer de trabalhar diariamente. Agradeço muito o incentivo e a torcida.

A profa. Eliana Midori da Universidade Federal de Sergipe, pelos momentos de conversa e incentivo, cruciais para a retomada desse trabalho e pelo suporte nas medidas realizadas na Universidade Federal de Sergipe.

Ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe pelo suporte às análises.

Aos colegas com quem tive maior proximidade durante o período de doutoramento: Cintya D'Angeles, Rodrigo Viana, Leonis Luz, Cecília, e Raquel Milani. Foi mais fácil superar a distância de casa dividindo esses momentos com vocês.

Aos professores Severino Alvez Junior e Gilberto Fernandes de Sá, pela orientação, compreensão e ensinamentos.

Aos professores do Departamento de Química Fundamental pelo conhecimento compartilhado.

À psicóloga Joseane Barreto e ao médico Dr. Bruno Rego, pelo acompanhamento psicológico e por me ajudarem a me encontrar e a aprender com o percurso do doutoramento.

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar as estruturas e as propriedades de compostos de coordenação conhecidos como hidróxidos frameworks e metal-organic frameworks, obtidos com dois íons lantanídeos diferentes (compostos bimetálicos), bem como utilizá-los na busca por soluções de problemas ambientais. Hidróxidos tridimensionais de terras-raras bimetálicos Yb-Ln foram sintetizados de acordo com o procedimento previamente publicado, sem modificações. O estudo do comportamento estrutural desses compostos contendo íons Tm^{3+}, Tb^{3+} e Eu^{3+} mostrou que é possível obter redes de hidróxidos 3D com substituição de 20% dos íons Yb^{3+} por íons Tm^{3+} e Tb^{3+}. Contudo, a substituição de 20% de Yb^{3+} por Eu^{3+} levou a formação de uma estrutura lamelar. Os dados sugerem que a porcentagem máxima de Eu^{3+} que pode ser incluída na estrutura tridimensional é de 19%. Isoftalato de sódio foi utilizado como sensibilizador da luminescência dos compostos obtidos com európio e possibilitou um aumento do rendimento quântico de 107% e 46% comparado com as amostras de partida, contendo 10 e 20% de Eu^{3+}, respectivamente. Os tempos de vida foram ajustados a decaimentos exponenciais de 2ª ordem para todas as amostras, indicando a existência de dois centros emissores. As amostras obtidas com európio foram testadas como adsorventes de corantes azul de metileno e alaranjado de metila em água. Nenhuma das amostras apresentou bons resultados para a adsorção do azul de metileno. Já para o alaranjado de metila, a amostra lamelar se mostrou promissora. Em testes preliminares, 10 mg dessa amostra conseguiu adsorver 70% do corante presente em 10 mL de uma solução de alaranjado de metila 10 mg L^{-1}. Redes de coordenação do tipo metal-organic frameworks foram estudadas a partir da estrutura $[(La_{0,9}Ln_{0,1})2(DPA)_3(H_2O)_3]_\infty$, onde Ln = Sm, Nd, Ho, Gd, Tb, Lu, Yb. As redes foram sintetizadas e caracterizadas por difratometria de raios-X, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho. O material obtido com Sm^{3+} foi testado para o desenvolvimento e validação de um procedimento de dispersão de matriz em fase sólida para extração de atrazina, bifentrina, bromuconazol, clofentezina, fenbuconazol, flumetralina, procimidona e pirimicarbe, em amostras de pimentão, com análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas no modo de monitoramento de íons selecionados. O método desenvolvido foi linear no intervalo testado (50,0–1000,0 µg kg^{-1} para procimidona e 200,0–1000,0

μg kg^{-1} para todos os outros pesticidas), com coeficientes de correlação variando de 0,9930 a 0,9992. Experimentos foram realizados em níveis de fortificação de 250,0, 500,0 e 1000,0 μg kg^{-1}, e resultaram em recuperações na faixa de 52,7–135,0%, com valores de coeficiente de variação entre 5,2 e 5,4%, respectivamente. Os limites de detecção e quantificação variaram de 16,0 a 67,0 μg kg^{-1} e de 50,0 a 200,0 μg kg^{-1}, respectivamente, para os diferentes agrotóxicos estudados. O método desenvolvido e validado foi aplicado a amostras reais. A análise detectou a presença de resíduos dos agrotóxicos procimidona, fenbuconazol, flumetralina, clofentezina, atrazina e bifentrina.

Palavras-chave: hidróxido framework; metal-organic framework; pesticidas; corantes; adsorção; MSPD.

ABSTRACT

This work was developed with the objective of studying the structures and properties of coordination compounds known as hydroxide frameworks and metal-organic frameworks, obtained with two different lanthanide ions (bimetallic compound), as well as using them in the search for solutions to problems environmental. Yb-Ln bimetallic rare-earth hydroxides were synthesized according to the previously published procedure, without modifications. The study of the structural behavior of these compounds containing Tm^{3+}, Tb^{3+} and Eu^{3+} ions showed that it is possible to obtain 3D hydroxide networks with 20% substitution of Yb^{3+} ions by Tm^{3+} and Tb^{3+} ions. However, the substitution of 20% of Yb^{3+} by Eu^{3+} led to the formation of a lamellar structure. The data suggest that the maximum percentage of Eu^{3+} that can be included in the three-dimensional structure is 19%. Sodium isophthalate was used as a luminescence sensitizer for the compounds obtained with europium and allowed an increase in the quantum yield of 107% and 46% compared to the starting samples, containing 10 and 20% of Eu^{3+}, respectively. The lifetimes were adjusted to 2^{nd} order exponential decays for all samples, indicating the existence of two emitting centers. Samples obtained with europium were tested as adsorbents for methylene blue and methyl orange dyes in water. None of the samples showed good results for the adsorption of methylene blue. As for methyl orange, the lamellar sample proved to be promising. In preliminary tests, 10 mg of this sample managed to adsorb 70% of the dye present in 10 mL of a 10 mg L^{-1} methyl orange solution. Coordination networks of the metal-organic frameworks type were studied from the structure $[(La_{0,9}Ln_{0,1})_2(DPA)_3(H_2O)_3]_\infty$, where Ln = Sm, Nd, Ho, Gd, Tb, Lu, Yb. The networks were synthesized and characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, and infrared spectroscopy. The material obtained with Sm^{3+} was tested for the development and validation of a solid-phase matrix dispersion procedure for the extraction of atrazine, bifenthrin, bromuconazole, clofentezine, fenbuconazole, flumetraline, procymidone and pirimicarb, in bell pepper samples, with analysis by chromatography gaseous coupled mass spectrometry in selected ion monitoring mode. The developed method was linear in the range tested (50.0–1000.0 μg kg^{-1} for procymidone and 200.0–1000.0 μg kg^{-1} for all other pesticides), with correlation coefficients ranging from 0.9930 at 0.9992. Experiments were carried out at fortification levels of 250.0, 500.0 and 1000.0 μg kg^{-1}, and resulted in recoveries in

the range of 52.7–135.0%, with coefficient of variation values between 5.2 and 5.4%, respectively. The limits of detection and quantification ranged from 16.0 to 67.0 μg kg^{-1} and from 50.0 to 200.0 μg kg^{-1}, respectively, for the different pesticides studied. The developed and validated method was applied to real samples. The analysis detected the presence of residues of procymidone, fenbuconazole, flumetralin, clofentezine, atrazine and bifenthrin pesticides.

Keywords: hydroxide framework; metal-organic framework; pesticides; dyes; adsorption; MSPD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação Esquemática da Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares..... 26

Figura 2 - Arranjo octaédrico dos íons metálicos coordenados aos grupos hidroxila..... 27

Figura 3 - Representação da organização dos íons terras-raras octa e nonacoordenados nas lamelas dos HLTR..... 33

Figura 4 - Estrutura química do alaranjado de metila 37

Figura 5 - Estrutura química do azul de metileno..... 37

Figura 6 - Difratogramas de raios-X das amostras HTm10, HTm20, HTb10, HTb20 e HEu10, em comparação com os difratogramas reportados na literatura..... 49

Figura 7 - Difratograma de raios-X da amostra HEu20, em comparação com o difratograma reportado na literatura..... 49

Figura 8 - Visualização dos canais unidimensionais ao longo do eixo c cristalográfico..... 50

Figura 9 - Visualização da lamela a partir do eixo *b* cristalográfico mostrando a organização dos poliedros de coordenação dos íons Ln^{3+} independentes..... 51

Figura 10 - Difratogramas de raios-X das amostras HEu10, HEu13, HEu16, HEu19 e HEu20..... 52

Figura 11 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras com magnitude de ampliação igual a 100x a) HTm10; b) HTm20; c) HTb10; d) HTb20; e) HEu10; f) HEu20..... 53

Figura 12 - Espectros de excitação a) HTm10 b) HTm20 monitorando a emissão em 440nm; Espectros de emissão c) HTm10 e d) HTm20 monitorando a excitação em 380nm..... 54

Figura 13 - Espectros de excitação a) HTb10 b) HTb20 monitorando a emissão em 544nm; Espectros de emissão c) HTb10 e d)

HTb20 monitorando a excitação em 284nm..... 56

Figura 14 - Espectros de excitação a) HEu10 b) HEu20 monitorando a emissão em 614nm; Espectros de emissão c) HEu10 e d) HEu20 monitorando a excitação em 395nm..... 57

Figura 15 - Espectros de FTIR do ácido isoftálico (preto) e do isoftalato de sódio (vermelho)..... 60

Figura 16 - Espectros de Infravermelho da amostra HEu10 antes e após o procedimento de troca iônica..... 62

Figura 17 - Espectros de Infravermelho da amostra HEu20 antes e após o procedimento de troca iônica..... 62

Figura 18 - TGA e DTG da amostra HEu10..... 63

Figura 19 - TGA e DTG da amostra HEu10-isoftalato..... 64

Figura 20 - Difratograma de raio-X das amostras HEu10, HEu20, HEu10-isoftalato e HEu20-isoftalato para avaliação do impacto estrutural da troca iônica..... 65

Figura 21 - Espectros de excitação a) HEu10-Isoftalato b) HEu20-Isoftalato monitorando a emissão em 615nm; Espectros de emissão c) HEu10-Isoftalato e d) HEu20-Isoftalato monitorando a excitação em 291nm..... 66

Figura 22 - Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do in Eu^{3+} da amostra HEu10. λ_{exc} 396 nm e λ_{ems} 615 nm..... 70

Figura 23 - Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do in Eu^{3+} da amostra HEu10-isoftalato. λ_{exc} 291 nm e λ_{ems} 615 nm..... 70

Figura 24 - Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do in Eu^{3+} da amostra HEu20. λ_{exc} 396 nm e λ_{ems} 615 nm..... 71

Figura 25 - Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do in Eu^{3+} da amostra HEu20-isoftalato. λ_{exc} 291 nm e λ_{ems} 615 nm..... 71

Figura 26 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão: amostra HEu10-isoftalato (a, b) e amostra HEu20-isoftalato (c, d) 72

Figura 27 - Espectrofotômetros de UV-Vis para o processo de adsorção dos corantes alaranjado de metila (a) e azul de metileno (b), utilizando como adsorvente a amostra HEu10..... 74

Figura 28 - Espectrofotômetros de UV-Vis para o processo de adsorção dos corantes alaranjado de metila (a) e azul de metileno (b), utilizando como adsorvente a amostra HEu10-isoftalato..... 75

Figura 29 - Espectrofotômetros de UV-Vis para o processo de adsorção dos corantes alaranjado de metila (a) e azul de metileno (b), utilizando como adsorvente a amostra HEu20-isoftalato..... 76

Figura 30 - Espectrofotômetros de UV-Vis para o processo de adsorção dos corantes alaranjado de metila (a) e azul de metileno (b), utilizando como adsorvente a amostra HEu20..... 77

Figura 31 - Espectrofotômetros de UV-Vis para o processo de adsorção do corante alaranjado de metila, utilizando como adsorvente a amostra HEu20 com variação de massa..... 79

Figura 32 - Gráfico ilustrativo do número de trabalhos publicados que contêm a palavra "*Metal-Organic Framework*" como assunto, quando a pesquisa é realizada no portal de periódicos da CAPES..... 84

Figura 33 - Estruturas 1D, 2D e 3D de MOF's obtidos a partir da união de íons Ag^{+} e o ligante orgânico 1,3-tiazolidina-2-tiona..... 85

Figura 34 - Esquema típico das etapas de uma extração por MSPD..... 89

Figura 35 - Imagem dos cristais da amostra LaTbDPA visualizados em microscópio óptico com ampliação de 40x..... 99

Figura 36 - Difratogramas de raios-x de pó dos MOF's sintetizados..... 101

Figura 37 - Visão ao longo do eixo c da estrutura estendida dos compostos $_{\infty}[(La_{0,9}Ln_{0,1})_2(DPA)_3(H_2O)_3]$ (Ln = Sm, Nd, Ho, Gd, Tb, Lu e Yb), mostrando os canais..... 102

Figura 38 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre e da amostra LaSmDPA. Em destaque a atribuição das bandas

às ligações dos compostos..... 104

Figura 39 - Curva TGA e DTG da amostra LaSmDPA em atmosfera de N_2... 105

Figura 40 - Espectro de excitação da amostra LaTbDPA no estado sólido e em temperatura ambiente, com emissão fixada em 545 nm..... 106

Figura 41 - Espectro de excitação da amostra LaSmDPA no estado sólido e em temperatura ambiente, com emissão fixada em 641 nm..... 107

Figura 42 - Espectro de emissão do LaTbDPA no estado sólido e em temperatura ambiente, com excitação fixada em 300 nm..... 108

Figura 43 - Espectro de emissão do LaSmDPA no estado sólido e em temperatura ambiente, com excitação fixada em 403 nm..... 109

Figura 44 - Cromatograma obtido a partir da mistura padrão (1,0 mg L^{-1}) nas condições estabelecidas. Identificação dos pesticidas: 1. Clofentezina; 2. Atrazina; 3. Pirimicarbe; 4. Procimidona; 5. Flumetralina; 6. Bromuconazol; 7. Bifentrina e 8. Fenbuconazol.. 111

Figura 45 - Gráfico dos percentuais de recuperação dos pesticidas para as extrações do planejamento experimental. Em destaque: tabela com os valores dos percentuais de recuperação para cada pesticida em cada experimento..... 114

Figura 46 - Cromatograma obtido a partir do extrato da amostra de pimentão comercializada em Aracaju-SE..... 121

Figura 47 - Curva de calibração obtida a partir das absorbâncias máximas das soluções do corante azul de metileno em diferentes concentrações..... 142

Figura 48 - Curva de calibração obtida a partir das absorbâncias máximas das soluções do corante alaranjado de metila em diferentes concentrações..... 142

Figura 49 - Perfil deconvoluído das bandas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ da amostra HEu10..... 143

Figura 50 - Perfil deconvoluído das bandas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ da amostra HEu20..... 143

Figura 51 - Perfil deconvoluído das bandas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ da amostra HEu10-isoftalato..... 144

Figura 52 - Perfil deconvoluído das bandas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ da amostra HEu20-isoftalato..... 144

Figura 53 - Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras: a) LaYbDPA; b) LaGdDPA; c) LaLuDPA; d) LaTbDPA; e) LaHoDPA; f) LaNdDPA..... 145

Figura 54 - Curva TGA e DTA das amostras em atmosfera de N_2: a) LaYbDPA; b) LaGdDPA; c) LaLuDPA; d) LaTbDPA; e) LaHoDPA; f) LaNdDPA..... 148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fendas utilizadas e comprimento de onda monitorado nas medidas de luminescência das amostras..... 45

Tabela 2 - Número de subníveis observados a partir da deconvolução dos espectros de emissão em comparação com o número máximo de subníveis esperados para a classe de simetria ortorrômbica.. 68

Tabela 3 - Valores experimentais dos parâmetros de intensidade Ω2 e Ω4, taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) das amostras..... 68

Tabela 4 - Tempos de vida do estado emissor dos íons Eu^{3+}, calculados por decaimento exponencial de segunda ordem..... 72

Tabela 5 - Dados de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção para o processo de adsorção do corante alaranjado de metila utilizando como adsorvente as amostras HEu10 e HEu20..... 79

Tabela 6 - Dados comparativos para o processo de adsorção do corante alaranjado de metila utilizando adsorventes do tipo HDL, realizados à temperatura ambiente e com pH em torno de 7,00.. 80

Tabela 7 - Classificação dos pesticidas selecionados para estudo..... 92

Tabela 8 - Programação de temperatura do forno da coluna cromatográfica 98

Tabela 9 - Dados Cristalográficos e Parâmetros do Refinamento Estrutural para os MOF $_{\infty}[(La_{0,9}Ln_{0,1})_2(DPA)_3(H_2O)_3]$..... 100

Tabela 10 - Número de onda das bandas vibracionais do ligante livre e dos materiais sintetizados..... 104

Tabela 11 - Tempos de retenção, íon de quantificação e íons qualificadores de cada composto..... 110

Tabela 12 - Parâmetros estudados no planejamento fatorial..... 112

Tabela 13 - Combinação dos parâmetros estudados no planejamento experimental..... 112

Tabela 14 - Equações por regressão linear, coeficientes de determinação (R^2), faixa linear de trabalho obtido para as análises dos pesticidas..... 116

Tabela 15 - Limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) obtidos com o método desenvolvido por MSPD e GC-MS e Limites Máximos de Resíduos (LMR's) para produtos agrícolas.. 117

Tabela 16 - Coeficientes de variação obtidos no estudo da precisão intradia e interdias do método desenvolvido..... 118

Tabela 17 - Recuperações relativas e RSD (%) em diferentes níveis de fortificação..... 120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
A_{nrad}	Taxa de decaimento não radiativo
ANVISA	Agência nacional de vigilância sanitária
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativo
C18	Octadecilsilano
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CV	Coeficiente de variação
DL_{50}	Dose letal para matar 50% de uma população em teste
DRX	Difração de raios-X
DTG	Termogravimetria diferencial
EFS	Extração em fase sólida
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourrier
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
H_2DPA	Ácido piridina-2,6-dicarboxílico (ácido dipicolínico)
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HLTR	Hidróxido lamelar de terras-raras
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IFS	Instituto Federal de Sergipe
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
IV	Infravermelho
LMR	Limite máximo de resíduos

Ln^{3+}	Íon lantanídeo trivalente
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	Metal-organic framework
MSPD	Dispersão de matriz em fase sólida
OMS	Organização mundial de saúde
PARA	Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos
RSD	Desvio-padrão relativo
SCAN	Modo de varredura do cromatógrafo gasoso
SIM	Monitoramento de íons selecionados
SINDIVEG	Sindicato Nacional da indústria de produtos para defesa vegetal
SNVS	Sistema nacional de vigilância sanitária
TGA	Análise termogravimétrica
$T_{Retenção}$	Tempo de retenção cromatográfico
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFS	Universidade Federal de Sergipe
UnB	Universidade de Brasília
UV-Vis	Espectroscopia molecular na região do ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO.....**	**24**
2	**MATERIAIS INORGÂNICOS CATIÔNICOS: HIDRÓXIDOS FRAMEWORKS.....**	**26**
2.1	HIDRÓXIDOS LAMELARES E AS TERRAS-RARAS.....	29
2.1.1	Hidróxidos Lamelares e Tridimensionais de Terras-raras.....	32
2.2	HIDRÓXIDOS LAMELARES E A ADSORÇÃO DE CORANTES..	34
2.2.1	Adsorção de corantes.....	36
3	**OBJETIVOS DO ESTUDO COM OS HIDRÓXIDOS FRAMEWORKS.....**	**39**
3.1	OBJETIVO GERAL.....	39
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
4	**PARTE EXPERIMENTAL DO ESTUDO COM OS HIDRÓXIDOS FRAMEWORKS.....**	**40**
4.1	REAGENTES E SOLVENTES.....	40
4.2	SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS TRIDIMENSIONAIS DE TERRAS-RARAS.....	40
4.3	PREPARAÇÃO DO ISOFTALATO DE SÓDIO.....	40
4.4	PROCEDIMENTO DE TROCA ANIÔNICA.....	41
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	41
4.5.1	Difratometria de raios-X de pó (DRX).....	41
4.5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
4.5.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	42
4.5.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	42
4.5.5	Espectroscopia de luminescência.....	43
4.5.6	Cálculo dos Parâmetros de Intensidade da Luminescência.....	43

4.5.7 Análise termogravimétrica (TGA)..... 46

4.6 TESTE DE ADSORÇÃO DOS CORANTES..... 46

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO ESTUDO COM OS HIDRÓXIDOS FRAMEWORKS..... 48

5.1 ESTRUTURA E MORFOLOGIA: DRX DE PÓ E MEV DAS AMOSTRAS..... 48

5.2 PROPRIEDADES LUMINESCENTES..... 53

5.3 DA OBTENÇÃO DO ISOFTALATO DE SÓDIO E DA TROCA ANIÔNICA..... 59

5.4 DOS TESTES DE ADSORÇÃO..... 73

6 CONCLUSÕES PARCIAIS DO ESTUDO COM OS HIDRÓXIDOS FRAMEWORKS..... 82

7 METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: APLICAÇÃO EM PROCEDIMENTO DE DISPERSÃO DE MATRIZ EM FASE SÓLIDA (MSPD)..... 84

7.1 DISPERSÃO DE MATRIZ EM FASE SÓLIDA..... 88

7.2 MATRIZ E PESTICIDAS EM ESTUDO..... 90

8 OBJETIVOS DO ESTUDO COM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS..... 94

8.1 OBJETIVO GERAL..... 94

8.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... 94

9 PARTE EXPERIMENTAL DO ESTUDO COM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS..... 95

9.1 REAGENTES E SOLVENTES..... 95

9.2 SÍNTESE DOS METAL-ORGANIC FRAMEWORKS..... 95

9.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS..... 96

9.3.1 Difração de raios-X de monocristal..... 96

9.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)..... 96

9.3.3 Espectroscopia de infravermelho (IV)..... 96
9.3.4 Espectroscopia de luminescência..... 96
9.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO..... 97
9.5 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO POR MSPD..... 97
9.6 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS..... 98
10 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO ESTUDO COM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS..... 99
10.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL..... 99
10.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO..... 103
10.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA..... 105
10.4 DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO POR MSPD UTILIZANDO O COMPOSTO LASMDPA..... 109
10.4.1 Do estudo da razão m/z dos pesticidas e seus tempos de retenção..... 109
10.4.2 Da otimização do método de extração..... 111
10.4.3 Da validação..... 115
10.4.3.1 Curvas analíticas (linearidade) e faixas de trabalho..... 115
10.4.3.2 Limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ)..... 116
10.4.3.3 Precisão do método..... 117
10.4.3.4 Exatidão do método..... 119
10.4.4 Da aplicação do método em amostras de pimentão comercializadas em Aracaju-SE..... 121
11 CONCLUSÕES PARCIAIS DO ESTUDO COM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS..... 122

12 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS..... 124

REFERÊNCIAS..... 126

APÊNDICE A - DADOS COMPLEMENTARES DO ESTUDO COM HIDROXIDOS FRAMEWORKS..... 142

APÊNDICE B - DADOS COMPLEMENTARES DO ESTUDO COM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS..... 145

1 INTRODUÇÃO

A química dos lantanídeos tem sido muito estudada nas últimas quatro décadas. Conhecidos como terras-raras, esses elementos apresentam propriedades químicas semelhantes, devido à sua configuração eletrônica. De maneira geral, os íons Ln^{3+} possuem elétrons de valência em orbitais 4f confinados no núcleo do xenônio. Nos compostos de coordenação, as interações entre esses íons e os ligantes são consideradas puramente eletrostáticas, uma vez que os orbitais 4f são blindados pelos orbitais 5s e 5p e normalmente não estão envolvidos na formação da ligação.

Os íons Ln^{3+} e seus compostos de coordenação desempenham um papel crucial em vários campos, tais como: engenharia de materiais, biologia e medicina. Alguns de seus compostos são utilizados em imagens de ressonância magnética e óptica, materiais ópticos emissivos, iluminação e *displays* de estado sólido, filmes de conversão de luz, *tags* anti-falsificação, entre outros. Essas aplicações são possíveis graças aos elétrons 4f, às propriedades luminescentes e ao variado número de coordenação, que possibilita a obtenção de compostos com estruturas diversificadas (sejam entidades de coordenação, polímeros de coordenação, redes de coordenação, MOF, entre outros).

Nesse contexto, esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar as estruturas e as propriedades de compostos de coordenação conhecidos como hidróxidos frameworks e metal-organic frameworks, obtidos com dois íons lantanídeos diferentes (composto bimetálico), bem como utilizá-los na busca por soluções de problemas ambientais. O texto está estruturado em dois capítulos, nos quais são abordados o estado da arte, a parte experimental, os resultados e discussões e as conclusões parciais, para cada um dos materiais em estudo.

No capítulo 1 hidróxidos frameworks foram sintetizados a partir de procedimento previamente publicado. A utilização de íons európio juntamente com íons itérbio permitiu a obtenção de estruturas bimetálicas tridimensionais e lamelares, cujas propriedade luminescentes e de adsorção foram avaliadas. Os compostos foram aplicados em testes de adsorção de corantes azul de metileno e

alaranjado de metila, sendo o material lamelar apontado como promissor para remoção desses compostos em águas residuais da indústria têxtil.

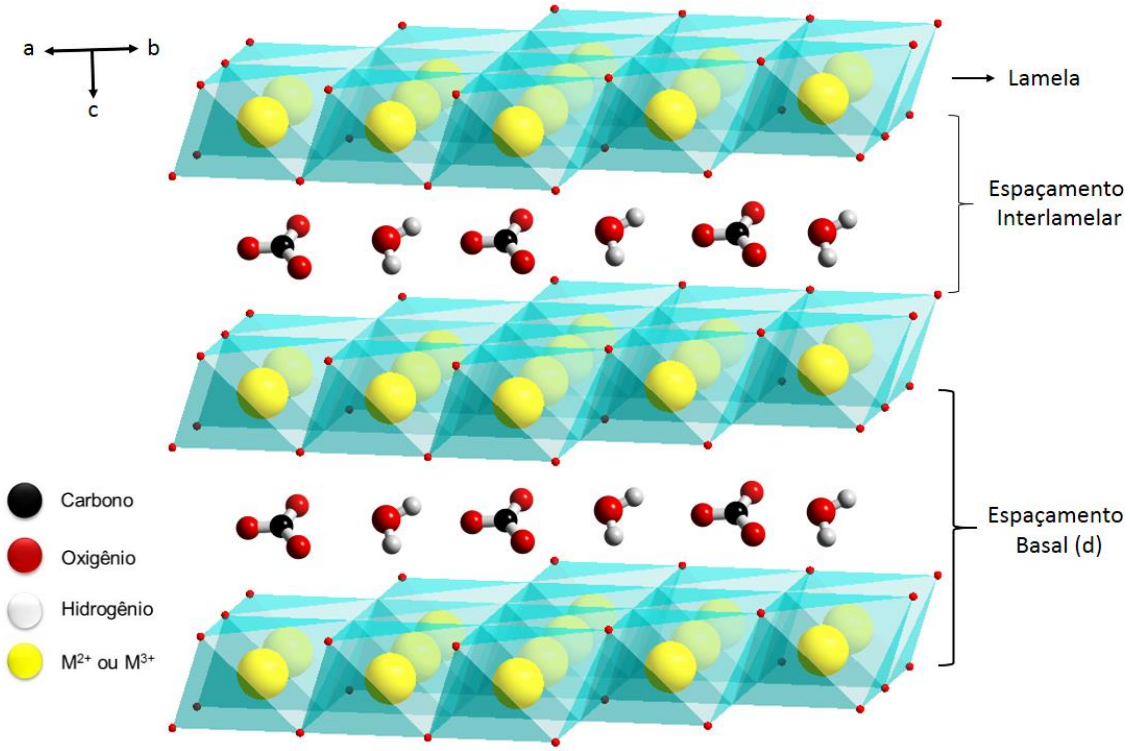
No capítulo 2 uma série de metal-organic frameworks a base de lantânio e ácido dipicolínico foram obtidos com a inclusão de outros lantanídeos em sua rede (Sm, Gd, Yb, Lu, Tb, Nd e Ho). Todos os compostos sintetizados apresentaram a mesma estrutura cristalográfica, semelhante àquela publicada para o composto de lantânio puro. As propriedades luminescentes das amostras bimetálicas La-Sm e La-Tb foram investigadas. O composto LaSmDPA foi utilizado como sorvente para dispersão de matriz em fase sólida, no desenvolvimento de um método analítico capaz de extrair pesticidas presentes em amostras de pimentão. As análises dos extratos obtidos foram realizadas através da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Por fim, são realizadas as considerações finais e são apresentadas as perspectivas para continuidade de pesquisas com base os resultados discutidos nessa tese.

2 MATERIAIS INORGÂNICOS CATIÔNICOS: HIDRÓXIDOS FRAMEWORKS

O *design* e a busca por compostos supramoleculares inorgânicos, com novas estruturas e propriedades, têm atraído muito a atenção dos pesquisadores. Isso porque eles oferecem oportunidades significativas de combinar características científicas e tecnológicas de diferentes partes estruturais dentro de um único composto (LI, X. G. *et al.*, 2013). Um exemplo desse tipo de material são os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), Figura 1, os quais são capazes de intercalar em suas lamelas moléculas orgânicas ou inorgânicas, possibilitando uma grande variedade de aplicações (GOH; LIM; DONG, Z., 2008).

Figura 1 - Representação Esquemática da Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares.

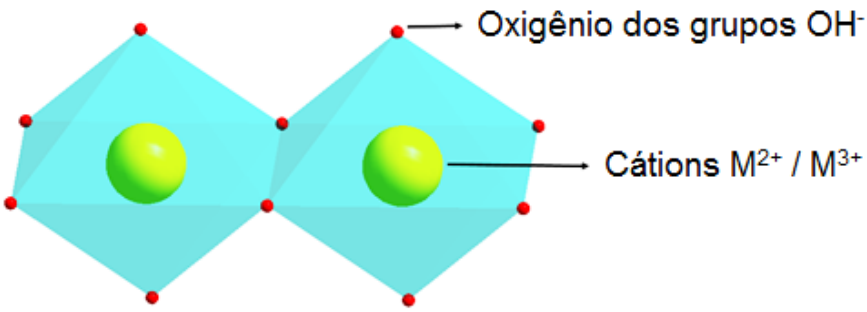


Fonte: o autor (2023)

Do ponto de vista composicional e estrutural, os HDL pertencem a uma grande família de argilas aniônicas bidimensionais, chamadas de hidrotalcitas, as quais podem ser representadas pela fórmula geral $\left[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2\right]^{x+}\left(A_{x/n}\right)^{n-}.\ mH_2O$, onde

M^{2+} e M^{3+} representam cátions metálicos, o valor de **x** corresponde a razão molar $M^{2+}/(M^{2+}+M^{3+})$ e **A** representa o ânion intercalado nas lamelas (THEISS *et al.*, 2014). Tais lamelas são do tipo brucita ($Mg(OH)_2$) e são carregadas positivamente devido à substituição isomórfica de uma parcela de cátions divalentes por cátions trivalentes, os quais estão coordenados octaedricamente por grupos hidroxila (FAN, G. *et al.*, 2014) (Figura 2).

Figura 2 - Arranjo octaédrico dos íons metálicos coordenados aos grupos hidroxila.



Fonte: o autor (2023)

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam uma grande flexibilidade composicional, originada a partir das várias combinações de cátions metálicos, com razões molares diferentes, na constituição de suas lamelas (FAN, G. *et al.*, 2014). Além disso, eles apresentam fracas ligações interlamelares, o que lhes proporciona uma excelente habilidade para capturar uma série de ânions orgânicos e inorgânicos (GOH; LIM; DONG, Z., 2008). Essas características têm possibilitado a modulação das propriedades físico-químicas de seus compósitos, os quais têm sido aplicados em áreas estratégicas, tais como: catálise (GILEA *et al.*, 2022; RAZZAQ *et al.*, 2020; STAMATE; PAVEL; ZAVOIANU, 2020), adsorção (ESMAILI; SAMIEY; CHENG, C. H., 2022; HUO *et al.*, 2022; ZHOU, Haodong *et al.*, 2023), liberação controlada de fármacos (JADAM; JUBRI; SARIJO, 2023; RANJBAR; NAMAZI; POORESMAEIL, 2022), aplicações biomédicas (ROJAS *et al.*, 2022), dentre outras.

Os métodos de síntese para obtenção de hidróxidos duplos lamelares, bem como as técnicas de caracterização mais utilizadas, foram revisadas recentemente

por Kameliya e colaboradores (KAMELIYA *et al.*, 2023). Nesse trabalho, aplicações gerais dos HDL também foram apresentadas, dentre elas a catálise. Xu e colaboradores (XU, M.; WEI, M., 2018) também elaboraram uma revisão que abordou avanços na síntese, estrutura e aplicação de catalisadores a base de hidróxidos duplos lamelares. De acordo com essa publicação, além de atuarem como catalisadores, os HDL servem também como suporte ou precursores de catalisadores, cujas propriedades podem ser adaptadas para fins específicos, a partir do *design* estrutural. Esse design foi abordado por Yang e colaboradores (YANG, Z. *et al.*, 2020) em uma revisão abrangente sobre o desenvolvimento e o progresso na síntese de HDL puros e de catalisadores baseados em HDL modificados, aplicados em processos oxidativos avançados de poluentes em água.

No que se refere às pesquisas sobre a aplicação dos HDL em adsorção, Gao e colaboradores (GAO, Jianyang *et al.*, 2022) utilizaram hidróxido duplo lamelar, suportado em vermiculita, para resolver problemas relacionados à presença de antibióticos ciprofloxacino e tetraciclina em águas de esgoto. O uso da vermiculita aumentou significativamente a área superficial do material e seu volume de poro, fazendo do compósito um material promissor para resolver a presença antibiótica em efluentes. Já Zhou e colaboradores (ZHOU, Haodong *et al.*, 2023) relataram o uso de hidróxido duplo lamelar Li-Al para a adsorção de Li^+ presente em salmouras velhas, em virtude de sua ampla perspectiva industrial. Os autores afirmaram que o uso prolongado desse adsorvente promove uma instabilidade estrutural, porém ela pode ser corrigida com a aplicação de um método hidrotérmico baseado em uma alta concentração de cloreto de lítio, regenerando a estrutura e a capacidade da adsorção. Em se tratando de metais pesados, em 2022 foi publicada uma revisão de 474 trabalhos (FENG, X. *et al.*, 2022) com foco no método de síntese, modificação estrutural e obtenção de compósitos de hidróxidos lamelares. Além disso, este trabalho abordou também os parâmetros que influenciam no processo de adsorção e os mecanismos de interação entre os compósitos e os metais pesados.

Já na área biomédica Rojas e colaboradores (ROJAS *et al.*, 2022) publicaram em 2022 uma revisão sobre a aplicação de hidróxidos duplos lamelares em implantes biomédicos. Segundo os autores, a incorporação de HDL nesses implantes é cada vez mais estudada devido à sua morfologia 2D, biocompatibilidade, capacidade de armazenamento e liberação de drogas, bem como sua capacidade

de adesão, proliferação e diferenciação celular. O potencial desses materiais como um componente de implantes biomédicos é grande, mas ainda são necessárias pesquisas sistemáticas, especialmente sobre sua interação com células e tecidos, para transformar esse potencial em aplicações reais (ROJAS *et al.*, 2022).

Apesar da grande aplicabilidade dos HDL, tais materiais representam uma única classe de compostos cuja carga catiônica está localizada no componente inorgânico. Isto sugere que não há uma grande variedade de materiais inorgânicos estruturados com características catiônicas, capazes de realizar troca aniônica (LIN, J. *et al.*, 2012). Do mesmo modo, é importante ressaltar que materiais que apresentam essas propriedades são extremamente importantes, pois são estáveis sob condições ambiente e possibilitam o desenvolvimento de compósitos, a modulação das suas propriedades físico-químicas e o estudo de novas aplicações.

2.1 HIDRÓXIDOS LAMELARES E AS TERRAS-RARAS

Quando buscamos na literatura trabalhos que relatam o uso de terras-raras para a síntese de hidróxidos lamelares ou obtenção de compósitos, podemos encontrar basicamente três direcionamentos: i) a incorporação de íons Ln^{3+} e seus compostos no espaço interlamelar (MA, J.; YAN, B., 2018; SARAKHA; FORANO; BOUTINAUD, 2009); ii) a dopagem das lamelas dos HDL com íons terras-raras (CHEN, Yufeng; LI, T.; *et al.*, 2022; CHEN, Yufeng; QIU; *et al.*, 2022; DENG, F. *et al.*, 2019); iii) a obtenção de hidróxidos lamelares e tridimensionais nos quais as terras-raras são os únicos metais que constituem o componente inorgânico (que serão tratados no tópico 1.1.1).

No trabalho publicado por Sarakha e colaboradores (SARAKHA; FORANO; BOUTINAUD, 2009) os autores mostraram a intercalação de complexos aniônicos de európio no espaço interlamelar de um HDL Zn-Al. A intercalação foi confirmada por difração de raios-X (DRX) e os íons Eu^{3+} foram usados como sonda estrutural, através das medidas de luminescência. A partir dos espectros obtidos experimentalmente, foram extraídas informações estruturais com base na posição e número de bandas relativas à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, relacionadas ao número de sítios de coordenação de baixa simetria em torno do íon terra-rara. Também foram

calculados parâmetros de intensidade, tal como o Ω_2, com base nas áreas das bandas espectrais. Esse parâmetro reflete o grau de polarizabilidade do ambiente químico no qual o lantanídeo está inserido (SARAKHA; FORANO; BOUTINAUD, 2009). Em 2018, Ma e Yan (MA, J.; YAN, B., 2018) obtiveram novos compósitos ao incluir polímeros de coordenação com íons lantanídeos em hidróxido duplo lamelar Mg-Al a partir de procedimento de troca iônica. Ao controlar a composição desses materiais com diferentes cátions Ln^{3+}, a luminescência pôde ser ajustada, permitindo obter uma amostra capaz de emitir luz branca (MA, J.; YAN, B., 2018).

Em se tratando da dopagem das lamelas dos HDL com íons terras-raras, especialmente com Eu^{3+} e Tb^{3+}, as pesquisas tem mostrado um caminho promissor para obter materiais com propriedades ópticas, devido à emissão de luz vermelha e verde, respectivamente, por estes íons (CHEN, Yufeng; LI, T.; *et al.*, 2022; CHEN, Yufeng; QIU; *et al.*, 2022; DENG, F. *et al.*, 2019). Contudo, existem algumas limitações nesse tipo de trabalho, uma vez que as terras-raras presentes nas lamelas apresentam baixa luminescência, devido à coordenação direta de moléculas de água e dos próprios grupos hidroxilas (LIU, L. *et al.*, 2014). Além disso, os cátions de terras-raras são geralmente grandes para serem hospedados em camadas octaédricas do tipo brucita, o que leva a grandes distorções estruturais (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2011).

Em 2019, Deng e colaboradores (DENG, F. *et al.*, 2019) obtiveram um hidróxido duplo lamelar Mg-Al dopado com íons Tb^{3+} e funcionalizado com polímeros hiper ramificados. De acordo com os autores, o objetivo desse trabalho foi melhorar a dispersibilidade desse material em água e introduzir novos grupos funcionais a partir de modificações pós-síntese, algo requerido para aplicações biomédicas como sensores biológicos e obtenção de imagens. Já os trabalhos de Chen e colaboradores (CHEN, Yufeng; LI, T.; *et al.*, 2022; CHEN, Yufeng; QIU; *et al.*, 2022) publicados em 2022 reportaram a aplicação de HDL Zn-Al e Mg-Al, ambos dopados com íons Eu^{3+}, para a intercalação e liberação de ibuprofeno e 5-fluorouracil, este geralmente utilizado como fármaco para tratamento de câncer, e aquele como anti-inflamatório. Em ambos os casos, a intercalação do fármaco reduziu a intensidade da luminescência. No entanto, após a liberação, a luminescência do hidróxido dopado foi recuperada. Segundo os autores, essa alteração da luminescência possibilita o desenvolvimento de uma técnica capaz de marcar a entrega e liberação

dos fármacos nos tratamentos onde forem utilizados (CHEN, Yufeng; LI, T.; *et al.*, 2022; CHEN, Yufeng; QIU; *et al.*, 2022).

Alguns trabalhos também têm mostrado que é possível incluir no espaço interlamelar moléculas orgânicas capazes de atuar como sensibilizadores das terras-raras (MORAIS *et al.*, 2019; YU, J. *et al.*, 2022; ZHOU, Z. *et al.*, 2019). Esse procedimento minimiza a dificuldade de observar a emissão desses metais na região visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético, pois as moléculas orgânicas podem atuar como “antenas”, absorvendo energia ultravioleta e transferindo esta energia para os íons terras-raras (LIU, L. *et al.*, 2014). Ressalta-se que observar a luminescência a partir da excitação direta dos elétrons f desses metais não é um procedimento eficiente, já que as transições f-f são proibidas pelas regras de seleção de Laporte (SANCHEZ *et al.*, 2005).

Em 2014, Gao e colaboradores (GAO, X. *et al.*, 2014) reportaram a intercalação de tereftalato em um HDL Zn-Al dopado com íons Eu^{3+}. Este material apresentou um aumento na intensidade da luminescência deste íon terra-rara, sugerindo que existe uma eficiente transferência de energia do estado excitado do tereftalato intercalado para os ânions Eu^{3+} das lamelas. Ao mesmo tempo, mostraram que a concentração ótima para dopagem foi de 2,5 % e o tempo de vida da emissão de todas as amostras foram em torno de 0,3 ms. Em trabalho publicado por Morais e colaboradores (MORAIS *et al.*, 2019), ligantes carboxilatos e β-dicetonas foram intercaladas em HDL dopado com íons Eu^{3+}. Investigações espectroscópicas detalhadas desses materiais demonstram eficiências quânticas entre 15 e 17%, atribuída à redução de simetria gerada pelos ligantes orgânicos nas proximidades do lantanídeo.

Nesse panorama, pode-se perceber que a incorporação de complexos, ou mesmo de sensibilizadores orgânicos, em materiais inorgânicos, tais como os materiais lamelares é um método promissor para o desenvolvimento de compostos luminescentes (LIU, L. *et al.*, 2014). Em seguida, faremos uma abordagem um pouco mais abrangente a respeito das estruturas, composição e das propriedades dos hidróxidos lamelares e tridimensionais de terras-raras puros.

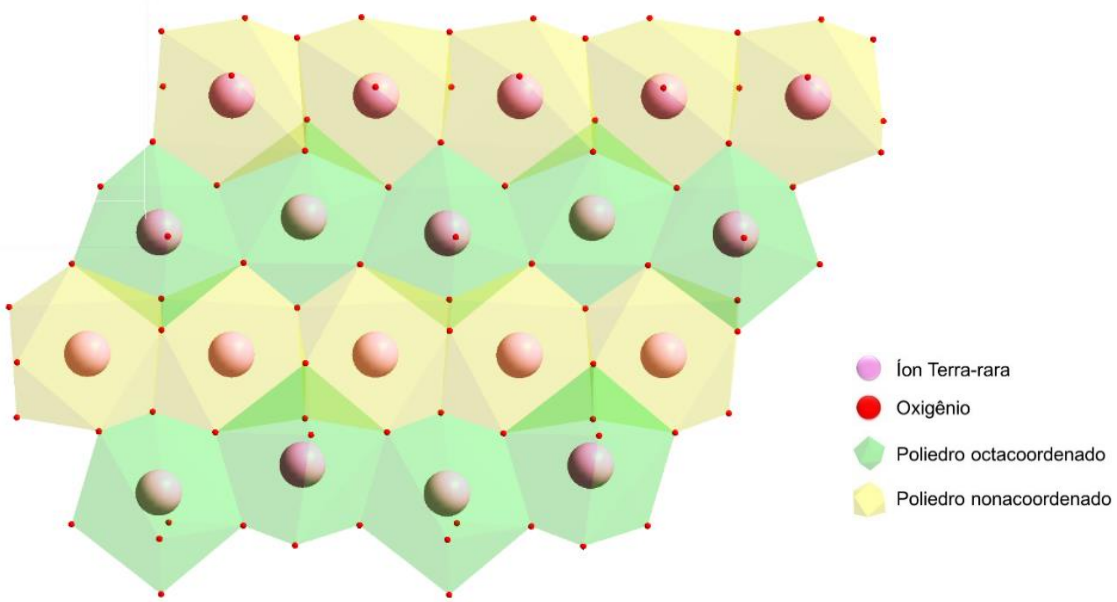
2.1.1 Hidróxidos lamelares e tridimensionais de terras-raras

Os hidróxidos lamelares cujos íons lantanídeos são os únicos metais que constituem as suas lamelas, passaram a representar uma nova classe de compostos inorgânicos a partir do trabalho de Gándara e colaboradores (GÁNDARA *et al.*, 2006). Nesse trabalho, as lamelas positivas são formadas somente por íons hidroxi-cátions trivalentes de terras-raras que surgem devido ao alto e variado número de coordenação desses metais. Em suas estruturas existem uma grande quantidade de centros metálicos ativos com capacidade de variar seu número de coordenação em processos catalíticos. Tais compostos ficaram conhecidos como Hidróxidos Lamelares de Terras-raras (HLTR) e possuíam fórmula geral $[R_4(OH)_{10}(H_2O)_4A]$, onde **R** corresponde aos íons terras-raras e **A** corresponde aos ânions orgânicos intercalados.

Depois da publicação desse trabalho, muitos esforços foram dedicados para desenvolver esta nova classe de materiais, unindo as propriedades das terras-raras, fundamentais na indústria moderna, com a flexibilidade dos compostos lamelares, capazes de sofrer intercalação aniônica e formar compósitos (GENG *et al.*, 2008; GENG; MA, R.; SASAKI, 2010; LIANG, J. *et al.*, 2013; LIANG, J.; MA, R.; SASAKI, 2014; MCINTYRE; JACKSON; FOGG, 2008). Em 2008, o grupo de pesquisa de Andrew M. Fogg reportou a síntese e caracterização de uma nova série de hidróxidos de terras-raras com haletos intercalados (POUDRET *et al.*, 2008), com fórmula geral $[Ln_2(OH)_5X.1{,}5H_2O]$, onde **Ln** = Y, Dy, Er e Yb e **X** = Cl e Br.

Em ambas as publicações citadas anteriormente, os íons terras-raras apresentaram-se octa ou nonacoordenados. A Figura 3 exemplifica a forma como estes íons se organizam nas lamelas com cargas positivas. Embora seja possível a coexistência de dois poliedros de coordenação diferentes nas lamelas dos HLTR, o tamanho dos íons terras-raras pode ser uma limitação para a obtenção de determinadas composições desses materiais.

Figura 3 - Representação da organização dos íons terras-raras octa e nonacoordenados nas lamelas dos HLTR.



Fonte: o autor (2023)

Alguns trabalhos reportaram que a utilização de cátions maiores levaram a distorções na estrutura das lamelas, com diminuição da sua cristalinidade (MCINTYRE; JACKSON; FOGG, 2008), ou dificultaram a obtenção de fases puras (MCINTYRE; PRIOR; FOGG, 2010). Para resolver ou minimizar esses problemas, Lee *et. al.* fizeram ajustes nas condições de síntese, tais como pH do meio reacional (LEE; BYEON, S.-H., 2009a) e uso de solventes não aquosos (LEE; BYEON, S.-H., 2009b).

No que se refere às propriedades luminescentes dos HLTR obtidos com íons Eu^{3+} e Tb^{3+}, esses materiais apresentam um *quenching* da emissão devido às vibrações dos grupos OH^- e das moléculas de água coordenadas (GENG; MA, R.; SASAKI, 2010). Por conta disso, os grupos de pesquisas atuais têm se esforçado para obter hidróxidos lamelares de terras-raras com alta luminescência. Em 2014, Liu e colaboradores (LIU, L. *et al.*, 2014) publicaram um trabalho referente a indução sinérgica da luminescência dos íons Tb^{3+} a partir do uso de íons Gd^{3+} e sensibilizadores orgânicos. Este é o primeiro estudo a investigar o efeito sinérgico dos íons Gd^{3+} e os sensibilizadores, capazes de aumentar significativamente a luminescência de HLTR de térbio em filmes compósitos luminescentes.

Nesse ponto fica evidente que os hidróxidos lamelares têm sido bastante estudados, embora existam grandes desafios na obtenção desses materiais exclusivamente com íons terras-raras e no controle de suas propriedades ópticas. Além disso, destacamos a importância dos materiais inorgânicos catiônicos para a obtenção de compósitos aplicados em setores estratégicos da indústria e da ciência. Logo, é extremamente desafiador obter novas estruturas com estas características (carga positiva no componente inorgânico, capacidade de troca aniônica e propriedades luminescentes).

Tendo como base a publicação de Goulding e colaboradores (GOULDING *et al.*, 2010), a qual relatou pela primeira vez a obtenção de uma rede tridimensional (3D) de hidróxido inorgânico catiônico, capaz de sofrer troca aniônica, o intuito desse trabalho foi investigar o comportamento dessas estruturas 3D frente a dopagem com íons terras-raras Tm^{3+}, Tb^{3+} e Eu^{3+}, cujas propriedades luminescentes são muito estudadas, inclusive por pesquisadores da Universidade Federal de Pernambuco. Além disso, as amostras obtidas a partir da dopagem com íons Eu^{3+} foram aplicadas como adsorventes para a remoção de corantes azul de metileno e alaranjado de metila. O composto original tem fórmula $Yb_3O(OH)_6Cl.2H_2O$, apresenta boa estabilidade térmica e, segundo os autores, também pode ser obtido a partir de terras-raras menores, como o lutécio. Já o uso de íons terras-raras maiores, tais como érbio e túlio, levariam a formação de estruturas lamelares.

2.2 HIDRÓXIDOS LAMELARES E A ADSORÇÃO DE CORANTES

Considerando o processo de adsorção, vários trabalhos relatam o uso de uma grande variedade de adsorventes para o alaranjado de metila (IWUOZOR *et al.*, 2021) e para o azul de metileno (RAFATULLAH *et al.*, 2010), dentre eles os hidróxidos duplos lamelares (DAUD *et al.*, 2019; MITTAL, 2021), sugerindo a importância dessa técnica para a remoção dos corantes de águas residuais. Apesar disso, poucos são os trabalhos que envolvem a aplicação de hidróxidos lamelares de terras raras, e não foi encontrada nenhuma publicação a respeito da aplicação de hidróxidos tridimensionais em processos de adsorção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila.

De acordo com as pesquisas, o primeiro trabalho utilizando HDL como adsorvente para o processo de captura do alaranjando de metila foi apresentado em 2011. Neste trabalho, Ai e colaboradores (AI; ZHANG, Chunying; MENG, L., 2011) sintetizaram, caracterizaram e aplicaram um hidróxido duplo lamelar Mg-Al, avaliando o efeito do pH, do tempo de contato e da concentração inicial do adsorbato. Os resultados obtidos mostraram que o processo de adsorção é rápido, porém dependente do pH do meio. A máxima capacidade de adsorção reportada foi de 0,453 mol Kg^{-1}, fazendo desse material um potencial adsorvente para a remoção de corantes aniônicos em meio aquoso. A partir deste, vários outros trabalhos foram realizados e podem ser encontrados na literatura (BHARALI; DEKA, 2017; HASSANI, EL *et al.*, 2017; LU, Y. *et al.*, 2016; ZAGHOUANE-BOUDIAF; BOUTAHALA; ARAB, 2012).

Em 2017, Bharali e Deka (BHARALI; DEKA, 2017) sintetizaram um HDL a base de Cu-Mg-Al, com diferentes razões molares de Cu:Mg, e estudaram a adsorção preferencial entre corantes aniônicos e catiônicos, dentre eles o alaranjado de metila e o azul de metileno, respectivamente. A partir da preferência encontrada, averiguaram a influência do tempo de contato, da dosagem do adsorvente, da concentração inicial do corante e do pH da solução. Os resultados obtidos mostraram que o material sintetizado apresentou altas capacidades de adsorção para os corantes aniônicos, em comparação com aqueles catiônicos, devido a presença de carga positiva presente na superfície do hidróxido. Para que o HDL possa ser utilizado como adsorvente para o processo de remoção de corantes catiônicos, uma alternativa é intercalar surfactantes entre suas lamelas (BI *et al.*, 2011; HU, W. *et al.*, 2016; STARUKH; ROZOVIK; ORANSKA, 2016).

Considerando o uso de hidróxidos lamelares dopados com terras-raras para o processo de captura de corantes, apenas um trabalho foi encontrado. Em 2019, Mrózek e colaboradores (MRÓZEK *et al.*, 2019) obtiveram um material adsorvente formado por hidróxido duplo lamelar Mg-Al, dopado com íons La^{3+}, e nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$. O material foi utilizado no estudo de adsorção do corante laranja ácido 7, analisando os efeitos de concentração inicial do adsorbato e do pH do meio. Os resultados obtidos mostraram uma eficiência na remoção do corante de aproximadamente 90%, quando o processo acontece em pH 4,00. Além disso, os autores sugerem que o corante adsorvido está intercalado entre as lamelas por

mecanismo de troca iônica e/ou adsorvido na superfície da lamela. Trabalhos utilizando hidróxidos lamelares de terras-raras puros como adsorventes para a remoção de azul de metileno e alaranjado de metila não foram encontrados.

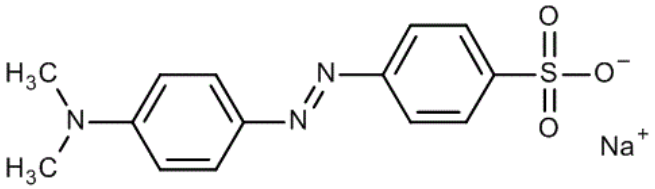
2.2.1 Adsorção de corantes

Dentre os vários poluentes ambientais, corantes se mostram mais problemáticos ao meio ambiente devido a sua maior toxicidade e não-biodegradabilidade, uma vez que apresentam anéis aromáticos estáveis. Estes podem ser aniônicos, catiônicos e não-iônicos e podem provocar uma série de problemas, tais como dermatite alérgica, irritação na pele, câncer e até mutação, a depender da concentração e do tempo de exposição (RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA *et al.*, 2022).

Alaranjado de metila (Figura 4) é um corante azo aniônico, cancerígeno, tumorigênico, mutagênico, e genotóxico (DOLTADE; YADAV; JADHAV, 2022), que apresenta estrutura complexa e, mesmo exposto ao calor, luz e substâncias químicas, não é facilmente biodegradado (LI, Quanwei *et al.*, 2022). É utilizado como agente de coloração de indústrias têxteis, gráficas, alimentícias, farmacêuticas, de papel e laboratórios de pesquisa (BHOSALE *et al.*, 2023). É considerado um ácido fraco e tem sido utilizado como indicador ácido-base (DOLTADE; YADAV; JADHAV, 2022; LI, Quanwei *et al.*, 2022).

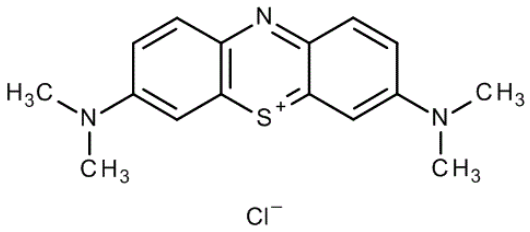
Azul de metileno (Figura 5) é um corante catiônico cuja solução é estável quando preparada à temperatura ambiente e, portanto, também é de difícil biodegradação. Ele tem sido utilizado em setores têxteis, de papel, químicos e farmacêuticos, além de ser usado em coloração biológica e na coloração de fibras de algodão, lã e cabelo. Apresenta alta toxicidade e, por isso, pode provocar náuseas, vômitos, problemas respiratórios, queimação nos olhos e diarreia nos seres humanos (NIPA *et al.*, 2023).

Figura 4 - Estrutura química do alaranjado de metila.



Fonte: o autor (2023)

Figura 5 - Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: o autor (2023)

Devido a sua estabilidade, alta solubilidade, cor brilhante e baixa biodegradabilidade, muitos trabalhos na literatura vêm apresentando meios de remover corantes orgânicos de águas residuais (VALLI NACHIYAR *et al.*, 2023). No entanto, a depender do método utilizado, os processos de remoção podem ser caros, necessitar de alto consumo de energia, apresentar baixa eficiência e gerar grandes quantidades de material residual (OLADOYE *et al.*, 2022; TITCHOU; AFANGA; *et al.*, 2020; TITCHOU; AKBOUR; *et al.*, 2020).

Nesse aspecto, a adsorção tem se destacado como uma técnica de remoção de corantes residuais para o tratamento de águas, devido à sua capacidade de capturar poluentes em até baixas concentrações, com o mínimo consumo de energia (RUDI *et al.*, 2020). É um método seguro, de simples operação, de baixo custo, alta eficácia, capaz de gerar um efluente sem cor, odor e resíduos, com a possibilidade de reutilização do sistema (HASSAN *et al.*, 2023; RUDI *et al.*, 2020). Durante o processo de adsorção, na superfície de um material sólido pode ser observado a deposição de átomos, moléculas ou íons presentes em uma fase líquida ou gasosa. A substância depositada é o adsorbato, enquanto o material sólido é o adsorvente (ABEGUNDE *et al.*, 2020). O desempenho do adsorvente depende das propriedades físicas e químicas da sua superfície, tais como alta área superficial, força mecânica,

estabilidade térmica e química, alta porosidade e pequeno diâmetro de poro (ABEGUNDE *et al.*, 2020).

No que se refere às interações entre adsorvente e adsorbato, elas podem ser físicas ou químicas, a depender da força intermolecular envolvida (RASHID; YAQUB, 2017). A adsorção química se dá através da formação de ligação química ou transferência de elétrons entre o material adsorvente e o adsorbato e, por isso, é um processo irreversível que requer altas energias. Por outro lado, a adsorção física ocorre através de interações fracas entre adsorvente e adsorbato, e é capaz de formar uma adsorção em multicamadas, fornecendo alta capacidade de adsorção. Nesse caso, o processo de adsorção é reversível e a capacidade de adsorção decresce com o aumento da temperatura (RUDI *et al.*, 2020).

3 OBJETIVOS DO ESTUDO COM OS HIDRÓXIDOS FRAMEWORKS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho foi estudar o comportamento estrutural de hidróxidos tridimensionais bimetálicos, bem como avaliar as suas propriedades luminescentes e adsorvente.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar de forma hidrotérmica os hidróxidos 3D bimetálicos Yb-Ln (Ln = Tm, Tb e Eu);
- ✓ Investigar o comportamento estrutural dos hidróxidos sintetizados, por difração de raios-x;
- ✓ Realizar procedimento de troca aniônica utilizando isoftalato de sódio;
- ✓ Estudar as propriedades luminescentes das amostras antes e depois do procedimento de troca aniônica;
- ✓ Aplicar as amostras em testes de adsorção de corantes alaranjado de metila e azul de metileno.

4 PARTE EXPERIMENTAL DO ESTUDO COM OS HIDRÓXIDOS FRAMEWORKS

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Cloretos de itérbio (III) e európio (III) hexahidratados (99 e 9%) e ácido isoftálico (99%) foram adquiridos da Aldrich (St. Louis, MO, EUA) e usados sem purificação adicional. Os corantes azul de metileno (P.A.) e alaranjado de metila (P.A.), cloreto de sódio (P.A.) e hidróxido de sódio (P.A.) foram adquiridos da Synth (São Paulo, Brasil). O etanol absoluto (P.A.) veio da Qhemis (São Paulo, Brasil).

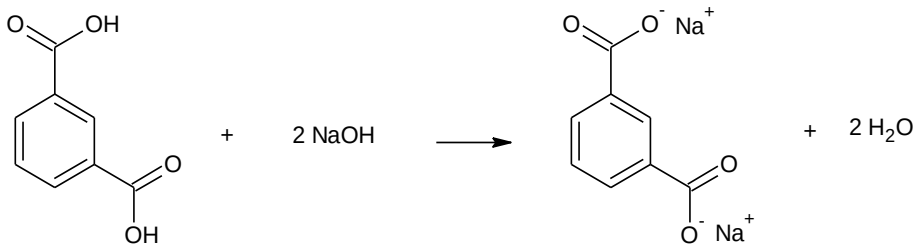
4.2 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS TRIDIMENSIONAIS DE TERRAS-RARAS

Os compostos foram obtidos utilizando a rota sintética hidrotermal, de acordo com o procedimento previamente reportado (GOULDING *et al.*, 2010). Inicialmente foi preparado um gel adicionando uma solução 0,44 mol L^{-1} de $YbCl_3.6H_2O$ a uma outra solução 2,1 mol L^{-1} de NaOH e 1,44 mol L^{-1} de NaCl. Em seguida, o gel foi transferido para um autoclave de inox, revestido internamente de teflon, o qual foi submetido a aquecimento com temperatura de 220 ºC durante 14 h e em seguida resfriado até a temperatura ambiente com taxa de resfriamento de 5 ºC min^{-1}. Os produtos obtidos foram lavados com água e etanol, deixando-os secar em ar e temperatura ambientes. A inclusão dos íons Tm^{3+}, Tb^{3+} e Eu^{3+} foi realizada utilizando os respectivos cloretos hexahidratados nas concentrações de 10 e 20% do número de mols do $YbCl_3.6H_2O$. As amostras foram rotuladas como HTm10, HTm20, HTb10, HTb20, HEu10 e HEu20, respectivamente. As amostras que foram utilizadas em procedimento de troca aniônica foram mantidas com o mesmo rótulo acrescido de -isoftalato.

4.3 PREPARAÇÃO DO ISOFTALATO DE SÓDIO

Em um béquer, quantidades estequiométricas (Equação 1) de hidróxido de sódio e ácido isoftálico foram dissolvidas em 20 mL de água destilada. A mistura foi aquecida e agitada com auxílio de um agitador magnético, até que toda a água

evaporasse. Em seguida, foi adicionado álcool etílico absoluto (p.a.) até dissolver todo o produto da solução evaporada. Novamente a mistura foi aquecida até que todo o álcool etílico fosse evaporado. O sólido branco formado no béquer foi seco e armazenado em dessecador.



(Equação 1)

4.4 PROCEDIMENTO DE TROCA ANIÔNICA

Uma massa de 0,2 g dos hidróxidos sintetizados foi posta em suspensão utilizando uma solução aquosa de isoftalato de sódio, cuja concentração apresentava quatro vezes o número de mols do hidróxido utilizado, para facilitar o processo de troca iônica. Este sistema foi posto sob agitação à temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, o sólido foi recolhido por filtração, lavado com etanol e seco em temperatura ambiente.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.5.1 Difratometria de raios-X de pó (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), utilizando um difratômetro da Bruker, modelo D8 Advance, com Radiação de Cu Kα e filtro de níquel. Os parâmetros utilizados nas medidas foram: Varredura em 2θ de 5 a 50º, incremento de 0,01º, velocidade de 0,6 º min^{-1} e tempo de aquisição de 1s.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras HTm10 e HEu20 foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) em um microscópio modelo Quanta 200F da FEI. Já para as amostras HTm20, HTb10, HTb20 e HEu10, as imagens foram obtidas por meio de um microscópio da marca HITACHI, modelo TM 3000 localizado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários da UFS (CLQM/UFS), operado sob vácuo e com aceleração do feixe de elétrons de 5 kV. Em ambos os casos, cada amostra foi previamente metalizada com uma camada de 10-20 nm de ouro.

4.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET foram obtidas usando um instrumento JEOL 1400 plus, da Universidade Federal de Sergipe, operando a uma tensão de aceleração de 120kv. Amostras para análise foram suspensas em isopropanol, que foi utilizada para gotejar em uma grade de cobre revestida com carbono, permitindo que o solvente evaporasse à temperatura ambiente.

4.5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

As medidas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro da ABB modelo MB3000 do Instituto Federal de Sergipe (IFS), utilizando pastilhas de KBr como agente dispersante. Os espectros foram obtidos fazendo uma varredura na faixa de 4000 e 400 cm^{-1}, a temperatura ambiente. A resolução foi de 4 cm^{-1} e o número de *scans* foi 16.

4.5.5 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão e excitação das amostras dopadas foram obtidos no laboratório BSTR do Departamento de Química Fundamental. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e em estado sólido, utilizando a técnica *front face* (fita de carbono) como porta amostra. O fluorímetro utilizado foi da marca Horiba Jobin Yvon modelo Fluorolog-3. O aparelho é equipado com um monocromador modelo FL-1039/40, lâmpada de Xenônio 450 W e fotomultiplicadora R928P. As fendas e os comprimentos de onda monitorados durante as medidas estão reunidos na Tabela 1. Em todos as medidas o incremento utilizado foi de 0,5 nm.

4.5.6 Cálculo dos Parâmetros de Intensidade da Luminescência

Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 são dados em função das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ respectivamente e, por sua vez, são presumidos usando a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência. Esta consideração é feita devido à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ser controlada por mecanismo de dipolo magnético e, por isso, não sofre influência do campo ligante. As equações usadas nos cálculos são mostradas abaixo e tomam como referência os trabalhos de (WERTS; JUKES; VERHOEVEN, 2002), (MALTA, O. L. *et al.*, 1997) e (BORGES *et al.*, 2012).

$$A_{01} = 0{,}31 \,.\, 10^{-11} \times \eta^3 \times (\sigma_1)^3 \qquad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

A_{01} = coeficiente de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$;

η = índice de refração do composto (1,5);

σ_1 = energia média da transição;

$0{,}31 \times 10^{-11}$ = constante característica do íon Eu^{3+};

$$\frac{A_{02} \times \sigma_2}{A_{01} \times \sigma_1} = \frac{S_{02}}{S_{01}} \qquad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

A_{02} = coeficiente de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;

σ_1 = energia média da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$;

σ_2 = energia média da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;

S_{01} = área sob a curva da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$;

S_{02} = área sob a curva da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;

$$A_{02} = 2{,}33 \,.\, 10^8 \times (\sigma_2)^3 \times \frac{\eta(\eta^2+2)^2}{9} \times \Omega_2 \qquad \text{(Equação 4)}$$

Onde:

Ω_2 = parâmetro de intensidade

A_{02} = coeficiente de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;

σ_2 = energia média da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;

η = índice de refração do composto (1,5);

$2{,}33.10^8 = \left\langle {}^5D_0 \middle\| U^{(2)} \middle\| {}^7F_2 \right\rangle^2$ da tabela de Carnall;

$$\frac{A_{04} \times \sigma_4}{A_{01} \times \sigma_1} = \frac{S_{04}}{S_{01}} \qquad \text{(Equação 5)}$$

Onde:

A_{04} = coeficiente de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$;

σ_1 = energia média da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$;

σ_4 = energia média da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$;

S_{01} = área sob a curva da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$;

S_{04} = área sob a curva da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$;

$$A_{04} = 2{,}4 \,.\, 10^8 \times (\sigma_4)^3 \times \frac{\eta(\eta^2+2)^2}{9} \times \Omega_4 \qquad \text{(Equação 6)}$$

Onde:

Ω_4 = parâmetro de intensidade

A_{04} = coeficiente de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$;

σ_4 = energia média da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$;

η = índice de refração do composto (1,5);

$2{,}4.10^8 = \left\langle {}^5D_0 \middle\| U^{(2)} \middle\| {}^7F_2 \right\rangle^2$ da tabela de Carnall;

Tabela 1 - Fendas utilizadas e comprimento de onda monitorado nas medidas de luminescência das amostras.

Amostra	Medidas de Emissão			Medidas de Excitação		
	Fenda de Emissão (nmBandpass)	Fenda de Excitação (nmBandpass)	$\lambda_{Excitação}$ (nm)	Fenda de Emissão (nmBandpass)	Fenda de Excitação (nmBandpass)	$\lambda_{Emissão}$ (nm)
HTm10	3,00	3,00	380	3,00	3,00	440
HTm20	3,00	3,00	380	3,00	3,00	440
HTb10	2,00	5,00	284	3,00	3,00	544
HTb20	3,00	5,00	284	3,00	3,00	544
HEu10	2,00	5,00	395	2,00	5,00	614
HEu20	2,00	5,00	395	2,00	5,00	614
HEu10-isoftalato	1,00	3,00	291	3,00	3,00	615
HEu20-isoftalato	1,00	3,00	291	1,00	3,00	615

Fonte: o autor (2023)

4.5.7 Análise termogravimétrica (TGA)

As medidas de TGA foram realizadas em um analisador térmico da Shimadzu, Modelo TGA-60/60H*,* no laboratório BSTR do Departamento de Química Fundamental, utilizando um cadinho de alumina, aquecendo desde a temperatura ambiente até 1100 ºC com taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}, em atmosfera de Nitrogênio, num fluxo de 50 mL min^{-1}.

4.6 TESTE DE ADSORÇÃO DOS CORANTES

Para o teste de adsorção foram selecionados os corantes azul de metileno e alaranjado de metila, devido às suas características catiônica e aniônica, respectivamente. Nesse sentido, soluções de concentração 4 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} de azul de metileno e alaranjado de metila, respectivamente, foram previamente preparadas a partir da diluição de soluções estoque de 100 mg L^{-1} de concentração. Em seguida, 10 mL da solução de azul de metileno foi adicionada em frascos âmbar de 30 mL. Posteriormente, 5 mg dos materiais HEu10, HEu20, HEu10-Isoftalato e HEu20-Isoftalato foram adicionados em cada um dos frascos separadamente. O sistema permaneceu em contato durante 24 horas para atingir o equilíbrio, e então as soluções foram analisadas. O mesmo procedimento foi realizado utilizando a solução de alaranjado de metila.

Após a determinação do melhor resultado, a dosagem do adsorvente foi analisada para o processo de adsorção do corante alaranjado de metila. Para isso, uma solução de concentração 10 mg g^{-1} de alaranjado de metila foi preparada e adicionada em frascos âmbar de 30 mL, conforme anteriormente mencionado. Em seguida, 5 mg do material HEu20 foi adicionado no frasco âmbar. Um outro frasco foi nomeado HEu20 (2x), onde 2x indica que a massa do adsorvente foi dobrada. O sistema permaneceu em contato durante 24 horas para atingir o equilíbrio, e então as soluções foram analisadas.

O processo de adsorção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila foi estudado utilizando o espectrofotômetro de UV-Vis de marca Shimadzu modelo UV-1800, através do monitoramento do decréscimo da absorbância máxima no comprimento de onda de 664 e 463 nm (LU, Y. *et al.*, 2016; OLADOYE *et al.*, 2022),

respectivamente, a partir da concentração inicial conhecida e convertendo o resultado usando uma curva de calibração (Figuras 47 e 48 do APÊNDICE A).

Para a determinação quantitativa da capacidade de adsorção dos materiais adsorvente empregados, a Equação 7 foi utilizada:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \qquad \text{(Equação 7)}$$

Onde q_e é a quantidade de adsorbato (corante) que foi adsorvido, em mg g^{-1} de adsorvente, C_0 e C_e são a concentração inicial e a concentração em equilíbrio do corante em solução após o processo de remoção, em mg L^{-1}, respectivamente, V é o volume da solução, em mL, e m é a massa do adsorvente, em g (BHARALI; DEKA, 2017; LU, Y. *et al.*, 2016).

Para a obtenção da porcentagem de remoção do corante, a Equação 8 foi utilizada:

$$R = \frac{(C_0 - C_e).100}{C_0} \qquad \text{(Equação 8)}$$

Onde R corresponde à porcentagem de remoção, em % (BHARALI; DEKA, 2017; LU, Y. *et al.*, 2016).

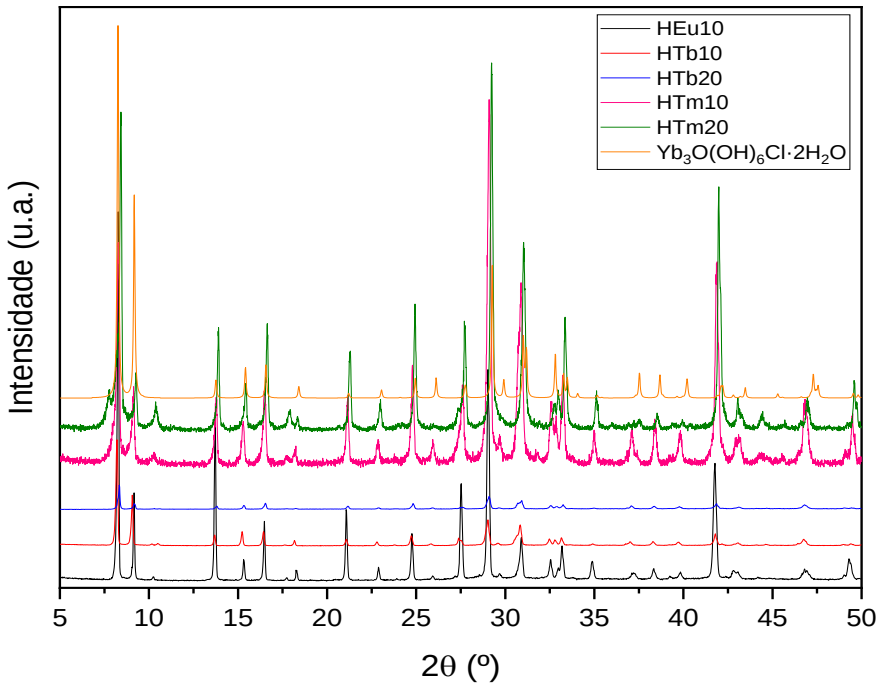
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO ESTUDO COM OS HIDRÓXIDOS FRAMEWORKS

5.1 ESTRUTURA E MORFOLOGIA: DRX DE PÓ E MEV DAS AMOSTRAS

Amostras de hidróxido de itérbio contendo íons Tm^{3+}, Tb^{3+} e Eu^{3+} foram obtidas hidrotermicamente seguindo o procedimento previamente reportado (GOULDING *et al.*, 2010). Esta reação é similar à síntese dos hidróxidos lamelares $[Ln_2(OH)_5]Cl.1{,}5H_2O$ (POUDRET *et al.*, 2008), porém com uma temperatura mais elevada, 220 ºC. Os produtos obtidos se apresentaram na forma de um pó branco microcristalino e foram rotulados de acordo com a concentração do íon lantanídeo incluído. Dessa forma, a amostra HTm10, por exemplo, corresponde ao hidróxido de itérbio com a substituição de 10% dos íons Yb^{3+} por íons Tm^{3+}. A mesma regra foi aplicada para as amostras HTm20, HTb10, HTb20, HEu10 e HEu20.

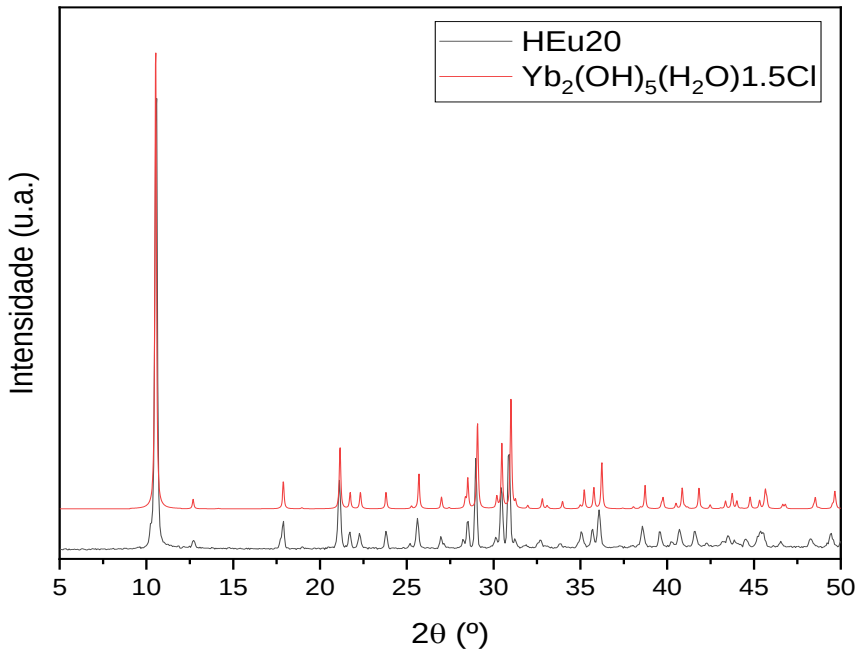
Os difratogramas de raios-X de pó das amostras sintetizadas estão apresentados nas Figuras 6 e 7, comparando-os aos respectivos padrões reportados na literatura. É possível observar que os picos de difração das amostras HTm10, HTm20, HTb10, HTb20 e HEu10 estão localizados em valores de 2θ semelhantes ao do padrão publicado por Goulding e colaboradores (GOULDING *et al.*, 2010), indicando que as fases obtidas são isoestruturais àquela 3D descrita e podem ser representadas pela fórmula $(Yb_{1-x}Ln_x)_3O(OH)_6Cl.2H_2O$. Já para a amostra HEu20 observa-se que os picos de difração são semelhantes àqueles reportados previamente por Poudret e colaboradores (POUDRET *et al.*, 2008) indicando que essa amostra apresenta estrutura lamelar, semelhante à publicada. Os dados sugerem ainda que não é possível obter uma estrutura tridimensional utilizando concentrações elevadas de íons európio devido ao raio do íon Eu^{3+} ser maior que o raio do íon Yb^{3+}. Essa diferença provoca tensões estruturais levando à formação de um material que pode ser representado pela fórmula $[(Yb_{(1-x)}Ln_{(x)})_2(OH)_5(H_2O)_{1,5}]^+$.

Figura 6 - Difratogramas de raios-X das amostras HTm10, HTm20, HTb10, HTb20 e HEu10, em comparação com os difratogramas reportados na literatura (GOULDING *et al.*, 2010).



Fonte: o autor (2023)

Figura 7 - Difratograma de raios-X da amostra HEu20, em comparação com o difratograma reportado na literatura (POUDRET *et al.*, 2008).

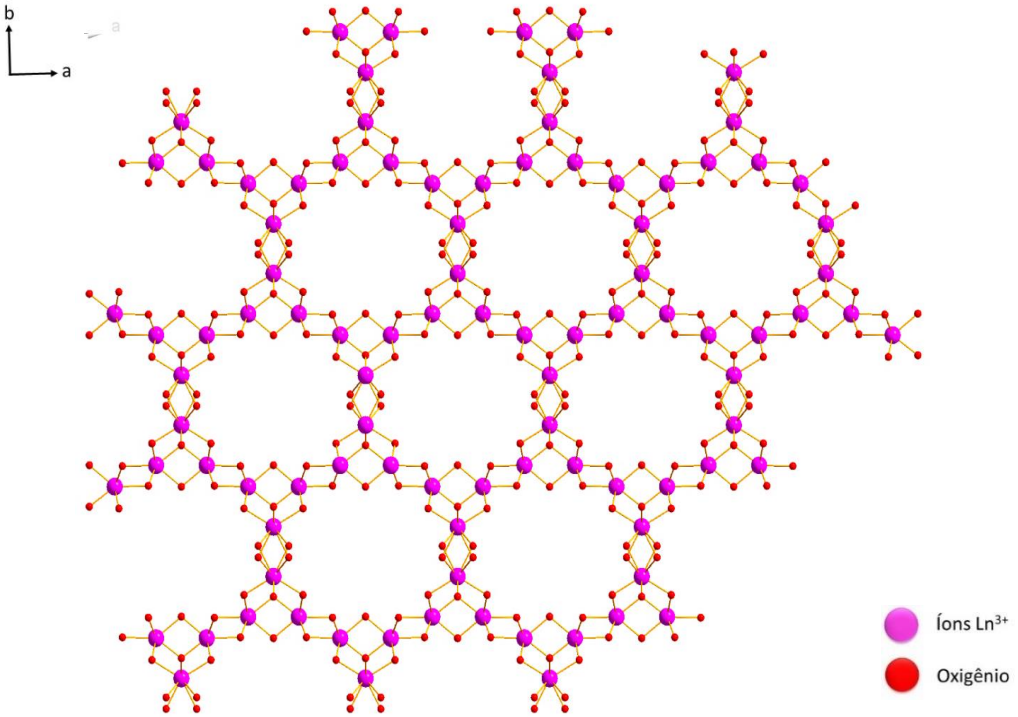


Fonte: o autor (2023)

No que se refere a estrutura cristalográfica dos hidróxidos tridimensionais, ela foi reportada como ortorrômbica com grupo espacial Cmcm (GOULDING *et al.*, 2010). Existem tetraedros óxido-centrados de fórmula Ln_4O compondo a estrutura 3D. Tais tetraedros são ligados por grupos OH^- formando pontes μ2 e μ3. Além disso, existem dois íons Ln^{3+} cristalograficamente diferentes, ambos heptacoordenados (GOULDING *et al.*, 2010).

Os canais abertos que ocorrem ao longo do eixo c cristalográfico na estrutura tridimensional do $(Yb_{1-x}Ln_x)_3O(OH)_6Cl.2H_2O$ estão representados na Figura 8. De acordo com a literatura (GOULDING *et al.*, 2010), estes canais contêm ânions cloretos, passíveis de sofrerem reações de troca iônica, e moléculas de água não coordenadas, altamente desordenados.

Figura 8 - Visualização dos canais unidimensionais ao longo do eixo c cristalográfico



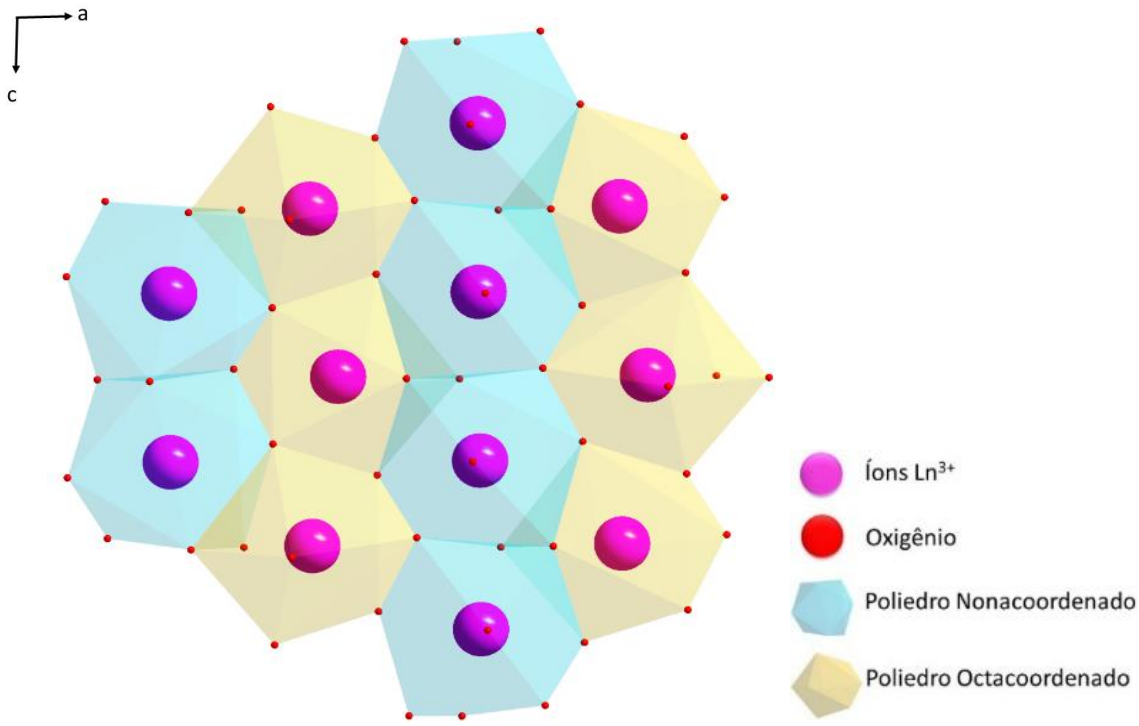
Fonte: o autor (2023)

Em se tratando da amostra HEu20, embora a síntese reportada por Poudret (POUDRET *et al.*, 2008) tenha formado um composto com duas fases cristalinas

distintas, o material obtido nesse estudo, a partir da inclusão de 20% de íons Eu^{3+}, formou-se com uma única fase.

Considerando o trabalho previamente publicado, os autores reportaram que essa estrutura é ortorrômbica, não centrossimétrica e possui grupo espacial $Pca2_1$ nº 29 (POUDRET *et al.*, 2008). Existem dois íons Ln^{3+} cristalograficamente independentes: um octacoordenado e outro nonacoordenado por grupos OH^- (Figura 9) e moléculas de água compondo as densas lamelas de fórmula $[(Yb_{(1-x)}Ln_{(x)})_2(OH)_5(H_2O)_{1,5}]^+$. O espaçamento basal experimental foi d= 8,35 Å.

Figura 9 - Visualização da lamela a partir do eixo *b* cristalográfico mostrando a organização dos poliedros de coordenação dos íons Ln^{3+} independentes. Poliedro nonacoordenado (geometria antiprisma quadrado monoencapuzado) e poliedro octacoordenado (geometria prisma trigonal biencapuzado).

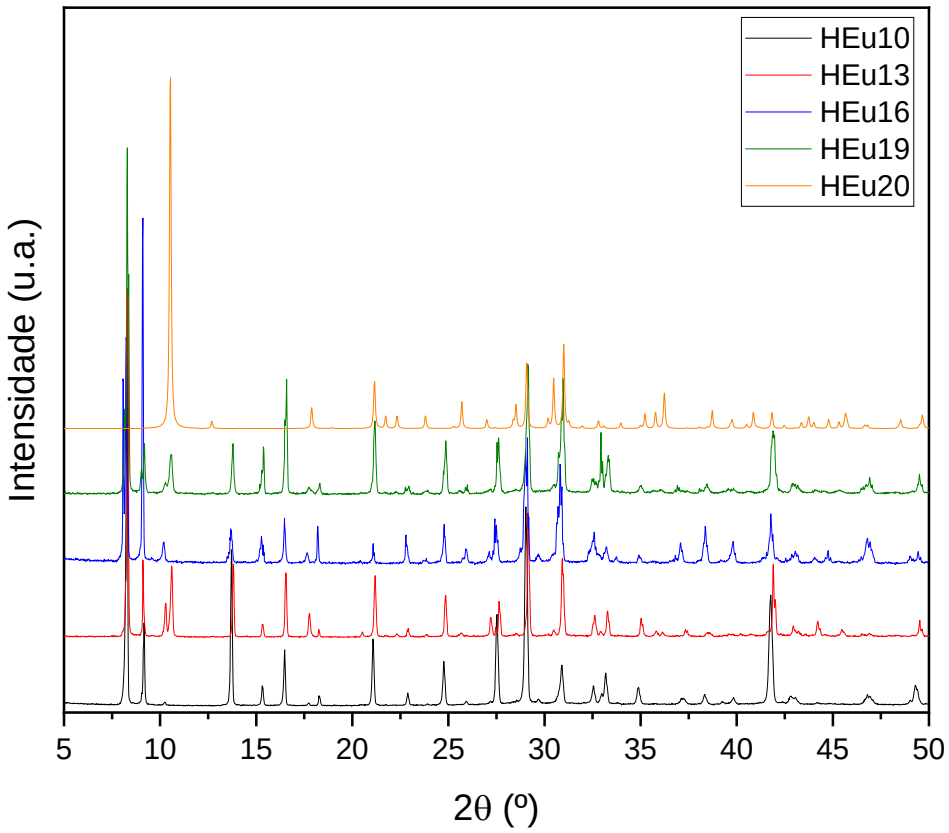


Fonte: o autor (2023)

Com o objetivo de verificar o percentual de íons Eu^{3+} necessário para provocar a mudança estrutural observada anteriormente, foram realizadas sínteses com diferentes concentrações do íon lantanídeo. Na Figura 10 é possível observar os difratogramas de raios-X das amostras HEu13, HEu16 e HEu19, além dos

difratogramas das amostras HEu10 (tridimensional) e HEu20 (lamelar), para comparação. Os dados sugerem que a mudança estrutural acontece exatamente com a utilização da concentração igual a 20% de íons Eu^{3+}.

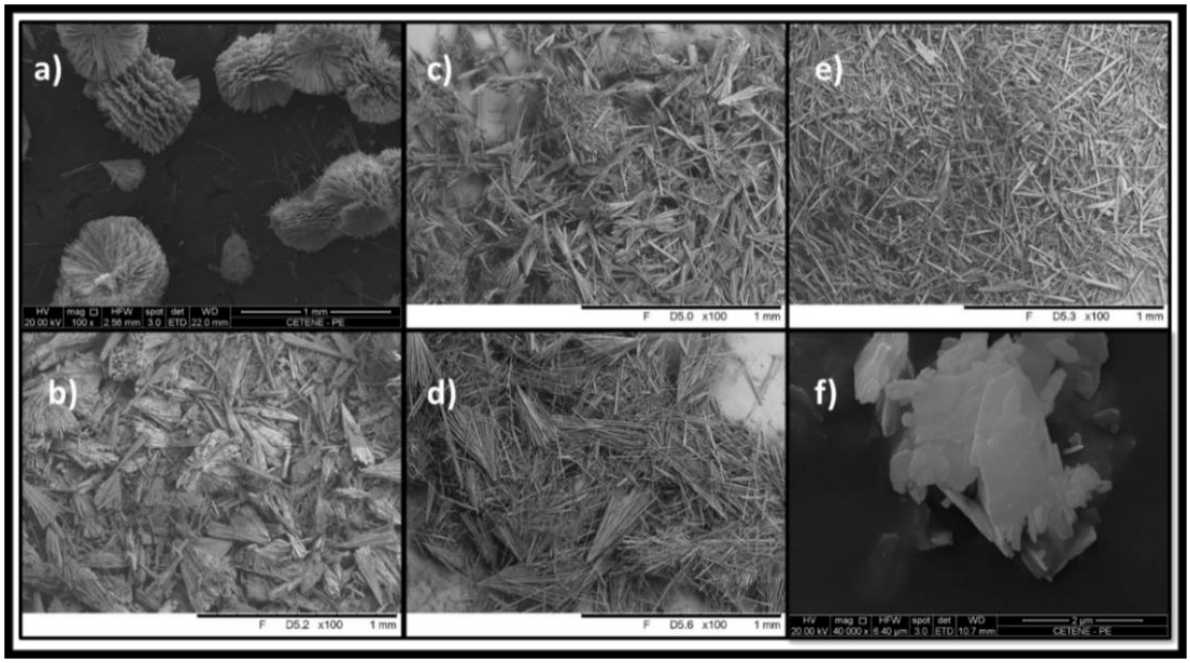
Figura 10 - Difratogramas de raios-X das amostras HEu10, HEu13, HEu16, HEu19 e HEu20.



Fonte: o autor (2023)

Do ponto de vista morfológico, como pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Figura 11, as amostras HTm10, HTm20, HTb10, HTb20 e HEu10, apresentaram uma morfologia de agulhas, semelhante àquela reportada para os hidróxidos tridimensionais (GOULDING *et al.*, 2010). Já a amostra HEu20 apresentou uma morfologia de material lamelar.

Figura 11 - Imagens obtidas nas medidas de microscopia eletrônica de varredura das amostras, com magnitude de ampliação igual a 100x a) HTm10; b) HTm20; c) HTb10; d) HTb20; e) HEu10; f) HEu20.



Fonte: o autor (2023)

5.2 PROPRIEDADES LUMINESCENTES

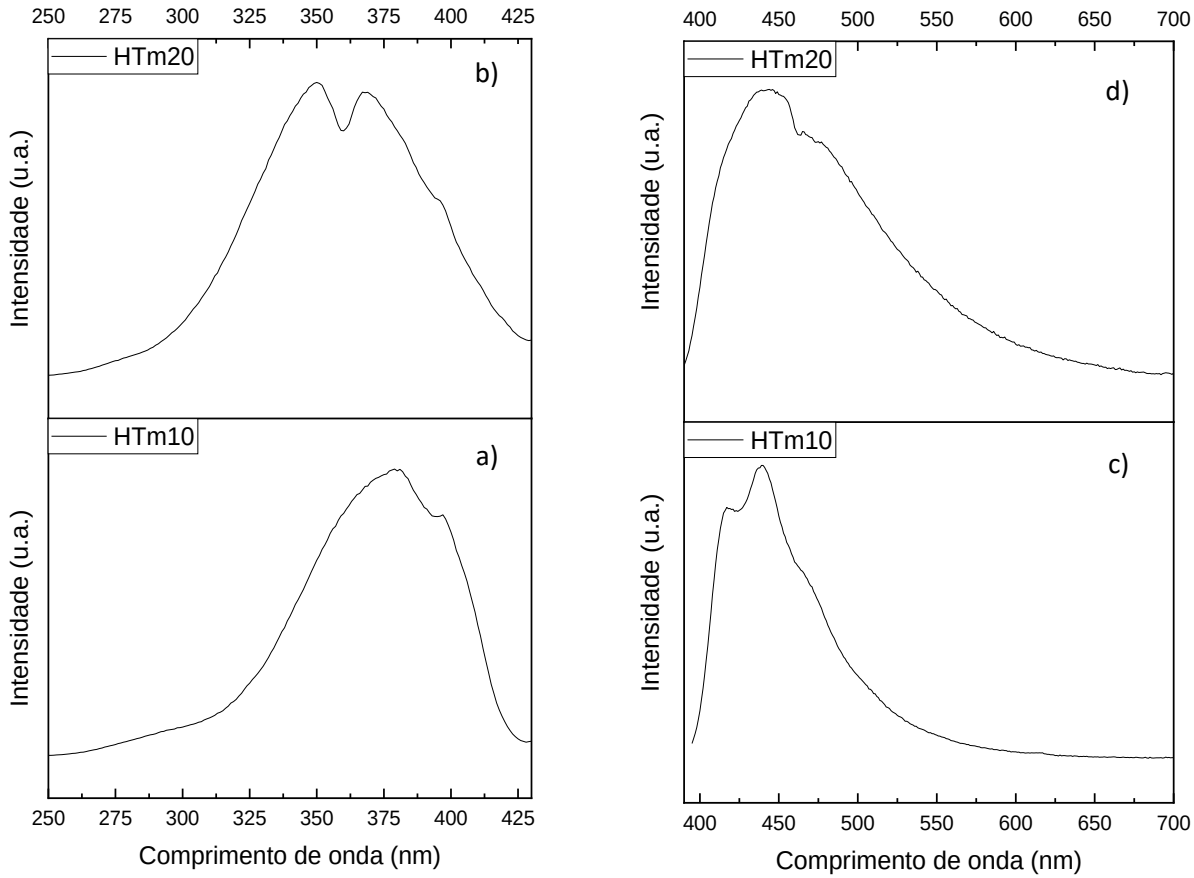
Com o intuito de analisar as propriedades luminescentes dos compostos sintetizados, os espectros de excitação na região do ultravioleta e os espectros de emissão na região do visível, foram obtidos. De acordo com a literatura, compostos contendo íons Tm^{3+}, Tb^{3+} e Eu^{3+} podem emitir luz azul, verde e vermelha, respectivamente (LI, Gen *et al.*, 2022). Por isso, as regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético foram selecionadas.

Os íons Tm^{3+} dão origem à emissão de cor azul em várias matrizes inorgânicas hospedeiras (ZHANG, Jie *et al.*, 2018). Para as amostras HTm10 e HTm20, os espectros de excitação e emissão (Figura 12) foram obtidos monitorando a emissão em 440 nm e a excitação em 380 nm, respectivamente.

De acordo com os dados obtidos, os espectros de emissão apresentaram uma banda larga situada na região do azul do espectro eletromagnético (440-485 nm), porém não é possível identificar com precisão as bandas de transição f-f características do íon Tm^{3+}, a exemplo da banda em 456 nm atribuída à transição intraconfiguracional $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ (GAIOLLO *et al.*, 2020). Em trabalhos de Strzęp e

colaboradores (STRZĘP *et al.*, 2020) e de Gaiollo e colaboradores (GAIOLLO *et al.*, 2020) compostos inorgânicos contendo íons Tm^{3+} foram sintetizados com concentrações baixas desses íons. Apesar de se esperar que altas concentrações de terras raras provoquem um aumento da luminescência, existe uma concentração considerada ótima (BENZ *et al.*, 2014). Acima dessa concentração ótima, a intensidade da luminescência cai drasticamente, devido a uma maior probabilidade de transferência de energia entre os íons terras-raras, que leva a uma alta chance de alcançar um caminho de decaimento não radiativo (BENZ *et al.*, 2014).

Figura 12 - Espectros de excitação a) HTm10 b) HTm20 monitorando a emissão em 440nm; Espectros de emissão c) HTm10 e d) HTm20 monitorando a excitação em 380nm.



Fonte: o autor (2023)

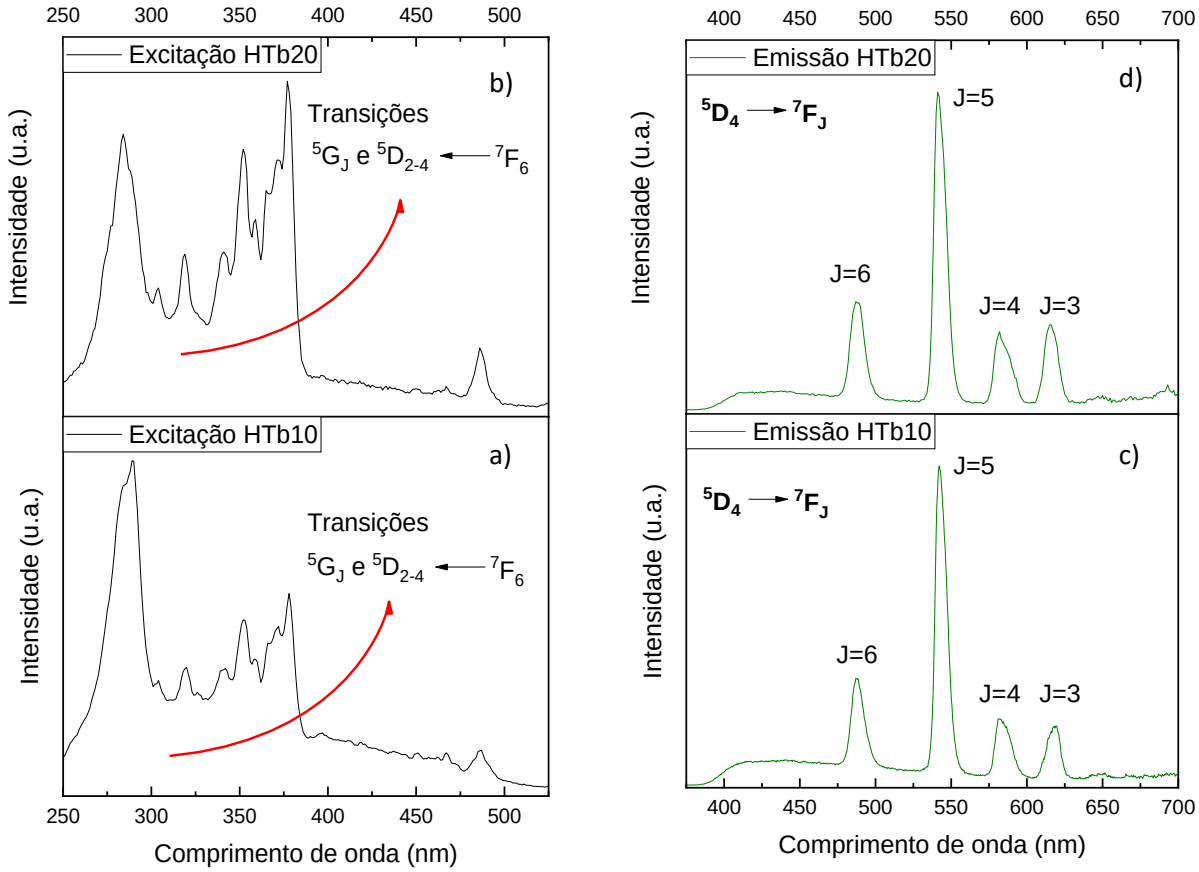
Para as amostras sintetizadas com íons Tb^{3+} os espectros de excitação foram obtidos com o monitoramento da emissão em 544 nm (Figura 13). Os resultados

podem ser analisados em duas partes. Na faixa de 250-300 nm, para ambas as amostras, os dados mostram uma intensa banda com máximo em 289 nm. Esta banda de excitação tem como componente principal transições do tipo $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ (PUCHALSKA *et al.*, 2015). De acordo com a literatura (GRZYB *et al.*, 2012), nem todas as transições entre os níveis de $4f^8$ e $4f^75d^1$ são permitidas. A promoção de um elétron da camada 4f para a camada 5d origina dois níveis excitados: ^9D_J de spin alto e ^7D_J de spin baixo (SONTAKKE; BISWAS, K.; ANNAPURNA, 2009). De acordo com a regra de Hund, o estado ^9D_J é energeticamente mais baixo que o ^7D_J. A transição $^7F_J \rightarrow {}^7D_J$ é permitida por spin e, portanto, a intensidade da banda de transição associada é geralmente maior do que a transição proibida por spin $^7F_J \rightarrow {}^9D_J$ (YANG, L. *et al.*, 2011). No entanto, uma situação diferente também pode ocorrer como resultado de interações entre os níveis 5d alto spin e $4f^8$ excitados.

Conforme os resultados apresentados, apenas a banda com máximo em 289 nm pode ser visualizada devido à sobreposição de bandas em comprimento de ondas menores. Esta banda pode ser atribuída as transições $^7F_J \rightarrow {}^9D_J$. Já na região de 310-400 nm é possível observar picos que foram atribuídos às transições intraconfiguracionais $^7F_6 \rightarrow {}^5G_J$ e $^5D_{2\text{-}4}$ do térbio (GRZYB *et al.*, 2012). Considerando suas intensidades, eles são mais intensos na amostra HTb20.

Para os espectros de emissão das amostras HTb10 e HTb20, ambos apresentaram os picos relativos às transições $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, característicos dos íons Tb^{3+}. O pico mais intenso foi atribuído à transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, localizado em 545 nm.

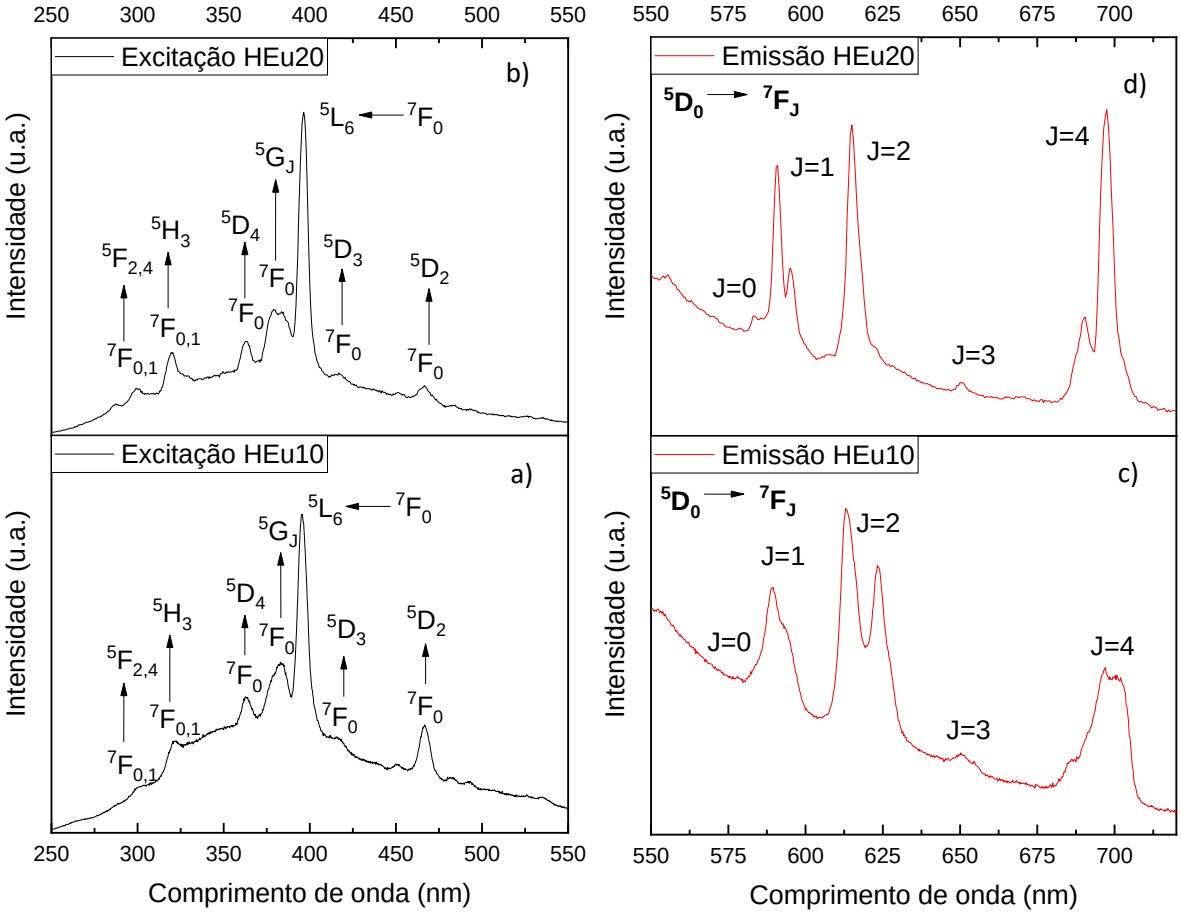
Figura 13 - Espectros de excitação a) HTb10 b) HTb20 monitorando a emissão em 544nm; Espectros de emissão c) HTb10 e d) HTb20 monitorando a excitação em 284nm.



Fonte: o autor (2023)

Avaliando os dados de luminescência para os hidróxidos obtidos com íons Eu^{3+}, para ambas as estruturas (HEu10 - 3D e HEu20 - lamelar), os processos de excitação e de emissão estão centrados no íon lantanídeo. A Figura 14 mostra os espectros de excitação e de emissão das amostras HEu10 e HEu20 em estado sólido e em temperatura ambiente.

Figura 14 - Espectros de excitação a) HEu10 b) HEu20 monitorando a emissão em 614nm; Espectros de emissão c) HEu10 e d) HEu20 monitorando a excitação em 395nm.



Fonte: o autor (2023)

Os espectros de excitação de ambas as amostras mostram linhas características das transições intraconfiguracionais (f-f), típicas dos íons európio trivalentes, sendo o pico mais intenso localizado a 395 nm, correspondente à transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010; ZHANG, Xuemei *et al.*, 2012).

Já para os espectros de emissão, o pico mais intenso está centrado em 613 e 615 nm e foi atribuído à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ contribuindo com 27% e 21% do espectro integrado, respectivamente para o HEu10 e HEu20. Tal transição é regida por mecanismo de dipolo elétrico e, por isso, é hipersensível ao ambiente químico em que a espécie emissora está inserida. Além disso, a presença de uma única banda em 578 nm, e de duas bandas situadas em 579 e 583 nm, respectivamente para os

espectros deconvoluídos das amostras HEu10 e HEu20 (Figuras 49 e 50 do APÊNDICE A), atribuídas à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, é um indicativo de que os íons Eu^{3+} ocupam ambientes de baixa simetria, tal como C_s, C_n e C_{nv} (TANNER, 2013), visto que esta transição é proibida para ambientes químicos de simetria mais alta, como aqueles que possuem centro de inversão. Entretanto, a observação de uma ou mais bandas relativas à essa transição mostra apenas que um ou mais sítios não equivalentes estão presentes, não permitindo a determinação do número exato de sítios, pois sítios com uma simetria diferente de C_s, C_n e C_{nv} não fornecem uma transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ observável (BINNEMANS, 2015). Isso é condizente com as simetrias reportadas para estruturas semelhantes às dos compostos HEu10 e HEu20, as quais foram caracterizadas como pertencentes à classe ortorrômbica, com dois poliedros de coordenação distintos, sendo que, para a amostra HEu10, apenas uma banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é observada. Nesse caso, esse resultado sugere que, em virtude da existência de dois poliedros de coordenação heptacoordenados, estes podem ser equivalentes do ponto de vista do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+}.

As intensidades relativas das transições nos espectros de luminescência de compostos contendo Eu^{3+} podem ser utilizadas para sondar o ambiente local do íon lantanídeo. Os dados espectroscópicos fornecem informações sobre o grupo pontual do sítio emissor e, às vezes, também informações sobre o poliedro de coordenação (BINNEMANS, 2015). No espectro d da Figura 14 é observada uma intensidade relativa “anormal” entre as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, bem como a presença do pico referente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Essas características indicam que o composto HEu20 tem baixa simetria local e alta simetria global (SÁ FERREIRA *et al.*, 2006). Isto também sugere que o ambiente de coordenação do Eu^{3+} é próximo de um grupo pontual de alta simetria (SÁ FERREIRA *et al.*, 2006).

As amostras HEu10 e HEu20 possuem algumas particularidades. Conforme demonstrado até aqui, com o aumento da concentração de Eu^{3+} os dados sugerem que ocorre uma mudança estrutural passando de um composto 3D para lamelar. No que se refere às propriedades luminescentes, é importante mencionar que os compostos são formados por grupos hidróxidos diretamente ligados aos íons Ln^{3+} e os estiramentos das ligações O-H funcionam como bons supressores de luminescência (SAILAJA *et al.*, 2011). Por esses motivos, alguns trabalhos relataram

a utilização de sensibilizadores orgânicos (LAZARIDES *et al.*, 2007; MARA *et al.*, 2019; WARD, 2010) para a excitação indireta, a partir do efeito “antena”, onde um sensibilizador absorve fótons incidentes, levando à excitação do lantanídeo por transferência de energia (MARA *et al.*, 2019). Nesse contexto, considerando os estudos de transferência de energia entre íons lantanídeos e ácidos bezenodicarboxílicos (SRAVANI *et al.*, 2022), foi selecionado o ácido isoftálico para realizar procedimento de troca aniônica, após sua conversão no sal isoftalato de sódio.

5.3 DA OBTENÇÃO DO ISOFTALATO DE SÓDIO E DA TROCA ANIÔNICA

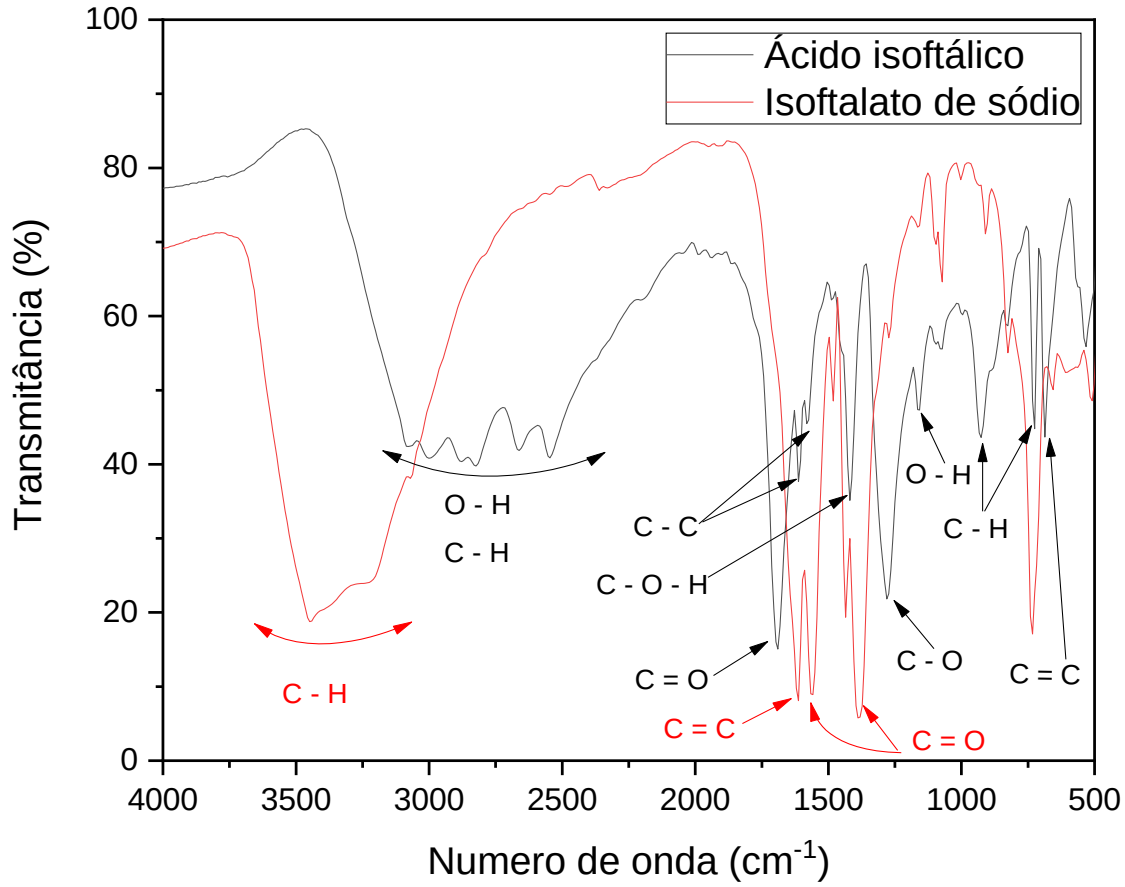
A Figura 15 apresenta os espectros de absorção no infravermelho para o ácido isoftálico e do produto obtido a partir da sua reação com hidróxido de sódio, conforme procedimento descrito no item 3.2. Para o ácido isoftálico, bandas largas ocorrem na faixa de 3400 a 2400 cm^{-1} e foram atribuídas ao estiramento da ligação O–H. Uma banda larga aparece em 1693 cm^{-1}, correspondente ao estiramento da ligação C=O. Essa banda está deslocada devido a presença de ligações C=C do anel aromático. Em 1271 cm^{-1} é observada uma banda de intensidade média, correspondente ao estiramento C–O da estrutura do ácido carboxílico presente na molécula do ácido isoftálico (LAMPMAN, P. *et al.*, 2009) e, por fim, uma banda de intensidade média observada em 1157 cm^{-1}, é indicativo da flexão da ligação O–H. Considerando a estrutura aromática do ácido isoftálico, bandas de estiramento da ligação C–H podem ser vistas na faixa de 3100 a 3000 cm^{-1} e vibrações do esqueleto do anel, envolvendo o estiramento da ligação C–C, aparecem em 1613 cm^{-1} e 1575 cm^{-1}. As bandas em 926 cm^{-1} e 729 cm^{-1} observadas na Figura 15, se referem às flexões da ligação C–H no plano e fora do plano, respectivamente. E, por fim, uma banda em 688 cm^{-1} se refere à flexão da ligação C=C do anel aromático (ROBERT M. SILVERSTEIN, 2005).

Considerando o isoftalato de sódio, o íon carboxilato dá origem a duas bandas características da ligação C=O: uma banda forte correspondente ao estiramento assimétrico, em 1558 cm^{-1} e uma banda mais fraca, em 1381 cm^{-1}, referente ao estiramento simétrico da ligação C=O. Além disso, pode-se observar a

ausência das bandas referentes ao estiramento O–H, na região de 3400 a 2400 cm^{-1}, confirmando a formação do sal em questão (ROBERT M. SILVERSTEIN, 2005).

O isoftalato obtido foi utilizado na realização do procedimento de troca aniônica. As amostras utilizadas nesse procedimento foram HEu10 e HEu20, em virtude das suas diferenças estruturais. Os produtos obtidos foram rotulados como HEu10-isoftalato e HEu20-isoftalato, avaliados por espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, difratometria de raio-X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de luminescência.

Figura 15 - Espectros de FTIR do ácido isoftálico (preto) e do isoftalato de sódio (vermelho).



Fonte: o autor (2023)

A presença do isoftalato nas amostras foi avaliada por medidas de FTIR. Nessa avaliação buscou-se focar nas bandas dos grupos carboxilatos, características do espectro do composto orgânico utilizado para a troca iônica, localizadas na região entre 2000 e 1250 cm^{-1}. Para a amostra HEu10 é possível perceber a presença de

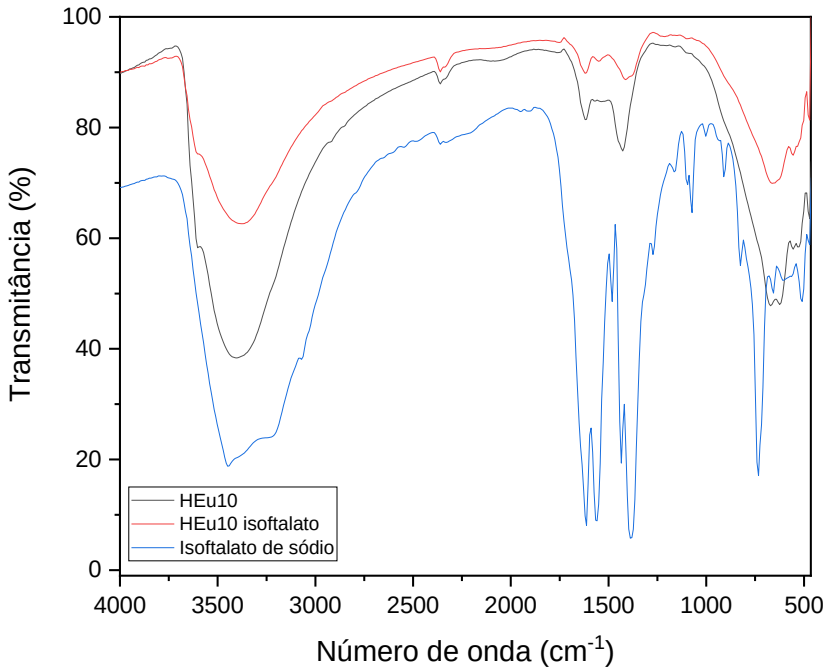
duas bandas de baixa intensidade situadas em 1620 e 1427 cm^{-1} na Figura 16. Geralmente essas bandas são atribuídas às absorções de estiramento das ligações C=C de anéis aromáticos, porém não foi utilizado nenhum composto orgânico durante a síntese do material. Essas bandas também estão presentes na amostra HEu10-isoftalato, situadas em 1620 e 1419 cm^{-1}, com intensidade um pouco menor. Se considerarmos o uso do sensibilizador orgânico para realizar a troca iônica, esperava-se observar bandas bem intensas nessa região, relativas aos estiramentos das ligações C=O do composto orgânico. Entretanto, não é possível identificar as bandas intensas em 1612 e 1566 cm^{-1} relativas aos estiramentos assimétricos da ligação C=O dos carboxilatos do isoftalato, nem a banda em 1388 cm^{-1} relativa ao estiramento simétrico desse mesmo grupo.

Já para a amostra HEu20 também é possível perceber na Figura 17 a presença de duas bandas de baixíssima intensidade situadas em 1643 e 1419 cm^{-1}. Entretanto, quando o espectro da amostra HEu20-isoftalato é analisado, é possível identificar com clareza a presença das bandas em 1604 e 1542 cm^{-1} relativas aos estiramentos assimétricos da ligação C=O dos carboxilatos do isoftalato e a banda em 1396 cm^{-1} relativa ao estiramento simétrico desse mesmo grupo.

A presença dessas bandas sugere que o composto orgânico foi incorporado na estrutura lamelar. Essas bandas possuem intensidades menores e estão deslocadas de 1615, 1561 e 1434 cm^{-1} respectivamente, quando comparadas ao espectro do isoftalato puro. Esse resultado sugere a existência de fortes interações entre o sensibilizador orgânico e a amostra.

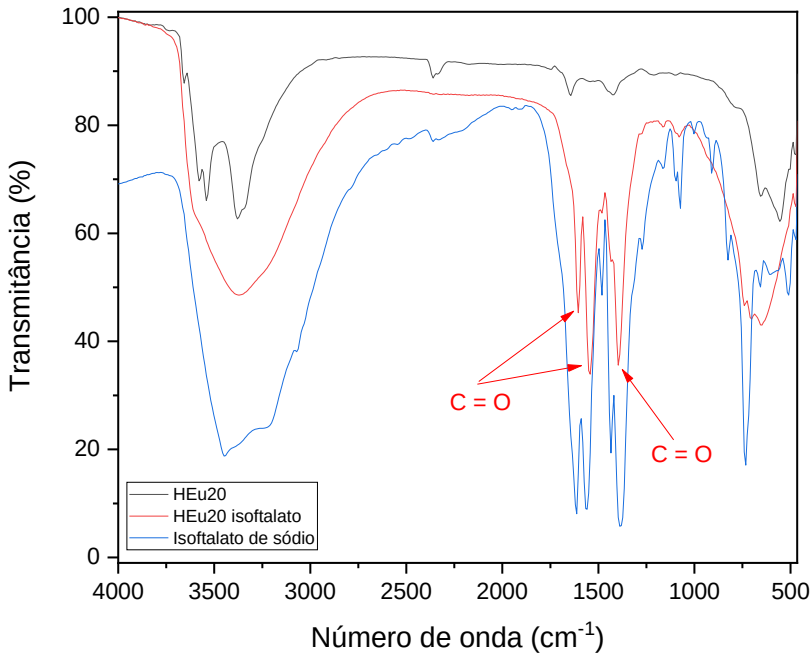
Em virtude da impossibilidade de identificar a presença do isoftalato na amostra HEu10-isoftalato, as amostras HEu10 e HEu10-isoftalato foram submetidas à análise termogravimétrica para que um estudo comparativo fosse realizado. As Figuras 18 e 19 mostram as curvas termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) para as amostras, respectivamente.

Figura 16 - Espectros de Infravermelho da amostra HEu10 antes e após o procedimento de troca iônica.



Fonte: o autor (2023)

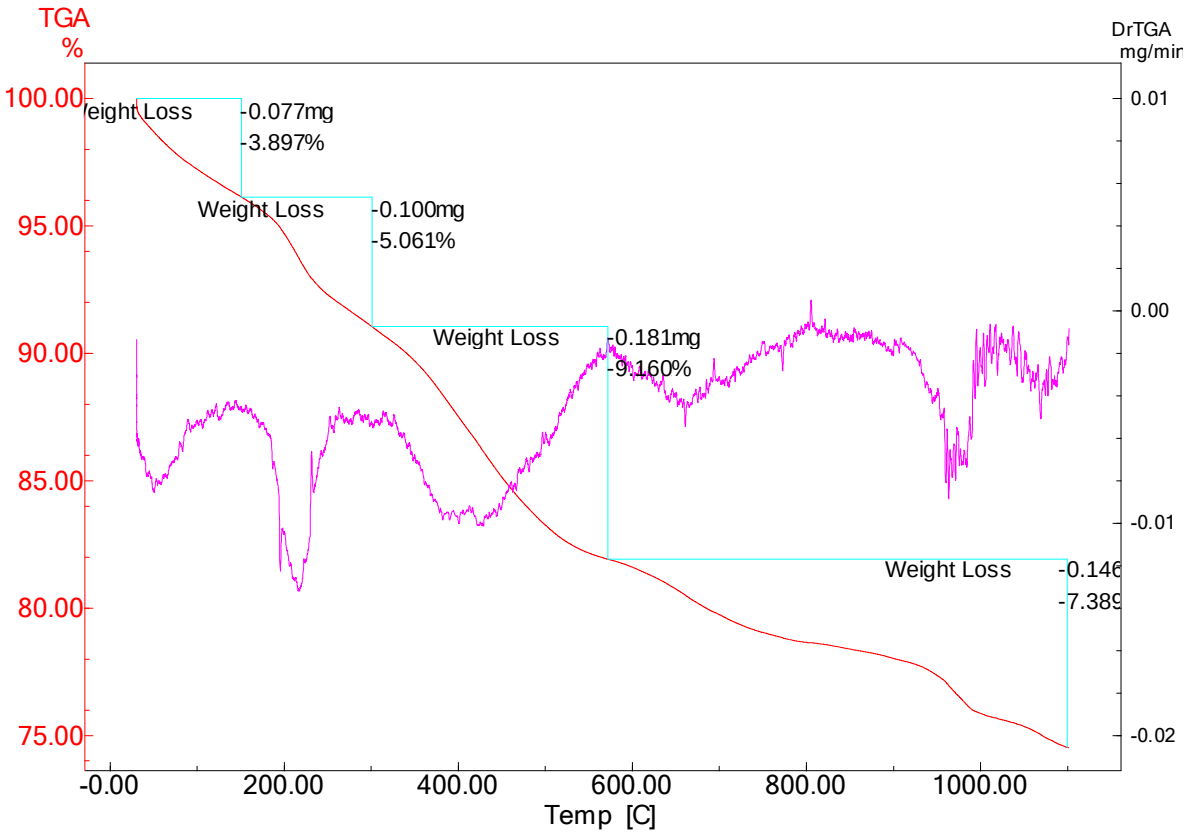
Figura 17 - Espectros de Infravermelho da amostra HEu20 antes e após o procedimento de troca iônica.



Fonte: o autor (2023)

Para a amostra HEu10, o perfil de perda de massa se dá em quatro etapas. Na faixa de 30 a 151ºC ocorre a primeira etapa, correspondente à perda de água presente nos poros do material. Já a segunda etapa, na faixa entre 151 e 300ºC, é atribuída à perda de massa corresponde à eliminação dos íons intercalados, a exemplo de Cl^- e OH^- (BRAHMA; SAIKIA, 2022). As duas etapas seguintes, que ocorrem entre 300 e 1100ºC, podem ser atribuídas ao colapso da estrutura da amostra, restando óxido de lantanídio (Ln_2O_3) (GOULDING *et al.*, 2010).

Figura 18 - TGA e DTG da amostra HEu10.

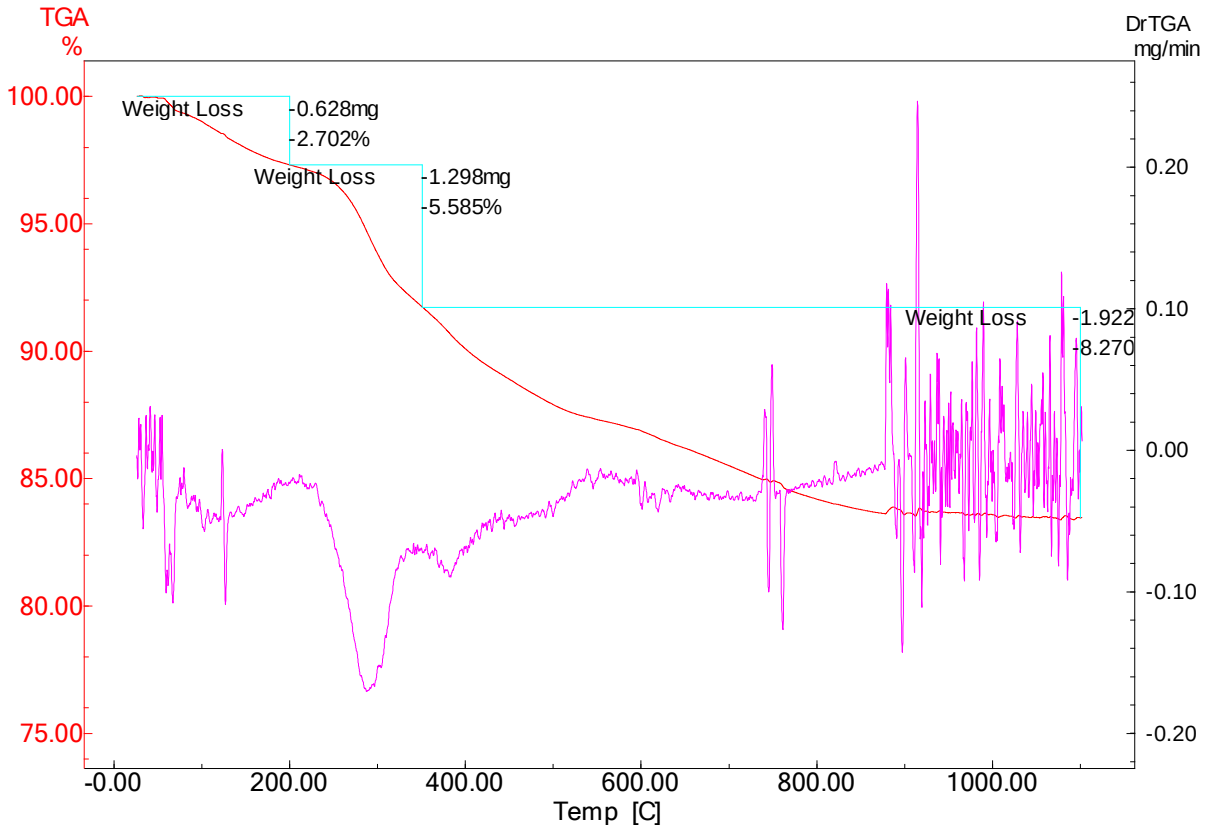


Fonte: o autor (2023)

No que se refere à amostra HEu10-isoftalato, o perfil de perda de massa se apresenta de forma diferente, ocorrendo em três etapas. A primeira delas acontece na faixa entre 25 e 200ºC, um pouco mais elevada que a primeira etapa de perda de massa da amostra HEu10, ambas atribuídas à eliminação de água presente nos poros do material. A segunda etapa também ocorre em temperatura mais elevada, entre 200 e 350ºC, atribuída à eliminação do composto orgânico.

É importante destacar que, para o HEu10-isoftalato, os íons intercalados foram substituídos por íons isoftalato, que podem estar “encapsulados” nos poros do material 3D. Por fim, entre 350 e 1100ºC, ocorre o colapso da estrutura 3D, restando óxido de lantanídio (Ln_2O_3). Esse resultado sugere que os íons isoftalato estão presentes na estrutura 3D após a realização da troca iônica.

Figura 19 - TGA e DTG da amostra HEu10-isoftalato.



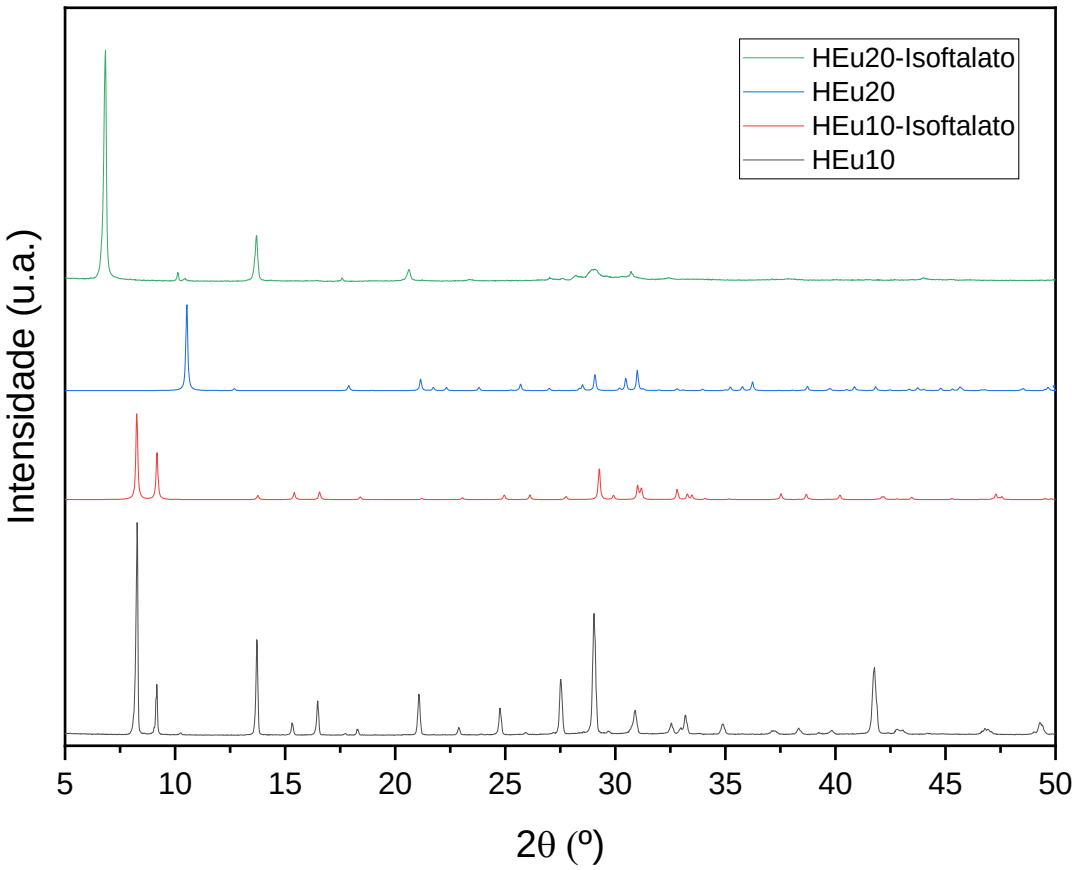
Fonte: o autor (2023)

Com o objetivo de avaliar possíveis mudanças estruturais nas amostras após realização da troca aniônica, medidas de difração de raios-X foram realizadas. A Figura 20 mostra os difratogramas obtidos para as amostras HEu10, HEu20, HEu10-isoftalato e HEu20-isoftalato.

Comparando os difratogramas das amostras HEu10 e HEu10-isoftalato pode-se observar que os picos de difração estão localizados em posições 2θ semelhantes, indicando que a estrutura tridimensional inicial permaneceu inalterada após o procedimento de troca iônica.

Entretanto, quando se compara os difratogramas para as amostras HEu20 e HEu20-isoftalato, pode-se perceber um deslocamento do pico em 2θ de 10,59º para 6,83º. Utilizando a equação da Lei de Bragg (WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011), foi calculada a distância interlamelar (distância basal) para essas amostras e os valores encontrados foram 8,35 e 12,93 Å para HEu20 e HEu20-isoftalato, respectivamente. Esse aumento pode ser justificado pela presença dos íons isoftalato inseridos entre as lamelas após procedimento de troca iônica.

Figura 20 - Difratograma de raio-X das amostras HEu10, HEu20, HEu10-isoftalato e HEu20-isoftalato para avaliação do impacto estrutural da troca iônica.



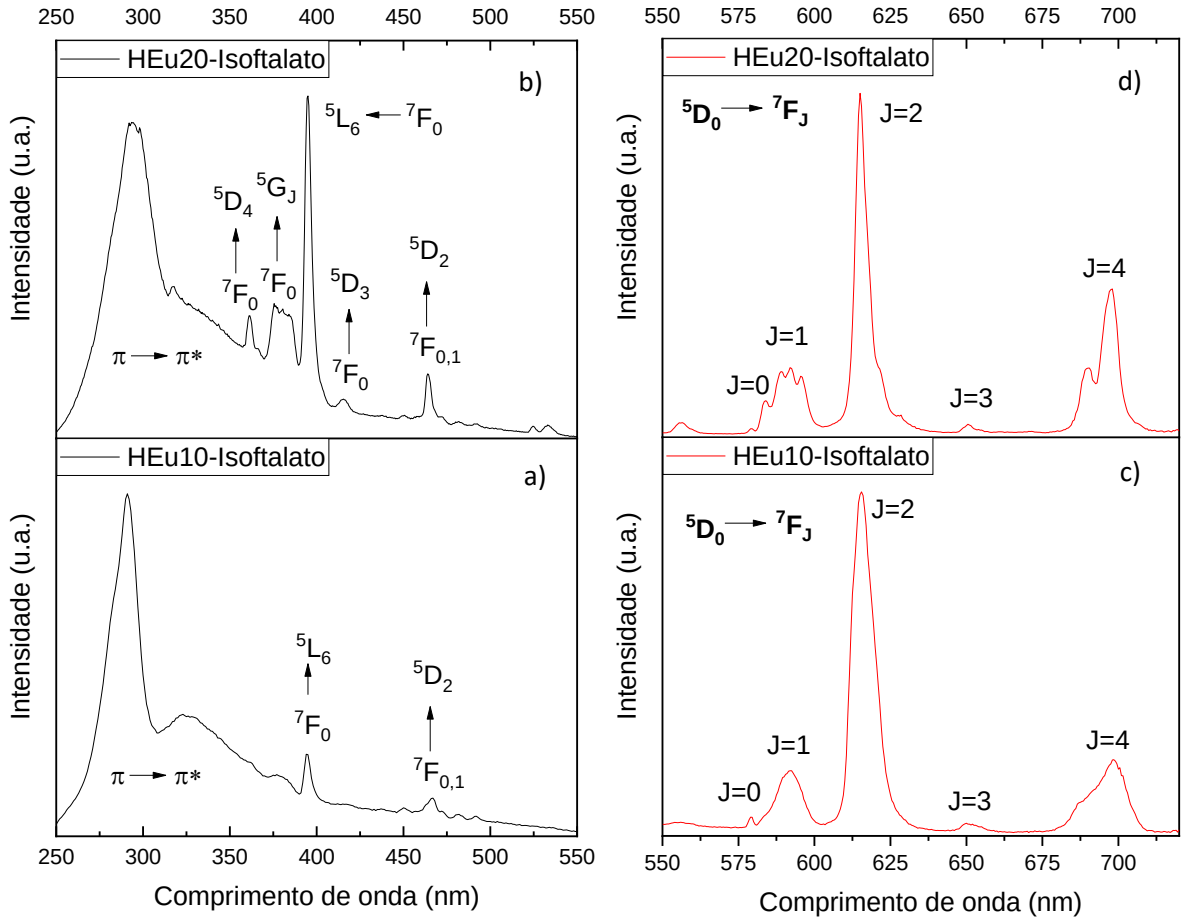
Fonte: o autor (2023)

Esse resultado está condizente com a sugestão dos espectros de FTIR, referente a existência de fortes interações entre o sensibilizador orgânico e a amostra.

As propriedades luminescentes das amostras após procedimento de troca iônica também foram avaliadas por espectroscopia de fluorescência. A Figura 21

apresenta os espectros de excitação, monitorando a emissão em 615 nm, e os de emissão, monitorando a excitação em 291 nm, dos compostos em estado sólido, na temperatura ambiente.

Figura 21 - Espectros de excitação a) HEu10-Isoftalato b) HEu20-Isoftalato monitorando a emissão em 615nm; Espectros de emissão c) HEu10-Isoftalato e d) HEu20-Isoftalato monitorando a excitação em 291nm.



Fonte: o autor (2023)

Os espectros de excitação das amostras HEu10-isoftalato e HEu20-isoftalato (Figura 21 a e b, respectivamente) apresentam uma banda larga entre 250 e 350 nm (máximo em 291 nm), atribuída às transições π → π* do isoftalato, corroborando com o resultado da análise termogravimétrica, apresentado na Figura 19. Linhas finas típicas das transições f-f intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} também são observadas. Essas linhas podem ser atribuídas às transições $^7F_{1,0} \rightarrow {}^5D_{1\text{-}4}$, $^5L_6$ e ^5G_J (ZHANG, Xuemei *et al.*, 2012). O perfil desses espectros indica que a excitação indireta do íon lantanídeo via isoftalato não é o processo mais eficiente. Contudo, quando esse resultado é comparado com os espectros de excitação das amostras HEu10 e HEu20, é possível observar que a intensidade das transições intraconfiguracionais diminui bastante, em virtude da presença do sensibilizador orgânico, principalmente para a amostra HEu10-isoftalato.

Em se tratando dos espectros de emissão das amostras HEu10-isoftalato e HEu20-isoftalato (Figura 21 c e d, respectivamente), eles apresentam as linhas características das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+}. Tais espectros também tiveram suas bandas decompostas utilizando o software de deconvolução PeakFit, versão 4.00 para uma melhor análise (Figuras 51 e 52 do APÊNDICE A). Para a amostra HEu10-isoftalato, o espectro de emissão apresenta uma pequena banda situada em 579 nm atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. A presença dessa banda sugere que o composto possui íons Eu^{3+} em um ambiente de baixa simetria. Como os níveis $^5D_0$ e $^7F_0$ não são degenerados, é esperado que um pico seja observado para cada sítio emissor não equivalente. Dessa forma, para a amostra em questão (HEu10-isoftalato), é possível observar apenas um sítio emissor.

Já para a amostra HEu20-isoftalato, o espectro de emissão apresenta uma pequena banda situada em 578 nm e uma banda um pouco mais intensa em 583 nm, ambas atribuídas à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Considerando os dados cristalográficos publicados para essa estrutura, o composto lamelar apresenta dois poliedros de coordenação distintos, um nonacoordenado e outro octacoordenado. Sendo assim, é possível que os íons Eu^{3+} tenham ocupado preferencialmente um dos poliedros de coordenação. Isso justifica o fato de a banda situada em 583 nm ser mais intensa que aquela situada em 578 nm no espectro deconvoluído.

No que se refere às demais bandas dos espectros de emissão, elas foram atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1\text{-}4}$, localizadas em comprimentos de onda conforme a literatura (BINNEMANS, 2015). A decomposição dos espectros permitiu observar

os quantitativos de subníveis (níveis *stark*) apresentados na Tabela 2. Em ambos os casos, eles estão condizentes com os quantitativos esperados para compostos da classe de simetria ortorrômbica, a mesma atribuída a essas estruturas previamente reportadas.

Tabela 2 - Número de subníveis observados a partir da deconvolução dos espectros de emissão em comparação com o número máximo de subníveis esperados para a classe de simetria ortorrômbica.

Amostra	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4
HEu10-isoftalato	1	3	3	1	2
HEu20-isoftalato	2*	1	3	1	3
Estruturas da classe ortorrômbica(BINNEMANS, 2015) - máximo	1	3	5	7	9

*indica a existência de pelo menos dois sítios emissores de baixa simetria.

Fonte: o autor (2023)

Os parâmetros de intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (Ω_2 e Ω_4), as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}), valores de eficiência quântica (η) e tempo de vida experimentais estão listados na Tabela 3. Os valores foram calculados segundo a teoria de Judd-Ofelt tendo como referência a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, uma vez que a mesma segue o mecanismo de dipolo magnético, e, portanto é independente do ambiente químico do lantanídeo (DUTRA; FREIRE, 2013).

Tabela 3 - Valores experimentais dos parâmetros de intensidade Ω2 e Ω4, taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) das amostras.

Amostra	Ω2 (cm^2)	Ω4 (cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	η (%)
HEu10	$2{,}41\times10^{-20}$	$2{,}69\times10^{-20}$	182,50	5699,84	3,10
HEu10-Isoftalato	$7{,}33\times10^{-20}$	$5{,}98\times10^{-20}$	378,32	5504,02	6,43
HEu20	$2{,}59\times10^{-20}$	$5{,}31\times10^{-20}$	238,69	5643,66	4,05
HEu20-Isoftalato	$5{,}44\times10^{-20}$	$7{,}98\times10^{-20}$	348,30	5534,04	5,92

Fonte: o autor (2023)

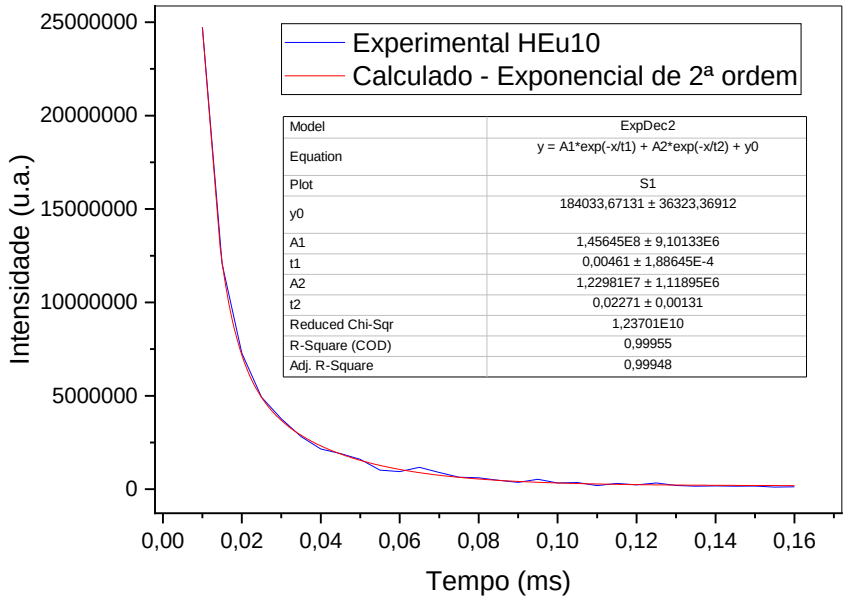
O valor de Ω_2 para as amostras HEu10 e HEu20, respectivamente, é relativamente baixo, em comparação a sistemas com β-dicetonas (SANTOS, E. R. DOS *et al.*, 2006), podendo ser atribuído a um reduzido grau de polarização do ambiente químico dos hidróxidos em comparação a tais ligantes. Entretanto, estes valores são comparáveis a outros compostos de Eu^{3+} coordenados por ligantes sem grupos cromóforos (SILVA, W. E. *et al.*, 2010). Quando essas amostras são utilizadas para realizar a troca aniônica, a presença do isoftalato altera significativamente os valores de Ω_2, chegando a duplicar para a amostra HEu20-isoftalato e triplicar para a amostra HEu10-isoftalato. Esse resultado está de acordo com o aumento da polarizabilidade, o que era esperado em virtude do grupo cromóforo proveniente do sensibilizador orgânico. O valor elevado de Ω_4 para a amostra HEu20 sugere baixo grau de rigidez no sistema (DRIESEN *et al.*, 2002), o que é condizente com o fato de que essa amostra apresenta estrutura lamelar. Contudo, o valor de Ω_4 para o composto HEu10 é bem menor quando comparado ao da amostra HEu20, o que está de acordo com a estrutura tridimensional mais rígida. Avaliando esse parâmetro após realizar a troca aniônica, é possível observar valores mais elevados de Ω_4 para as amostras HEu10-isoftalato e HEu20-isoftalato, em comparação com as respectivas amostras de partida, o que é condizente com uma diminuição da rigidez desses sistemas.

As taxas de decaimento mostram que as redes apresentam melhores canais de decaimento não radiativo em comparação com os canais radiativos. Essas observações experimentais são esperadas visto que os compostos são formados por grupos hidróxidos diretamente ligados aos íons Eu^{3+} e os estiramentos das ligações O-H funcionam como bons supressores de luminescência (SAILAJA *et al.*, 2011). Por outro lado, quando avaliamos as taxas de decaimento radiativas, observamos que a troca iônica provoca um aumento de 107% para a amostra HEu10-isoftalato, em comparação com a amostra HEu10, e de 46% para a amostra HEu20-isoftalato, em comparação com a amostra HEu20. Estes valores têm impacto direto nas respectivas eficiências quânticas e tempos de vida.

As curvas de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do íon európio para as amostras HEu10, HEu20, HEu10-isoftalato e HEu20-isoftalato são apresentadas nas Figuras 22 a 25. Essas curvas foram ajustadas a decaimentos exponenciais de segunda ordem nas seguintes condições: i) para as amostras sem isoftalato, excitação monitorada em 396 nm e emissão em 615 nm; ii) para as amostras com

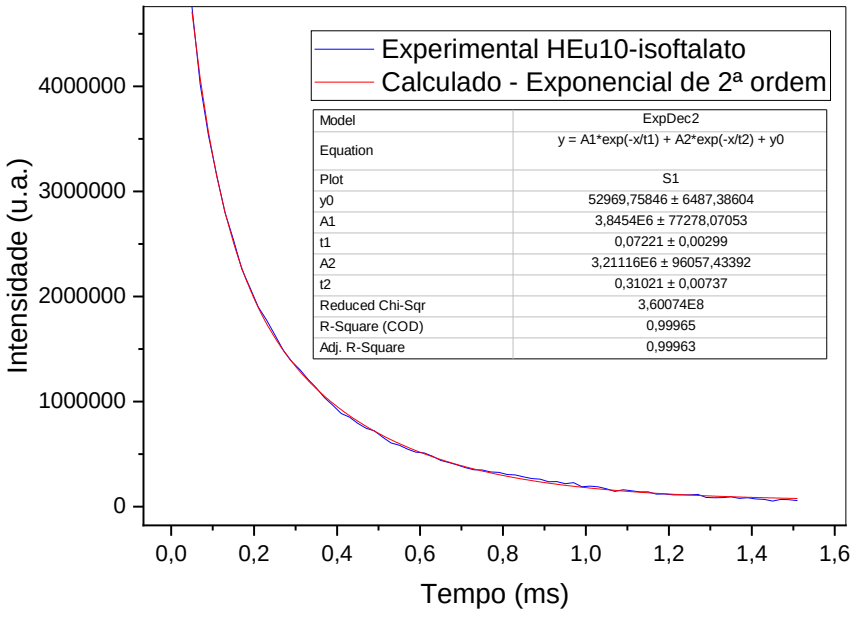
isoftalato, excitação monitorada em 291 nm e emissão em 615 nm. Estes ajustes foram interpretados como resultado da contribuição de dois sítios de simetria (ABREU *et al.*, 2013), tendo em vista a existência de dois poliedros de coordenação distintos para cada estrutura (tridimensional e lamelar) discutida previamente.

Figura 22 - Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do íon Eu^{3+} da amostra HEu10. λ_{exc} 396 nm e λ_{ems} 615 nm.



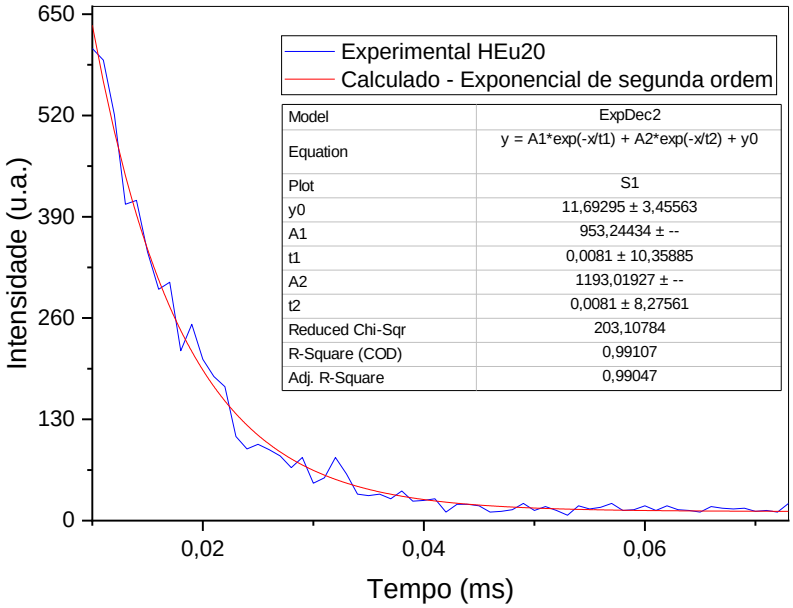
Fonte: o autor (2023)

Figura 23 - Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do íon Eu^{3+} da amostra HEu10-isoftalato. λ_{exc} 291 nm e λ_{ems} 615 nm.



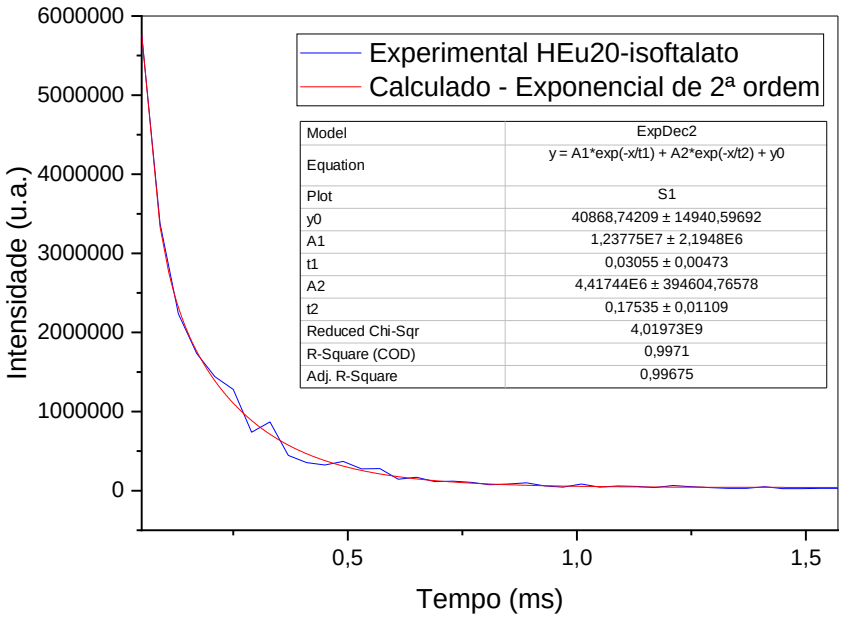
Fonte: o autor (2023)

Figura 24 - Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do íon Eu^{3+} da amostra HEu20. λ_{exc} 396 nm e λ_{ems} 615 nm.



Fonte: o autor (2023)

Figura 25 - Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do íon Eu^{3+} da amostra HEu20-isoftalato. λ_{exc} 291 nm e λ_{ems} 615 nm.



Fonte: o autor (2023)

Os valores de tempo de vida calculados podem ser observados na Tabela 4. Considerando o tipo de material em estudo, esses valores estão condizentes com aqueles publicados por Gao e colaboradores (GAO, X. *et al.*, 2014).

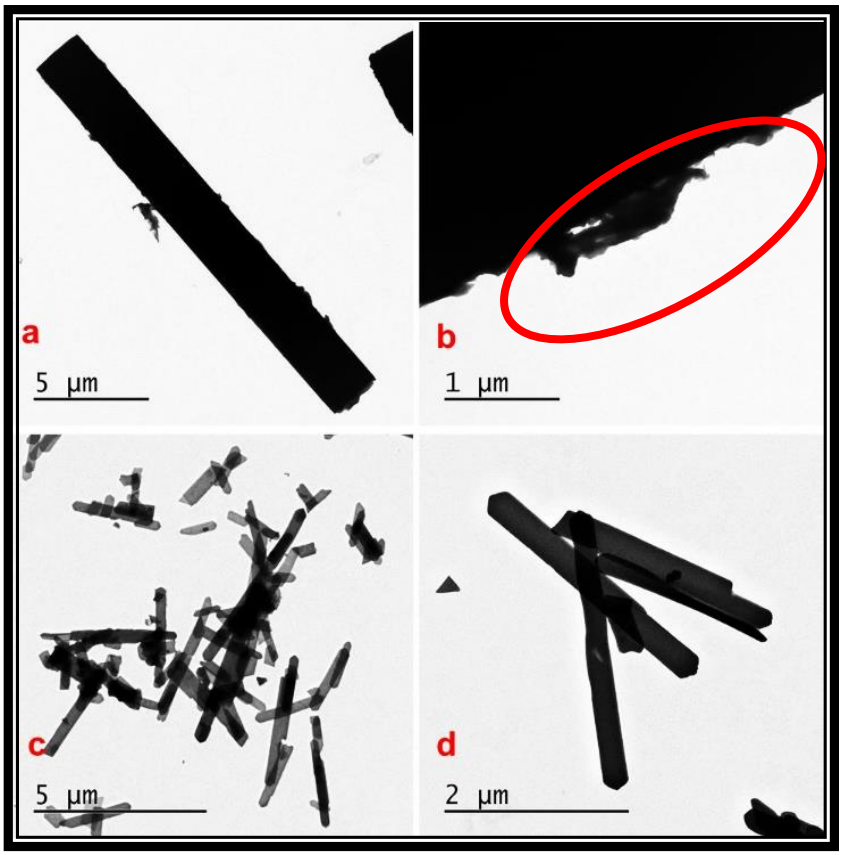
Tabela 4 - Tempos de vida do estado emissor dos íons Eu^{3+}, calculados por decaimento exponencial de segunda ordem.

Amostra	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
HEu10	0,0046	0,0227
HEu10-isoftalato	0,0722	0,3102
HEu20	0,0081	0,0081
HEu20-isoftalato	0,0305	0,1753

Fonte: o autor (2023)

Uma avaliação morfológica das amostras após procedimento de troca iônica foi realizada a partir de medidas de microscopia eletrônica de transição. As imagens obtidas podem ser observadas na Figura 26.

Figura 26 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão: amostra HEu10-isoftalato (a, b) e amostra HEu20-isoftalato (c, d).



Fonte: o autor (2023)

É possível observar que a morfologia da amostra HEu10-isoftalato tem um formato de bastão, condizente com a morfologia de agulha observada na microscopia eletrônica de varredura (Figura 6). Observa-se ainda a presença de um material na superfície desse bastão, destacado em vermelho na Figura 26(b), a qual foi obtida por aproximação. De forma hipotética esse material foi atribuído ao isoftalato que poderia estar presente na superfície da amostra, porém, essa hipótese foi descartada em virtude da ausência de sinais característicos do composto orgânico no espectro de infravermelho (Figura 16).

No que se refere à morfologia da amostra HEu20-isoftalato, observa-se (Figura 26 (c) e (d)) a existência de um material em folhas desordenadas de espessura muito finas. Esse resultado está de acordo com as imagens de MEV apresentadas na Figura 6 anteriormente, que apresentou morfologia lamelar, como também com os resultados de difração de raios-X, que apresentou deslocamento do pico relativo ao plano de difração (010) para menores valores de 2θ. A desordem das folhas pode ser atribuída ao procedimento de troca iônica com isoftalato, o que provocou a esfoliação da amostra, conforme relatado na literatura (KARTHIKEYAN *et al.*, 2021; SONG, F.; HU, X., 2014). A esfoliação provoca um aumento da área superficial do material, uma propriedade importante para aplicações como adsorção e catálise (WANG, Jiawei *et al.*, 2012).

5.4 DOS TESTES DE ADSORÇÃO

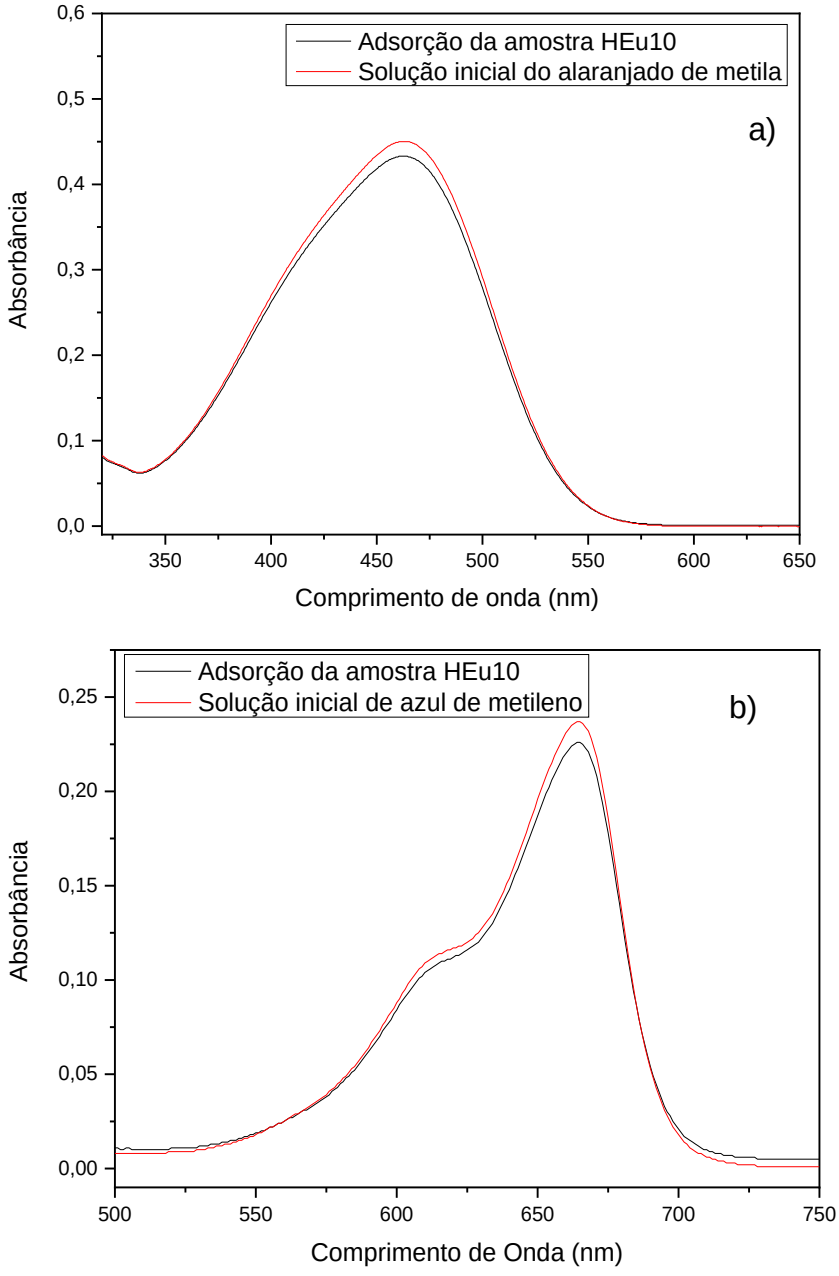
As amostras HEu10, HEu10-isoftalato, HEu20 e HEu20-isoftalato foram aplicadas nos testes de adsorção de corantes catiônicos e aniônicos, utilizado como representantes o azul de metileno e o alaranjado de metila, respectivamente. A espectrofotometria de UV-vis foi utilizada como técnica de análise, através da variação da intensidade da absorbância dos espectros obtidos.

Considerando a amostra HEu10, testes iniciais mostraram que ela não tem capacidade de adsorver nenhum dos corantes utilizados nesse trabalho. Pode-se observar que não houve redução significativa na intensidade da absorbância de nenhum dos espectros apresentados na Figura 27 em relação a concentração inicial de cada um dos corantes em estudo. Este resultado sugere que o tamanho das moléculas dos respectivos corantes é maior do que o tamanho dos poros presentes

na estrutura tridimensional da amostra HEu10, impedindo que ambos os corantes sejam adsorvidos nos poros desse material.

O mesmo comportamento pode ser esperado para a amostra HEu10-isoftalato (Figura 28) uma vez que o resultado da análise termogravimétrica (Figuras 18 e 19) sugeriu que os íons isoftalato estão presentes, de forma encapsulada, substituindo os íons cloreto.

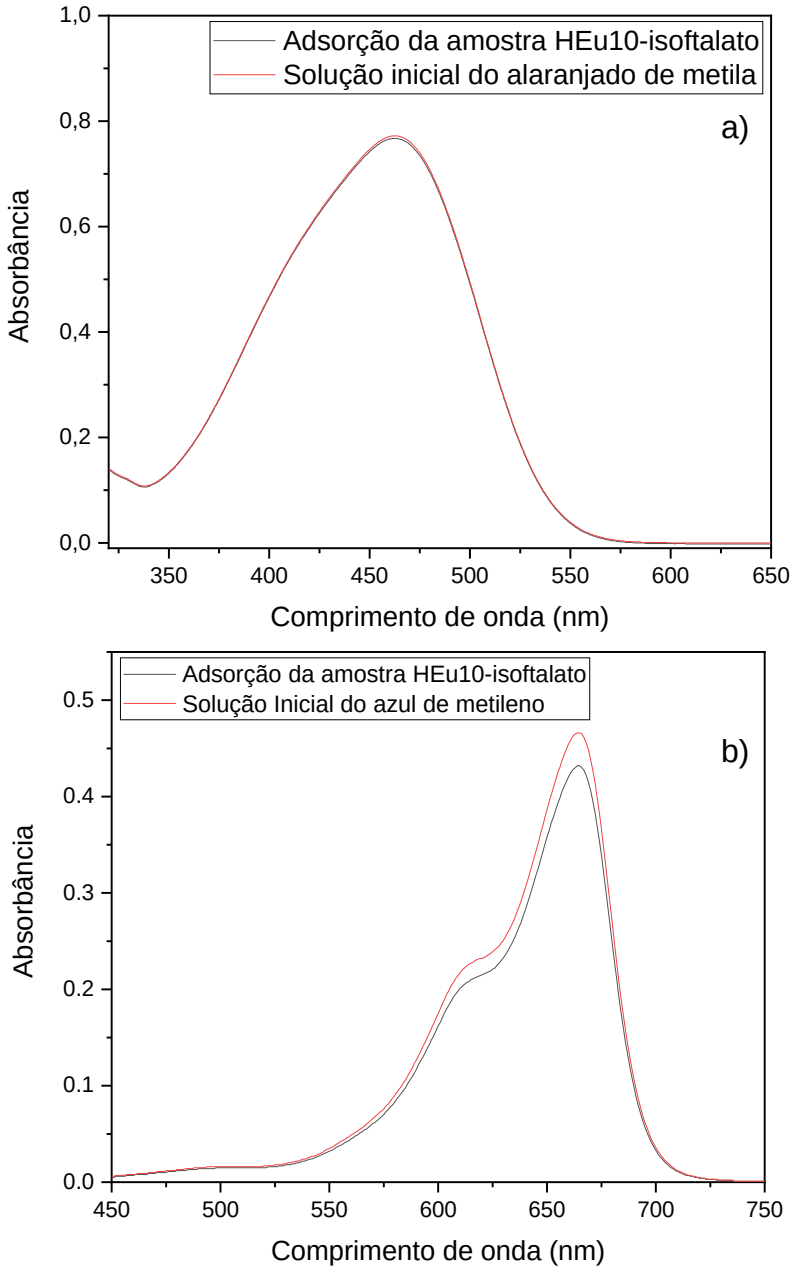
Figura 27 - Espectrofotômetros de UV-Vis para o processo de adsorção dos corantes alaranjado de metila (a) e azul de metileno (b), utilizando como adsorvente a amostra HEu10.



Fonte: o autor (2023)

Dessa forma, as amostras HEu10 e HEu10-isoftalato não podem ser utilizadas para o processo de adsorção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila, em virtude dos poros já estarem preenchidos antes do processo de adsorção.

Figura 28 - Espectrofotômetros de UV-Vis para o processo de adsorção dos corantes alaranjado de metila (a) e azul de metileno (b), utilizando como adsorvente a amostra HEu10-isoftalato.

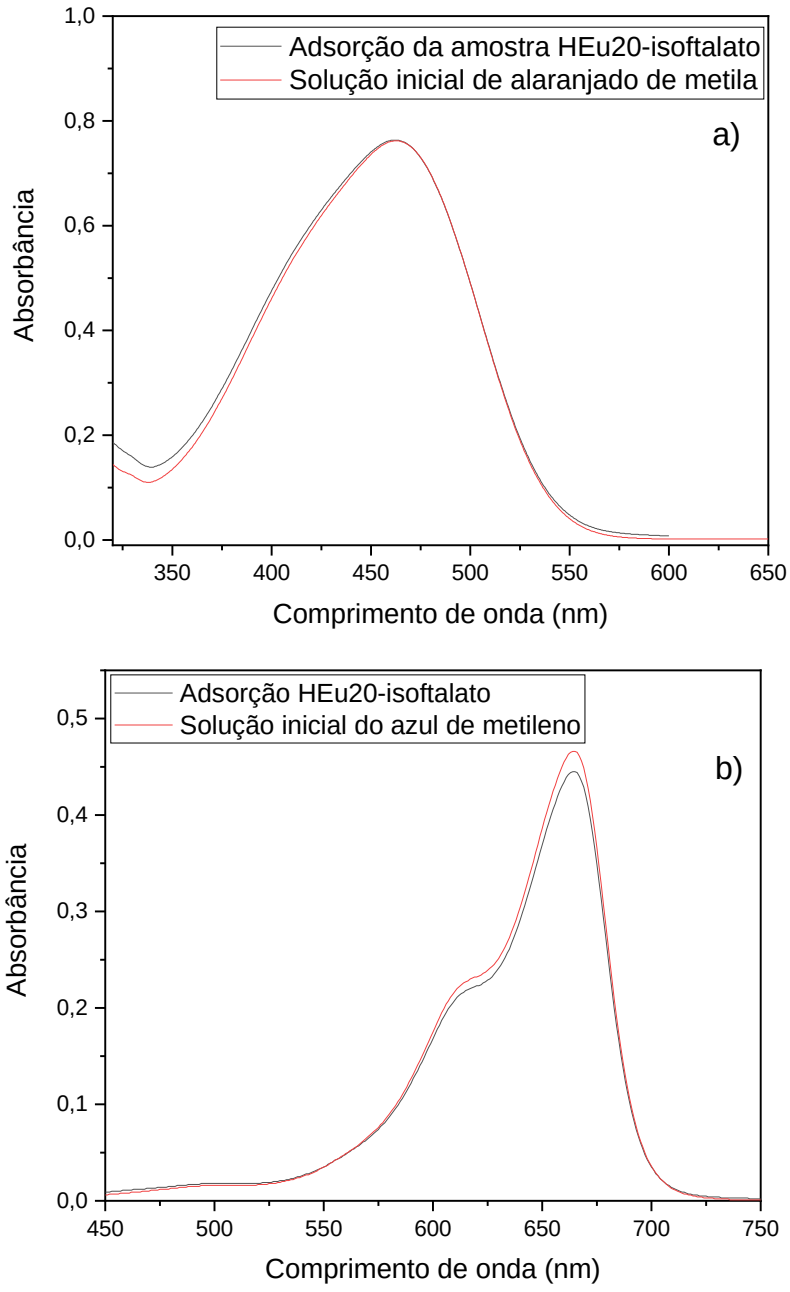


Fonte: o autor (2023)

Para a amostra HEu20-isoftalato (Figura 29), pode-se observar que os espectros também não apresentam variação significativa na intensidade da

absorbância quando ambos os corantes, azul de metileno e alaranjado de metila, são utilizados no processo de adsorção.

Figura 29 - Espectrofotômetros de UV-Vis para o processo de adsorção dos corantes alaranjado de metila (a) e azul de metileno (b), utilizando como adsorvente a amostra HEu20-isoftalato

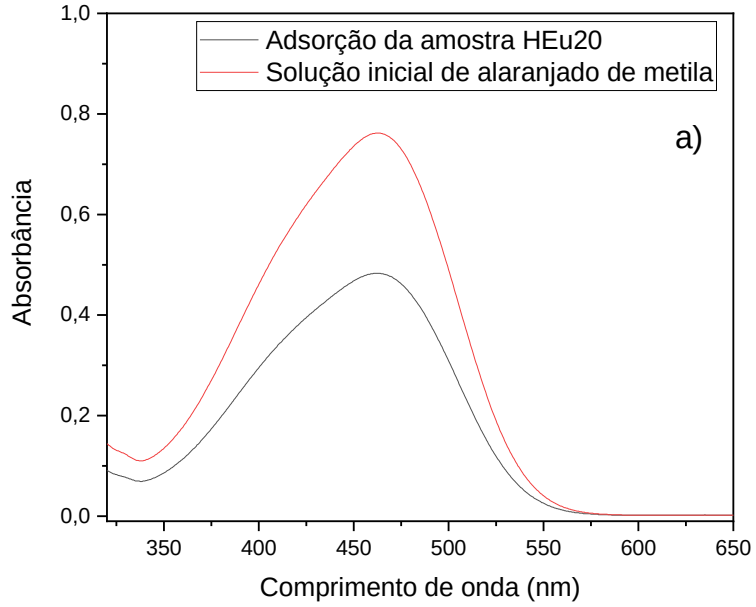


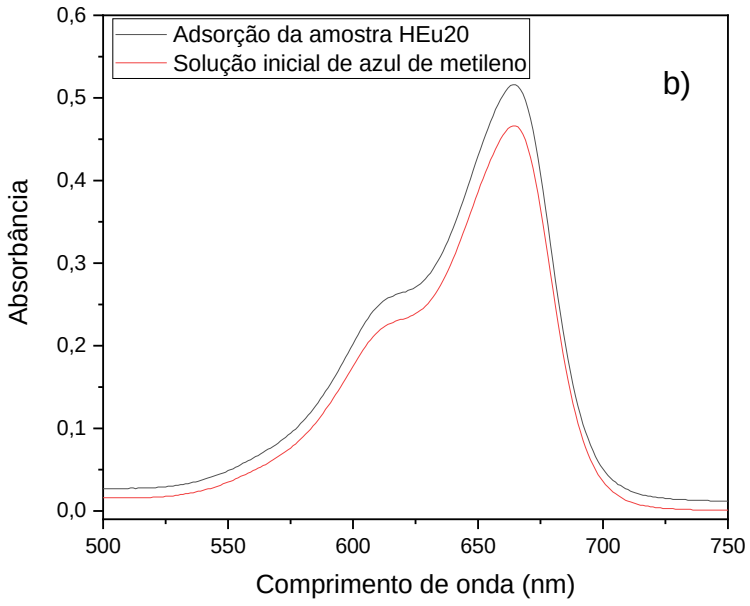
Fonte: o autor (2023)

Este resultado indica que o material HEu20-isoftalato, apesar de apresentar uma estrutura lamelar, também não é capaz de adsorver nenhum dos corantes estudados. Este comportamento pode ser explicado uma vez que, conforme os

dados de FTIR (Figura 17), o íon isoftalato está ligado nas lamelas do material, impedindo a interação da lamela com os corantes. Com isso o número de sítios de adsorção do material diminui. Por outro lado, quando a amostra HEu20 é analisada (Figura 30), um comportamento diferente é observado.

Figura 30 - Espectrofotômetros de UV-Vis para o processo de adsorção dos corantes alaranjado de metila (a) e azul de metileno (b), utilizando como adsorvente a amostra HEu20.





Fonte: o autor (2023)

Na Figura 30 (b), tem-se uma ligeira redução na intensidade do espectro quando o corante azul de metileno é utilizado. Este resultado pode estar associado à estrutura lamelar do próprio material, cujas lamelas são carregadas positivamente e

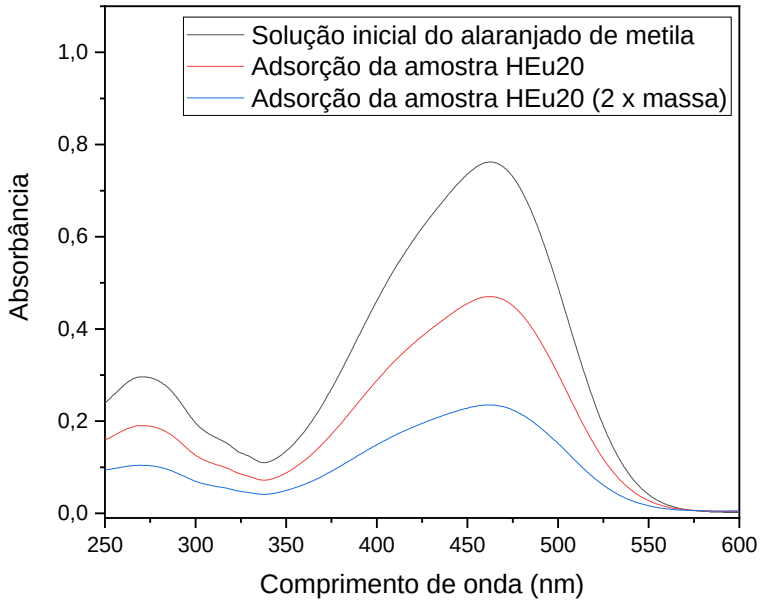
estabilizadas por ânions Cl^-. Considerando que este corante é catiônico, o processo de adsorção se torna prejudicado, não sendo possível substituir os íons cloreto pelo corante. Resultado semelhante foi observado por Bharali e colaboradores (BHARALI; DEKA, 2017), quando os autores utilizaram o material CuMgAl-LDH, com razão Cu:Mg de 3:1, para adsorver, dentre outros corantes, o azul de metileno, tendo como percentual de remoção o valor de 5%, muito abaixo quando comparado com a captura de corantes aniônicos (BHARALI; DEKA, 2017). Quando a adsorção do alaranjado de metila é avaliada (Figura 30 (a)), percebe-se uma redução significativa da intensidade do espectro de UV-vis do corante. Esse comportamento pode ser justificado em virtude do processo de troca iônica dos íons cloreto por moléculas do corante, também aniônico, na amostra HEu20.

Mediante os testes iniciais, pode-se perceber que os melhores resultados obtidos se referem ao material HEu20 utilizando o corante alaranjado de metila. Com o intuito de averiguar a influência da massa de adsorvente utilizada no processo de adsorção, a Figura 31 apresenta os espectrofotômetros de UV-Vis dos processos de adsorção do corante alaranjado de metila utilizando massas diferentes da amostra HEu20.

Pode-se observar uma redução significativa quando a concentração final do corante é comparada com a concentração inicial, após o processo de adsorção, em função da variação de massa do material adsorvente utilizado. Isso pode estar relacionado ao aumento de sítios ativos para o processo de adsorção devido ao aumento da massa do adsorvente HEu20 (HASSANI, EL *et al.*, 2017).

Com os valores máximos de absorção observados na Figura 31, a equação da reta obtida a partir de uma curva de calibração (ver Figuras 47 e 48 do APÊNDICE A) e utilizando as Equações 7 e 8 exibidas no item 4.6, pode-se obter as máximas capacidades de adsorção, bem como as porcentagens de remoção de cada um dos materiais utilizados como adsorventes para o processo de captura do corante alaranjado de metila. Os dados estão apresentados na Tabela 5.

Figura 31 - Espectrofotômetros de UV-Vis para o processo de adsorção do corante alaranjado de metila, utilizando como adsorvente a amostra HEu20 com variação de massa.



Fonte: o autor (2023)

A Tabela 5 mostra os dados de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção do corante alaranjado de metila quando as amostras HEu10 e HEu20 são utilizadas como materiais adsorventes. Pode-se observar que ocorre adsorção quando ambas as amostras são utilizadas. No entanto, essa capacidade é mais pronunciada para a amostra com estrutura lamelar em detrimento daquela com estrutura tridimensional. Nesse sentido, observa-se uma máxima capacidade de remoção de 6,52 mg g^{-1} e uma porcentagem de remoção de 35% para a amostra HEu20, em comparação com 0,29 mg g^{-1} e 2%, respectivamente, para a amostra HEu10.

Tabela 5 - Dados de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção para o processo de adsorção do corante alaranjado de metila utilizando como adsorvente as amostras HEu10 e HEu20.

Adsorvente	Quantidade adsorvida (qe / mg g^{-1})	Porcentagem removida (%)
HEu10	0,29	2%
HEu20	6,52	35%
HEu20 (2x)	6,17	70%

Fonte: o autor (2023)

Considerando o aumento da massa do material adsorvente, pode-se observar uma redução da capacidade de adsorção, de 6,52 para 6,17 mg g^{-1}, com aumento da porcentagem de remoção, de 35 para 70%. Esse resultado está em acordo com a literatura, onde há relatos de que quanto maior a massa do adsorvente, maior será o número de sítios disponíveis. Dessa forma, a massa de corante presente na solução competirá com os sítios presentes, fazendo com que a relação massa adsorvida e massa adsorvente (Equação 7) diminua (ZAGHOUANE-BOUDIAF; BOUTAHALA; ARAB, 2012). Portanto, a capacidade de adsorção é inversamente proporcional à massa do adsorvente.

Como já descrito na introdução deste trabalho, é raro encontrar estudos de adsorção de corantes utilizando hidróxidos lamelares com lantanídeos em sua estrutura. Nesse sentido, os dados de adsorção encontrados no presente estudo foram comparados com materiais do tipo HDL sintetizados com metais de transição. Esta comparação pode ser observada na Tabela 6, a seguir.

Tabela 6 - Dados comparativos para o processo de adsorção do corante alaranjado de metila utilizando adsorventes do tipo HDL, realizados à temperatura ambiente e com pH em torno de 7,00.

Adsorvente	**C_o (mg/L)/ $m_{adsorvente}$ (g)**	**Qt / mg/g**	**%**	**Referência**
HEu20	10 / 0,01	6,17	70	Esse estudo.
CuMgAl LDH	20 / 0,005	79,20	98	(BHARALI; DEKA, 2017)
Fe_3O_4/ZnCr-LDH	50 / 0,05	240,16	81	(CHEN, D. *et al.*, 2012)
ZnAl–LDH	100 / 0,01	1153,00	70	(HUANG, G. *et al.*, 2017)
NiFe-LDH	10 / 0,02	205,76	92	(LU, Y. *et al.*, 2016)
MgNiAl–C	50 / 0,01	16,00	80	(ZAGHOUANE-BOUDIAF; BOUTAHALA; ARAB, 2012)

Fonte: o autor (2023)

Quando os resultados obtidos neste trabalho são comparados com aqueles encontrados na literatura, pode-se observar que o valor de máxima capacidade de adsorção da amostra HEu20 encontra-se inferior aos demais resultados. Por outro lado, o valor de porcentagem de remoção está próximo aos dados da literatura. Considerando que neste trabalho foram feitos testes preliminares, e que em um estudo completo de adsorção são buscadas as melhores condições possíveis para se obter os melhores resultados, pode-se dizer que o material lamelar HEu20 tende a ser um material promissor para o processo de captura de corantes aniônicos, como o alaranjado de metila, de águas residuais.

6 CONCLUSÕES PARCIAIS DO ESTUDO COM OS HIDRÓXIDOS FRAMEWORKS

Os hidróxidos tridimensionais bimetálicos de terras-raras foram sintetizados de acordo com o procedimento previamente publicado, sem modificações. O estudo do comportamento estrutural desses compostos obtidos com íons Tm^{3+}, Tb^{3+} e Eu^{3+} mostrou que é possível obter redes de hidróxidos 3D com substituição de 20% dos íons Yb^{3+} por íons Tm^{3+} e Tb^{3+}. Contudo, a substituição de 20% de Yb^{3+} por Eu^{3+} levou a formação de uma estrutura lamelar. Os dados sugerem que a porcentagem máxima de Eu^{3+} que pode ser incluída na estrutura tridimensional é de 19%. Os dados cristalográficos para ambos os compostos 3D e lamelar estão de acordo com a literatura. A distância basal calculada para a amostra HEu20 foi de 8,35 Å.

Os dados de luminescência das amostras contendo íons Tm^{3+} mostraram uma banda larga de emissão na região do azul do espectro eletromagnético, mas não foi possível identificar as bandas de transição eletrônica características desse íon. Para as amostras obtidas com Tb^{3+} as bandas de emissão características foram observadas. Já para as amostras obtidas com Eu^{3+}, foi observado que os processos de excitação e emissão estão centrados no íon lantanídeo. As bandas de emissão características do európio foram observadas, inclusive aquela referente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

Isoftalato de sódio foi utilizado como sensibilizador da luminescência dos compostos obtidos com európio e possibilitou um aumento do rendimento quântico de 107% e 46% para as amostras HEu10-isoftalato e HEu20-isoftalato, respectivamente, quando comparados com as amostras HEu10 e HEu20. Os tempos de vida foram ajustados a decaimentos exponenciais de 2ª ordem para todas as amostras, indicando a existência de dois centros emissores. Esse resultado está de acordo com os dados cristalográficos das amostras obtidas. Espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica foram utilizados para avaliar a presença do isoftalato nas amostras.

Medidas de DRX das amostras HEu10-isoftalato e HEu20-isoftalato sugerem que as estruturas 3D e lamelar foram mantidas após realização da troca iônica. Entretanto, a partir da microscopia eletrônica de transmissão, foi verificado que

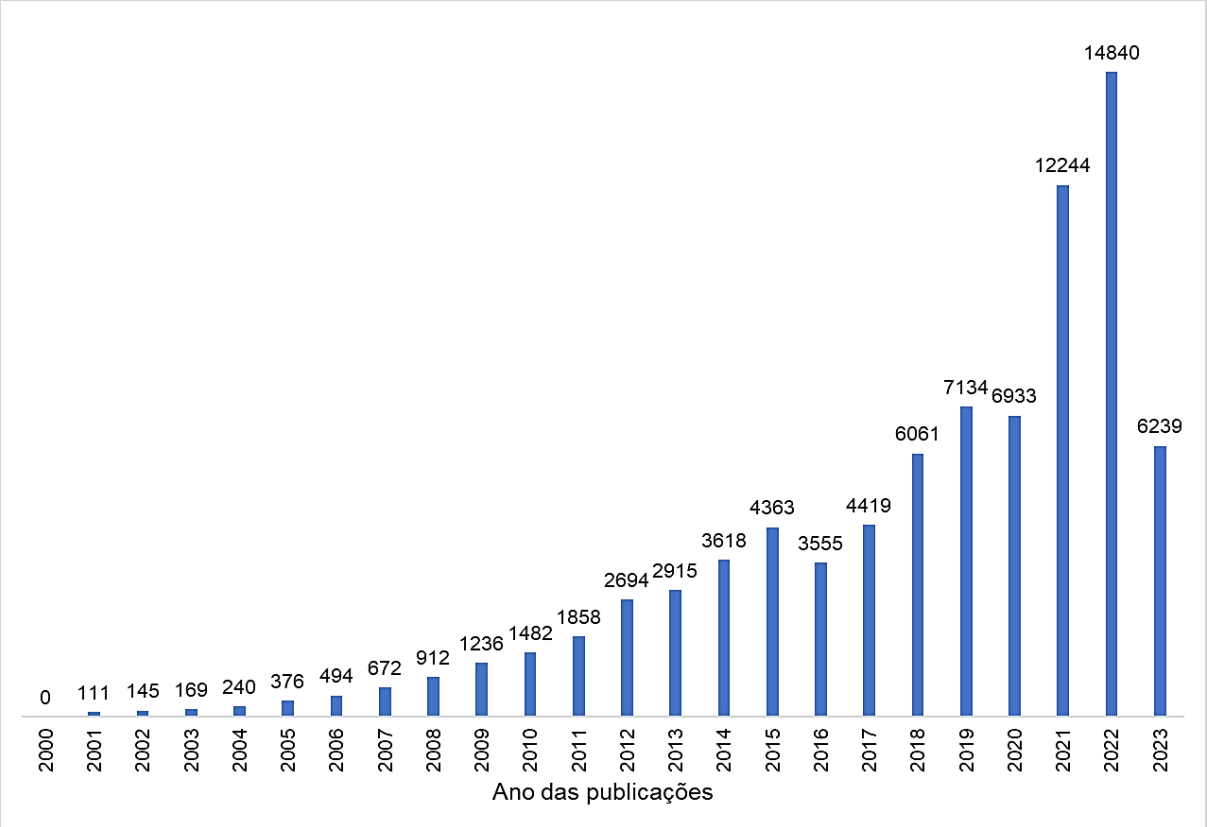
ocorre a esfoliação da amostra lamelar com a inclusão do sensibilizador orgânico. A distância basal experimental para a amostra HEu20-isoftalato foi de 12,93 Å.

As amostras HEu10, HEu20, HEu10-isoftalato e HEu20-isoftalato foram testadas como adsorventes de corantes azul de metileno e alaranjado de metila em água. Nenhuma das amostras apresentou bons resultados para a adsorção do azul de metileno. Já para o alaranjado de metila, a amostra HEu20 se mostrou promissora. Em testes preliminares, 10 mg dessa amostra conseguiu adsorver 70% do corante presente em 10 mL de uma solução de alaranjado de metila 10 mg L^{-1}.

7 METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: APLICAÇÃO EM PROCEDIMENTO DE DISPERSÃO DE MATRIZ EM FASE SÓLIDA (MSPD)

As últimas décadas assistiu a um grande crescimento da quantidade de estudos sobre a obtenção e aplicação de materiais conhecidos como *Metal-Organic Frameworks* (MOF's) (CHUHADIYA *et al.*, 2021). Este aumento pode ser visualizado na Figura 32, a qual mostra a evolução da quantidade de trabalhos publicados sobre este assunto nos últimos 23 anos. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*), os MOF's constituem um campo interdisciplinar, com suas origens na química inorgânica e de coordenação, que se expandiu rapidamente, atraindo também o interesse da indústria química (BATTEN *et al.*, 2013).

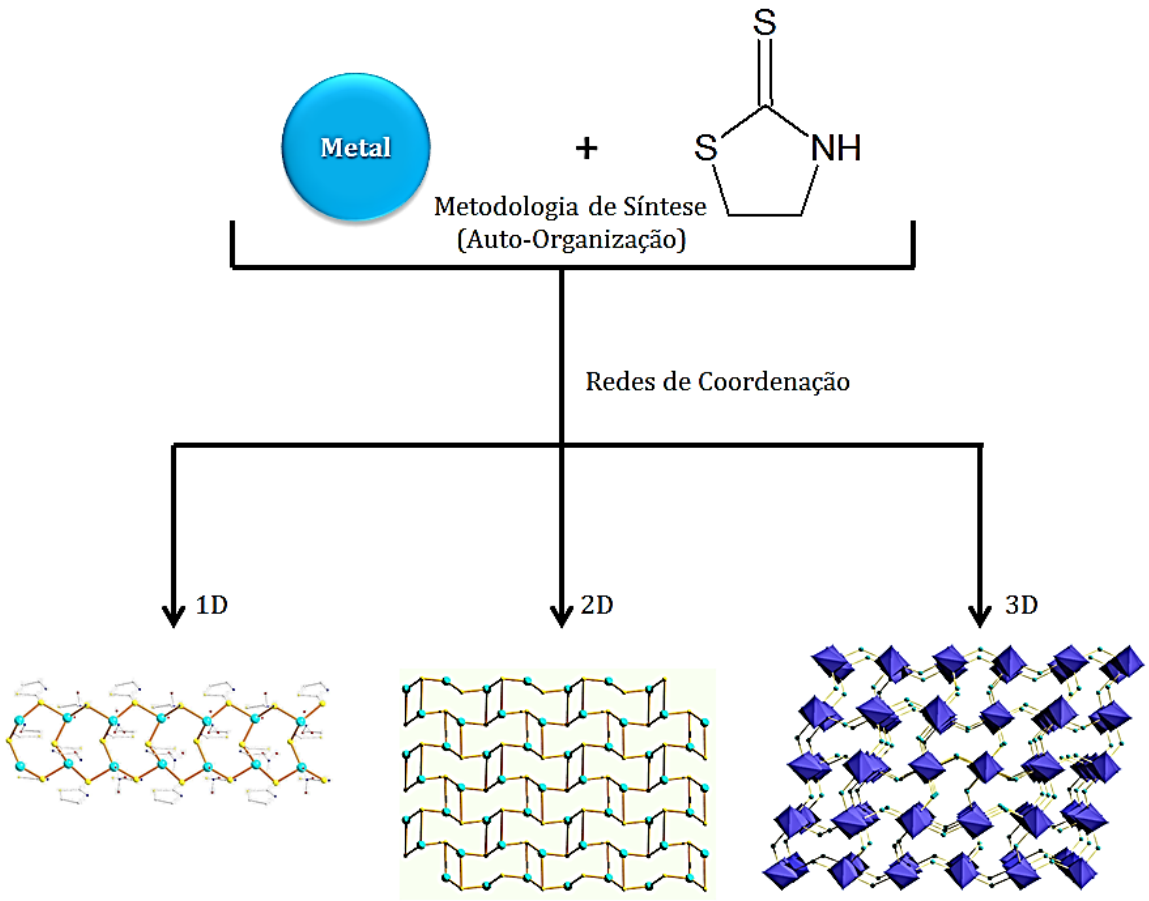
Figura 32 - Gráfico ilustrativo do número de trabalhos publicados que contêm a palavra "*Metal-Organic Framework*" como assunto, quando a pesquisa é realizada no portal de periódicos da CAPES.



Fonte: o autor (2023)

De modo geral um MOF é formado a partir de íons metálicos e ligantes orgânicos que se auto-organizam formando redes de coordenação em até três dimensões (3D) (Figura 33) (DANG, S.; ZHU, Q. L.; XU, Q., 2018). O termo *metal-organic framework* é adequado para qualquer material constituído por nós de íons metálicos. Além disso, estes materiais apresentam características interessantes, tais como: estruturas microcristalinas bem definidas, formadas por *clusters* polinucleares e, muitas vezes, apresentam porosidade permanente (COOK; ZHENG, Y. R.; STANG, 2013).

Figura 33 - Estruturas 1D, 2D e 3D de MOF's obtidos a partir da união de íons Ag^{+} e o ligante orgânico 1,3-tiazolidina-2-tiona



Fonte: (WEI, X. *et al.*, 2008).

Diante disso, é possível afirmar que o grande interesse no estudo desses materiais ocorre devido a cinco fatores principais (FENG, Y.; WANG, Yixian; YING, 2021; LI, G. P. *et al.*, 2019; QIN; ZHENG, H. G., 2017): i) avanços na química de *clusters*; ii) desenvolvimento da síntese orgânica pertinente a preparação de ligantes e modificação pós-sintética; iii) *design e*strutural; iv) crescimento de pesquisas interdisciplinares sobre MOF; v) o potencial cada vez maior de suas aplicações.

Recentemente, Liu *et al.* publicou uma revisão sobre a síntese e aplicação de compósitos a base de MOF's (LIU, Jiewei *et al.*, 2021). Em se tratando das aplicações, a grande área superficial e a porosidade desses materiais têm se mostrado como propriedades fundamentais (LIU, Jichao *et al.*, 2020). Tais compósitos, formados a partir da interação controlável dos MOF's e outros compostos (a exemplo de nanopartículas, redes orgânicas covalentes e polímeros) permitem a criação de novos materiais multifuncionais. Muitos trabalhos podem ser encontrados na literatura reportando a utilização de MOF's na adsorção e separação de gases (AHMED; JHUNG, 2014; DU; LI, Z.; YANG, B., 2021; LIU, Jiewei *et al.*, 2021; RODENAS *et al.*, 2015). Além disso, outras aplicações como catálise (DANG, Q. *et al.*, 2021; RUI *et al.*, 2018), aplicações biológicas (MCKINLAY *et al.*, 2010; WANG, H. S.; WANG, Y. H.; DING, 2020), sensores químicos (CHENG, W. *et al.*, 2021) e aplicações analíticas (LI, S. *et al.*, 2018; ZHANG, H. *et al.*, 2020) também têm sido reportadas.

A síntese e aplicação de MOF's contendo íons lantanídeos é um campo de pesquisa cada vez mais atraente para a química de coordenação e a engenharia de cristais. Isso porque os íons Ln^{3+} possuem elevada afinidade por ligantes que possuem átomos doadores classificados como duros pela teoria de Pearson, principalmente os ácidos carboxílicos que apresentam anéis aromáticos piridínico (BAI, H.; WU, Z.; HU, M., 2015). Devido ao elevado número de coordenação desses centros metálicos, é possível obter uma variedade de estruturas, com diversos modos de coordenação, formando redes, incluindo 2D e 3D (LU, Z. Z. *et al.*, 2011).

Além dessas características, os íons lantanídeos trivalentes apresentam excelentes propriedades luminescentes, com emissão de cores puras resultantes das transições eletrônicas dos elétrons f (MOORE *et al.*, 2008). Dessa forma, MOF's a base de lantanídeos são cientificamente interessantes por sua monocromaticidade

e por seus espectros de emissão com picos finos (LUCKY *et al.*, 2011), tornando-se excelentes candidatos para o desenvolvimento de sondas e outros materiais fotoluminescentes (BAI, H.; WU, Z.; HU, M., 2015).

No que se refere à aplicação de MOF's como sorventes em procedimentos de dispersão de matriz em fase sólida (MSPD), ela se dá por conta da necessidade de desenvolver novos materiais para a extração, purificação e separação de analitos em uma larga faixa de polaridade (JOA *et al.*, 2009) na tentativa de diminuir a quantidade de amostra utilizada, realizar análises mais rápidas, com baixo custo, bem como melhorar a seletividade em relação aos sorventes convencionais.

O primeiro trabalho sobre aplicação de MOF's como fases estacionárias em procedimentos de extração de analitos foi publicado em 2006 por Zhou *et al.* (ZHOU, Y. Y. *et al.*, 2006). Nesse trabalho, um MOF a base de cobre foi utilizado para empacotar uma pré-coluna de um cromatógrafo em fase líquida de alta eficiência e extrair, em fase sólida, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) de amostras de água (de rio, de mar e de torneira), por injeção em fluxo. Em 2007, o MOF conhecido como IRMOF-1 foi empregado no aprisionamento e pré-concentração de fosfanatos orgânicos (NI *et al.*, 2007). A primeira vez que MOF's foram aplicados em procedimentos de MSPD ocorreu em 2009, num trabalho publicado por Carvalho *et al.* (CARVALHO, Pedro Henrique Viana DE *et al.*, 2009) para extrair pesticidas em matriz de planta medicinal. A partir de então, novos trabalhos foram publicados (AQUINO *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2021; VERMA, R.; DHINGRA; MALIK, 2021).

Em 2010, Aquino *et al.* (AQUINO *et al.*, 2010) publicou a utilização do MOF $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ para extração de sete pesticidas por MSPD e análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Em 2014, Jesus *et al.* (ANJOS DE JESUS, DOS *et al.*, 2014) utilizou um MOF contendo os íons lantanídeos (neodímio e európio) como centros metálicos, para a extração de cinco pesticidas em amostras de graviola, também empregando a técnica de MSPD e análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Em 2017, Jesus *et al.* (JESUS, J. R. DE *et al.*, 2017) sintetizou MOF's $[Zn(BDC)_x(NH_2\text{-}BDC)_{1-x}(H_2O)_2]_n$ e utilizou-os como sorventes para extração de pesticidas em polpa de coco, com análise dos extratos por cromatografia líquida com detecção de arranjo de diodos na região do ultravioleta. Em 2021, Souza *et al.* (SOUZA *et al.*, 2021) utilizou MOF's

$_{\infty}[(Ln_{0,9}Eu_{0,1})_2(DPA)_3(H_2O)_3]$ como sorventes para extração de pesticidas em ovos de galinha liofilizados, a partir da dispersão de matriz em fase sólida, com análise dos extratos por GC-MS.

Em todos esses trabalhos, a aplicação dos MOF's ocorreu em procedimentos de extração desenvolvidos e validados primeiramente com a utilização de sorventes convencionais, a exemplo do Florisil®, octadecilsilano (C18) e sílica. Ou seja, os parâmetros da extração e análise cromatográfica foram estabelecidos previamente com outro material, diferente dos MOF's. Além disso, foi possível observar que nenhum artigo havia sido publicado reportando o desenvolvimento e a validação de um método analítico utilizando MOF como sorvente para MSPD. Por isso, esse trabalho buscou desenvolver e validar um procedimento de MSPD capaz de extrair pesticidas em amostras de pimentão (*Capsicum annuum L.*), analisando seus extratos por GC-MS, e seus resultados foram publicados no Journal of Separation Science (SANTOS BARRETO *et al.*, 2018).

7.1 DISPERSÃO DE MATRIZ EM FASE SÓLIDA

A preocupação com os pesticidas no Brasil existe há mais de três décadas, principalmente com relação ao nível de resíduos presentes em alimentos. Dentre os alimentos, aqueles que são consumidos *in natura* têm uma importância singular, porque são parte essencial da dieta alimentar da população em todo o mundo.

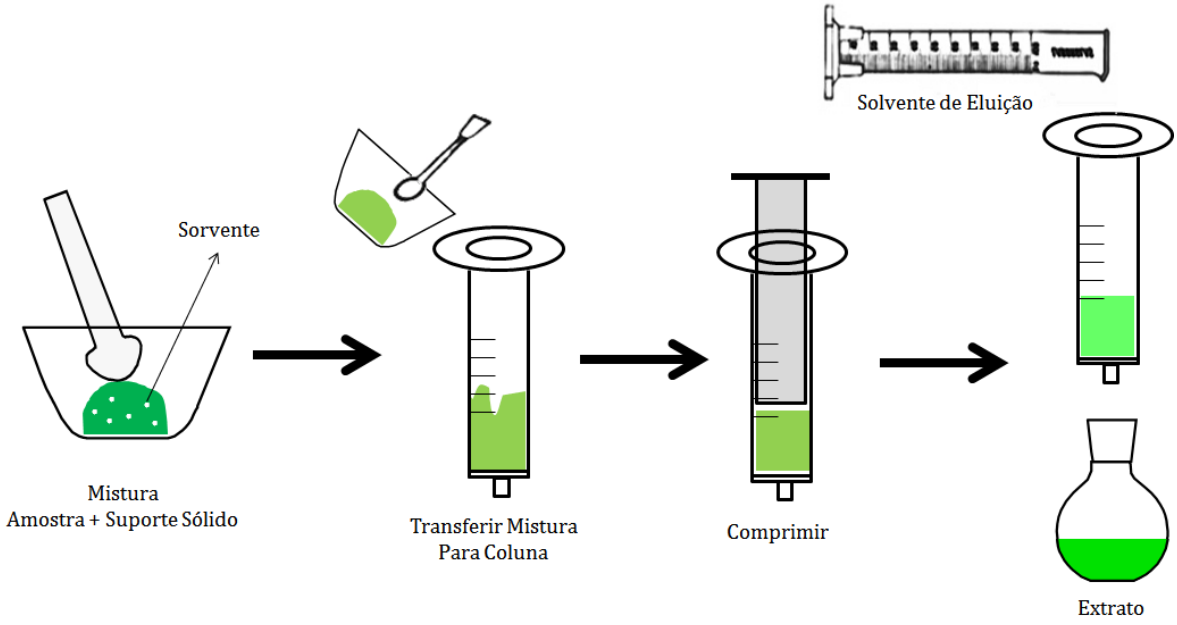
Normalmente, a análise qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos tóxicos em amostras complexas, tais como as alimentares, ambientais ou biológicas, inclui um procedimento de preparação de amostra. Essa preparação é sempre uma etapa chave no desenvolvimento de um método analítico pois, geralmente, os compostos de interesse (analitos) se encontram em baixas concentrações, o que dificulta seu isolamento (RAN *et al.*, 2021).

A ruptura de amostras (matrizes) sólidas com a utilização de um abrasivo sólido como suporte foi introduzida em 1989 por Barker (CAPRIOTTI *et al.*, 2010; KRISTENSON; RAMOS, Lourdes; BRINKMAN, 2006) como uma técnica de extração chamada Dispersão da Matriz em Fase Sólida - MSPD (do inglês *Matrix Solid Phase*

Dispersion). Esta técnica combina aspectos como rompimento da amostra e dispersão de seus componentes sobre um suporte sólido, gerando um material cromatográfico que possui melhores condições para a extração dos compostos da amostra dispersa (KRISTENSON; RAMOS, Lourdes; BRINKMAN, 2006).

Segundo Barker *et al.* (BARKER; LONG, A. R.; HINES, 1993), o processo de extração por MSPD possui propriedades de retenção que parecem uma mistura de partição, adsorção e "íons emparelhados". A técnica por MSPD consiste basicamente em introduzir a amostra em um recipiente contendo um suporte sólido (sorvente), misturar até homogeneizar, transferir o material (amostra e sorvente) para uma coluna ou cartucho de polietileno e eluir com solvente apropriado (BOGIALLI; CORCIA, DI, 2007), conforme a Figura 34.

Figura 34 - Esquema típico das etapas de uma extração por MSPD.



Fonte: o autor (2023)

Apesar das vantagens em relação às técnicas convencionais de extração, a MSPD apresenta ainda algumas limitações, embora tenham sido observados avanços nos últimos 30 anos (RAMOS, L., 2019). Os materiais normalmente utilizados como pré-concentradores não possuem alta e suficiente capacidade de sorção, não são suficientemente seletivos para analitos específicos ou ainda

possuem menor e/ou incompleta capacidade de dessorção dos analitos (RAN *et al.*, 2021; ZHOU, H.-C. “Joe”; KITAGAWA, 2014). Dessa forma, materiais alternativos podem melhorar o processo de sorção seletiva, a fim de extrair adequadamente os compostos de interesse de matrizes complexas, bem como reduzir os custos de extração (CAPRIOTTI *et al.*, 2010).

7.2 MATRIZ E PESTICIDAS EM ESTUDO

Nesse trabalho, o pimentão foi selecionado como amostra para extração de pesticidas por MSPD. Conhecido cientificamente como *Capsicum annuum L.* (HELENO *et al.*, 2019), o pimentão é consumido em todo o Brasil, principalmente na forma de fruto verde. Pode ser encontrado também na forma de frutos vermelhos, quando maduros, e existem diversos híbridos coloridos, com cores que variam do marfim ao púrpura, passando pelo creme, amarelo e laranja. Dados de 2012 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAROUELLI, WALDIR A.; SILVA, 2012), revelaram que a área de pimentão cultivada anualmente no Brasil é em torno de 13 mil hectares, com produção próxima a 350 mil toneladas de frutos. Está entre as 10 hortaliças não folhosas mais plantadas no país.

Além desses dados, é importante destacar também o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), criado em 2001, com o objetivo de avaliar continuamente os níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos de origem vegetal que chegam à mesa do consumidor. O PARA é uma ação do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS), coordenado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) em conjunto com órgãos estaduais e municipais de vigilância sanitária e laboratórios estaduais de saúde pública (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2020). Desde a sua criação, já analisou mais de 35 mil amostras referentes a 28 tipos de alimentos de origem vegetal e, de acordo com o relatório de 2011-12 (ANVISA, 2013), o pimentão foi o campeão em contaminação por pesticidas naquele período.

Segundo dados do Sindicato Nacional da Industria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG) (SINDIVEG, 2021), a área tratada com defensivos agrícolas (pesticidas) cresceu 7% no primeiro trimestre de 2021, em comparação com o

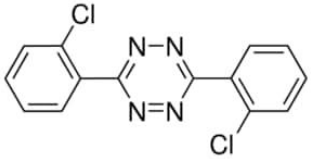
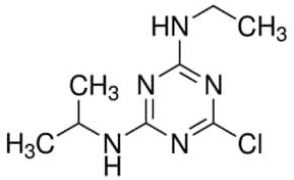
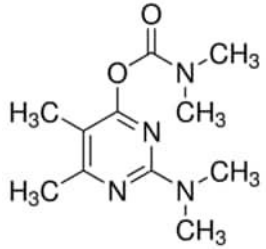
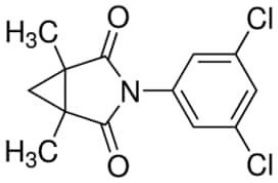
mesmo período do ano anterior. Em massa, os defensivos aplicados chegaram a 349 mil toneladas no primeiro trimestre de 2021, ante 333 mil em igual período do ano anterior, uma alta de 4,8%. Houve crescimento no uso em tratamento de sementes (12,6%), fungicidas (11,8%), inseticidas (6,8%) e outros produtos (5,8%). Contudo, houve redução na aplicação de herbicidas (-0,5%) – diminuindo, assim, sua participação no total de toneladas pulverizadas (de 41% para 39%). Tais dados são preocupantes, principalmente quando somados às políticas regulatórias de agrotóxicos (pesticidas) do Brasil nos últimos anos.

O processo regulatório não é imune à influência material e normativa de grupos organizados. Se redes de produtores de pesticidas, grandes produtores agrícolas e indivíduos/grupos a eles associados forem politicamente influentes, a tendência é que regulações sejam menos restritivas (MORAES, 2019). De acordo com um estudo da Universidade Federal do Paraná (GURGEL; GUEDES; FRIEDRICH, 2021), entre os anos 2019 e 2020, observou-se a liberação de um número recorde de agrotóxicos e a flexibilização de normativos que regulam o registro e o uso dessas substâncias no país, cujos impactos costumam atingir mais intensamente grupos populacionais em situação de maior vulnerabilidade. Desde 1º de janeiro de 2019, 1.411 produtos agrotóxicos foram aprovados. No Brasil, existem hoje 3.477 pesticidas no mercado, ou seja, 40% de todos os produtos vendidos no país foram aprovados nos últimos 3 anos (FREITAS; GRIGORI, 2021).

Em 2021, foi publicado o decreto 10.833 (BRASIL, 2021), alterando o decreto 4.074 de 2002, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. O texto permite que pesticidas que causam doenças como câncer possam ser liberados no país caso exista um “limite seguro de exposição”. A medida também cria um rito de “tramitação prioritária” para aprovação de novos produtos.

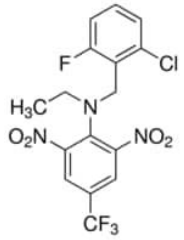
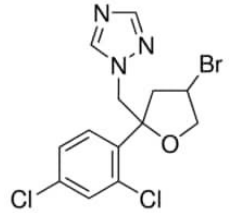
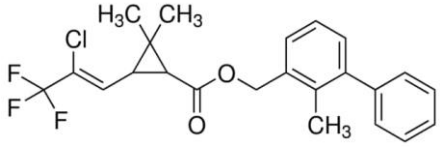
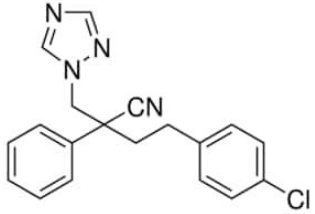
A Tabela 7 mostra as estruturas químicas dos pesticidas estudados neste trabalho com suas respectivas propriedades físico-químicas (pKa, solubilidade, coeficiente de partição octanol-água e grupo químico). Eles foram selecionados considerando os trabalhos realizados pelos pesquisadores do laboratório de cromatografia do Instituto Federal de Sergipe.

Tabela 7 - Classificação dos pesticidas selecionados para estudo

Pesticida	Estrutura Química	pKa (25ºC)	Solubilidade em Água a 20 ºC (mg L^{-1})	Coeficiente de partição octanol-água pH 7 e 20 °C (Log_{KOW})	Grupo Químico
Clofentezina		-	0,034	4,09	Tetrazina
Atrazina		1,7	35,000	2,70	Triazina
Pirimicarbe		4,4	3100,000	1,70	Dimetilcarbamato
Procimidona		-	2,460	3,30	Dicarboximida

Fonte: Pesticide Properties DataBase (PPDB) – University of Hertfordshire (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2023)

Tabela 7 - Classificação dos pesticidas selecionados para estudo (continuação)

Pesticida	Estrutura Química	pKa (25ºC)	Solubilidade em Água a 20ºC (mg L^{-1})	Coeficiente de partição octanol-água pH 7 e 20 °C (Log_{KOW})	Grupo Químico
Flumetralina		-	0,010	5,53	Dinitroanilina
Bromuconazol		2,75	48,300	3,24	Triazol
Bifentrina		-	0,001	6,60	Piretróide
Fenbuconazol		-	2,470	3,79	Azol

Fonte: Pesticide Properties DataBase (PPDB) – University of Hertfordshire (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2023)

8 OBJETIVOS DO ESTUDO COM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

8.1 OBJETIVO GERAL:

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento estrutural de *metal-organic frameworks* (MOF's) bimetálicos a base de lantâneo e ácido dipicolínico, e aplicá-los como sorventes em procedimentos de MSPD, no desenvolvimento e validação de um método analítico capaz de extrair resíduos de pesticidas em amostras de pimentão.

8.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Sintetizar de forma hidrotérmica MOF's bimetálicos La-Ln (Ln = Sm, Gd, Yb, Lu, Tb, Nd e Ho);
- Caracterizar os MOF's obtidos utilizando difração de raios-X de monocristal, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de luminescência;
- Desenvolver e validar um método analítico para determinar resíduos de pesticidas em amostras de pimentão, utilizando a técnica de dispersão da matriz em fase sólida (MSPD);
- Utilizar a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) para analisar os extratos obtidos por MSPD;
- Aplicar o método desenvolvido na análise de amostras comerciais de pimentão.

9 PARTE EXPERIMENTAL DO ESTUDO COM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

9.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os óxidos de lantanídeo (III) (99%) e o ácido piridina-2,6-dicarboxílico (99%) foram adquiridos da Aldrich (St. Louis, MO, EUA) e usados sem purificação adicional. Ácido nítrico 65% PA foi adquirido da Qhemis (São Paulo, Brasil) e o peróxido de hidrogênio 35% PA foi fabricado pela Synth (São Paulo, Brasil). Os padrões de pesticidas (> 97%) foram da AccuStandard (New Haven, CT, EUA). Os solventes hexano e acetonitrila eram da Qhemis (São Paulo, Brasil). O sulfato de sódio anidro e a acetona foram da Synth (São Paulo, Brasil). Sílica gel 60 (70–230 mesh), para cromatografia, foi da Macherey-Nagel (Alemanha).

O nitrato de Tb^{3+} foi obtido pela reação do óxido Tb_4O_7, previamente calcinado, com ácido nítrico concentrado e 15 mL de água deionizada, conforme equações a seguir. O óxido utilizado é uma mistura de Tb^{3+} e Tb^{4+}, por isso foi necessário proceder com a redução do Tb^{4+} para Tb^{3+} por adição de pequenas alíquotas de 0,5 mL de peróxido de hidrogênio, até que a solução resultante se tornou incolor. O fim da reação foi determinado com a estabilização do pH em 5, após sucessivas evaporações do solvente (RODRIGUES, M. O., 2010). O produto obtido foi transferido para um recipiente, lacrado e mantido sob vácuo em dessecador, utilizando sílica-gel como agente secante.

$$Tb_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2\ Tb^{3+} + 3H_2O \qquad \text{Equação 9}$$

$$2TbO_2 + H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2\ Tb^{3+} + O_2 + H_2O \qquad \text{Equação 10}$$

$$Tb_4O_7 + H_2O_2 + 12H^+ \rightarrow 4\ Tb^{3+} + O_2 + 4H_2O \qquad \text{Equação 11}$$

9.2 SÍNTESE DOS METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOF'S)

Os cristais foram obtidos a partir da reação entre o óxido de lantânio (La_2O_3 = 1,8 mmol, 0,5865 g), ácido piridina-2,6-dicarboxílico (H_2DPA = 8,0 mmol, 1,3360 g) e água (40,0 mL) em um autoclave de inox, revestido internamente com teflon, de capacidade de 100 mL. Óxidos de lantanídeos (Ln_2O_3 = 0,2 mmol; Ln = Sm, Nd, Ho,

Gd, Lu e Yb) e nitrato de Térbio ($Tb(NO_3)_3$ = 0,4 mmol) foram acrescentados para obter compostos bimetálicos. O reator foi então mantido sob alta pressão a 180ºC por 72 horas e depois resfriado a temperatura ambiente. Os produtos sólidos obtidos foram coletados por filtração, lavados com acetona e seco ao ar. Posteriormente, os materiais foram rotulados como LaSmDPA, LaNdDPA, LaHoDPA, LaGdDPA, LaTbDPA, LaLuDPA e LaYbDPA, respectivamente, e serão referenciados dessa forma neste trabalho.

9.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

9.3.1 Difração de raios-X de monocristal

As medidas de difração de raios-X de monocristal foram efetuadas na Universidade de Brasília (UNB) em um difratômetro com detector de área da Bruker modelo SMART CCD Apex II, com radiação monocromática (cristal de grafite) Mo-Kα (λ = 0,71073 Å). As amostras se encontravam em temperatura ambiente.

9.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A avaliação da estabilidade térmica foi realizada em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, pertencente ao BSTR, modelo TGA-60/60H utilizando porta amostra de alumina, fluxo de 50 mL min^{-1} de N_2 com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, da temperatura ambiente até 1100 °C.

9.3.3 Espectroscopia de infravermelho (IV)

As medidas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um Espectrômetro da ABB modelo MB3000 do Instituto Federal de Sergipe (IFS), utilizando pastilhas de KBr como agente dispersante. Os espectros foram obtidos fazendo uma varredura dos números de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} a temperatura ambiente.

9.3.4 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão e excitação das amostras dopadas com európio foram obtidos no laboratório BSTR do Departamento de Química Fundamental da UFPE. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e em estado sólido, em

um fluorímetro Horiba Jobin Yvon modelo Fluorolog-3. O aparelho é equipado com um monocromador modelo FL-1039/40, lâmpada de Xenônio 450 W e fotomultiplicadora R928P.

9.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO

Soluções estoque dos princípios ativos dos pesticidas atrazina (241 µg mL^{-1}), bifentrina (500 µg mL^{-1}), bromuconazol (500 µg mL^{-1}), clofentezina (277 µg mL^{-1}), fenbuconazol (400 µg mL^{-1}), flumetralina (392 µg mL^{-1}), pirimicarbe (100 µg mL^{-1}) e procimidona (100 µg mL^{-1}) foram preparadas utilizando diclorometano como solvente. Estas soluções foram armazenadas sob refrigeração para evitar a decomposição do princípio ativo. Solução conjunta de trabalho dos padrões certificados foi preparada numa concentração de 5 µg mL^{-1} a partir de diluição das soluções estoque no mesmo solvente. Para a obtenção da curva analítica foram realizadas diluições dos padrões variando a concentração de 0,05 a 1,00 µg mL^{-1} para todos os pesticidas.

9.5 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO POR MSPD

Pesou-se 500 mg da amostra (pimentão) a qual foi contaminada com 50 µL de solução conjunta dos pesticidas. Após a fortificação, aguardou-se 30 minutos para que ocorresse a evaporação do solvente da solução e secagem da amostra. Em seguida, pesou-se 350 mg do material LaSmDPA sintetizado, o qual foi acrescido à amostra contaminada. A mistura foi então homogeneizada e transferida para uma seringa de vidro (3,0 mL) contendo 1,0 g de sulfato de sódio anidro, previamente calcinado a 400ºC por 2h, e 500 mg de sílica. A eluição foi realizada passando 10,0 mL de diclorometano. O extrato obtido foi filtrado em membrana de Nylon 0,45 µm e concentrado para 1,0 mL para ser analisado no GC-MS.

9.6 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As análises dos pesticidas clofentezina, atrazina, pirimicarbe, procimidona, flumetralina, bromuconazol, bifentrina e fenbuconazol foram realizadas por GC-MS (Shimadzu QP-2010 UltraPlus), pertencente ao Instituto Federal de Sergipe, nas seguintes condições: volume de injeção 1 µL, injetor no modo splitless (280ºC), fluxo de gás hélio (99,9%) de 1,0 cm sec^{-1}, separação em coluna RTX-1MS (30m x 0,25 mm ID x 0,25 µm) com a programação de temperatura da Tabela 8.

Tabela 8 - Programação de temperatura do forno da coluna cromatográfica

Temperatura	Taxa de aquecimento	Tempo de permanência
50ºC	-	1 minuto
180ºC	20ºC/min	-
280ºC	10ºC/min	6 minutos

Fonte: o autor (2023)

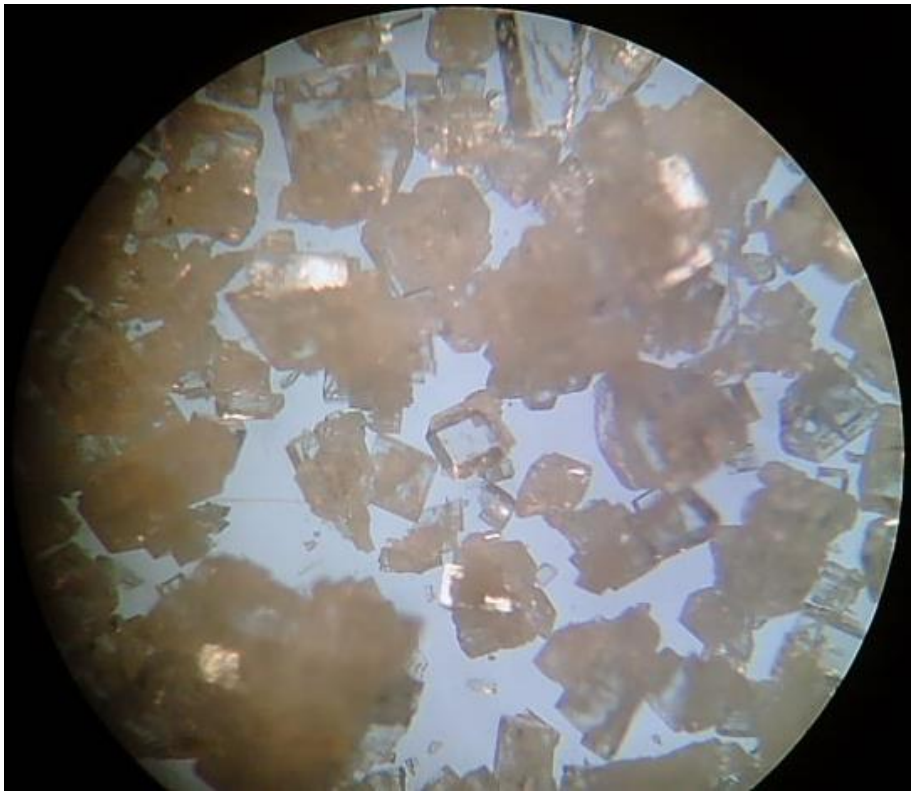
O espectrômetro de massas operou com a interface a 240ºC e a fonte de íons a 230ºC, com ionização por impacto de elétrons (70 eV), e monitoramento no modo *selected íon monitoring* (SIM).

10 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO ESTUDO COM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

10.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Os materiais sintetizados foram obtidos na forma de cristais incolores, quando vistos através do microscópio óptico (Figura 35), com exceção dos compostos LaNdDPA e LaHoDPA, os quais apresentaram coloração lilás e rosa, respectivamente. Tais cristais apresentaram boa qualidade para realização de medidas de difração de raios-X de monocristal, as quais mostraram que todos os compostos obtidos são isoestruturais ao composto de lantânio puro previamente reportado por Brouca-Cabarrecq *et al.* (BROUCA-CABARRECQ *et al.*, 2002). Os dados cristalográficos e os parâmetros do refinamento estrutural são apresentados na Tabela 9. Dessa forma, podemos atribuir a fórmula $_{\infty}[(La_{0,9}Ln_{0,1})_2(DPA)_3(H_2O)_3]$ (Ln = Sm, Nd, Ho, Gd, Tb, Lu e Yb) aos materiais sintetizados.

Figura 35 - Imagem dos cristais da amostra LaTbDPA visualizados em microscópio óptico com ampliação de 40x.



Fonte: o autor (2023)

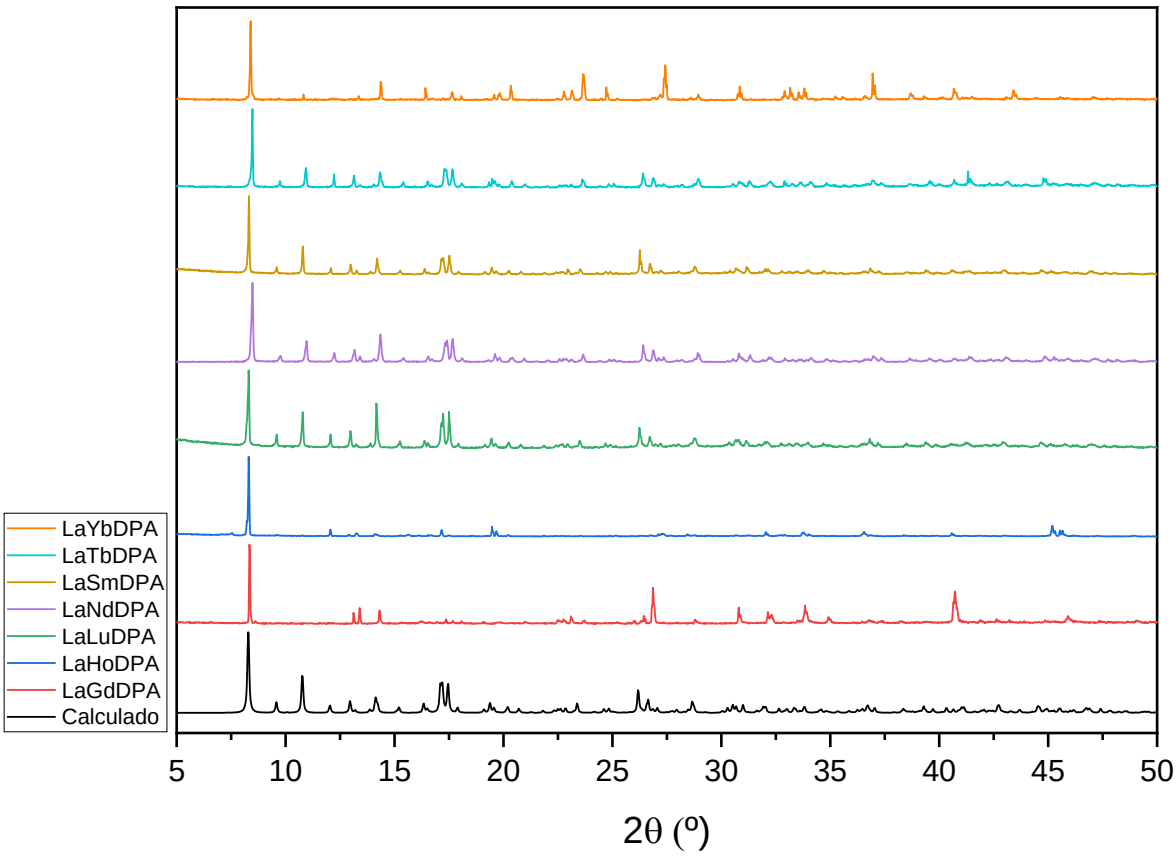
Tabela 9 - Dados Cristalográficos e Parâmetros do Refinamento Estrutural para os MOF $_{\infty}[(La_{0,9}Ln_{0,1})_2(DPA)_3(H_2O)_3]$

Fórmula Empírica	$C_{21}\ H_{15}\ Ln_2\ N_3\ O_{15}$
Massa Molar	829,42 g/mol
Temperatura	295(2) K
Comprimento de Onda dos Raios-x	0,71073
Sistema Cristalino e Grupo Espacial	monoclínico, $P2_1/c$
Dimensões da Célula Unitária	a = 11,0120(2) Å α= 90 ° b = 17,5730(3) Å β = 100,3090(10) ° c = 13,5990(2) Å γ = 90 °
Volume	2589,11(7) Å ^{3}
Z, Número de Moléculas por Célula	4, 1,825 Mg/m^3
Coeficiente de Absorção	3,297 mm^{-1}
F(000)	1352
Dimensão do Cristal	0,298 x 0,278 x 0,211 mm
Intervalo de θ para Coleta de Dados	2,87 a 27,31 °
Limite dos Índices de Miller	-11 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexões Coletadas / únicas	25500 / 5268 [R(int) = 0,1606]
Completância para o θ = 27.31	90,2 %
Método de Refinamento	Matrix least-squares completa em F^2
Dados / Restrições / Parâmetros	5268 / 0 / 371
Concordância sobre F^2	1,110
Índices R para Todos os Dados	R1 = 0,0434, wR2 = 0,0972

Fonte: o autor (2023)

De acordo com Brouca-Cabarrecq *et al.* (BROUCA-CABARRECQ *et al.*, 2002), os compostos possuem dois átomos de lantanídeos independentes, formando dois poliedros de coordenação. Ln(1) é nonacoordenado e Ln(2) é octacoordenado, resultando em poliedros com fórmulas LnO_7N_2 e LnO_7N, respectivamente. Os difratogramas de raios-X de pó dos compostos são mostrados na Figura 36.

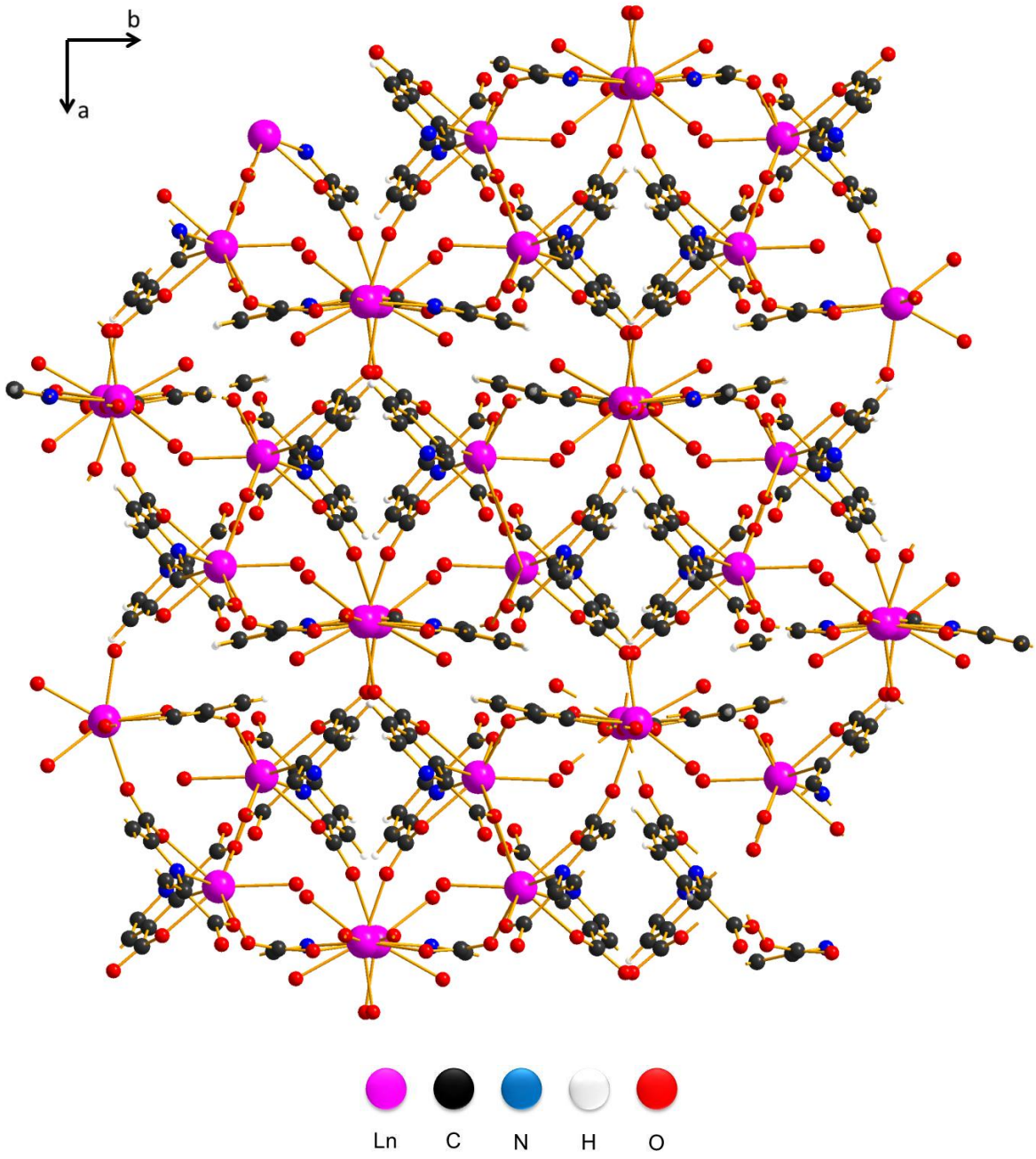
Figura 36 - Difratogramas de raios-x de pó dos MOF's sintetizados.



Fonte: o autor (2023)

Os dados sugerem que a substituição dos centros de La^{+3} por outros íons Ln^{+3} não causou variação estrutural. Os compostos cristalizaram no grupo espacial monoclínico $P2_1/c$, com parâmetros da célula unitária muito semelhantes ao composto publicado (BROUCA-CABARRECQ *et al.*, 2002). Cada ligante DPA se coordenou com três íons Ln^{+3} a partir do átomo de nitrogênio do anel piridínico e dos oxigênios dos dois grupos carboxilatos, formando uma estrutura tridimensional (3D). A Figura 37 mostra a estrutura cristalográfica 3D do $_{\infty}[(La_{0,9}Ln_{0,1})_2(DPA)_3(H_2O)_3]$, com os canais hexagonais e octogonais paralelos ao eixo c cristalográfico. Os materiais obtidos são capazes de formar interações diferentes nos vários sítios de adsorção, uma vez que eles apresentam centros apolares (hidrofóbicos) nos anéis piridínico que formam interações π – π com núcleos aromáticos presentes nas moléculas de pesticidas, e centros polares (hidrofílicos) nos grupos carboxilatos e nas moléculas de água, interagindo com moléculas dos pesticidas com polaridades diferentes.

Figura 37 - Visão ao longo do eixo c da estrutura estendida dos compostos $_{\infty}[(La_{0,9}Ln_{0,1})_2(DPA)_3(H_2O)_3]$ (Ln = Sm, Nd, Ho, Gd, Tb, Lu e Yb), mostrando os canais.



Fonte: o autor (2023)

10.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada estabelecendo um comparativo entre os espectros do ligante livre e dos materiais sintetizados. Nessa comparação, foram avaliados os deslocamentos e/ou mudança das intensidades das bandas relativas aos grupos carboxilatos e do anel piridínico, uma vez que estes grupos se coordenam ao metal após a síntese.

O espectro de IV do ligante H_2DPA apresenta bandas de média intensidade situadas entre 3100 e 2500 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento da ligação O-H dos grupos carboxílicos (GONZALEZ-BARÓ *et al.*, 2005). Esses sinais são típicos de ligações de hidrogênio, originadas pelas interações desses grupos, e estão sobrepondo as bandas de estiramento das ligações C-H (RODRIGUES, M. O. *et al.*, 2009). Considerando ainda os grupos carboxílicos, é possível observar uma intensa banda de estiramento assimétrico dos grupos carboxílicos, em 1700 cm^{-1} (CHEMISTRY; SKLODOWSKA, 1994). Os estiramentos simétricos foram observados a partir de duas bandas centradas em 1331 e 1302 cm^{-1}. Já o sinal referente às vibrações do grupo C=N do anel piridínico está localizado em 1572 cm^{-1} (GONZALEZ-BARÓ *et al.*, 2005).

Já para os compostos sintetizados, todos os espectros de infravermelho apresentaram perfis similares ao do material LaSmDPA. Dessa forma, faremos aqui a discussão apenas para esse composto, sendo que os demais espectros poderão ser visualizados na Figura 53 do APÊNDICE B. A Tabela 10 abaixo mostra os números de onda das bandas O-C=O (simétrico e assimétrico), C=N e O-H no ligante livre e nos materiais sintetizados.

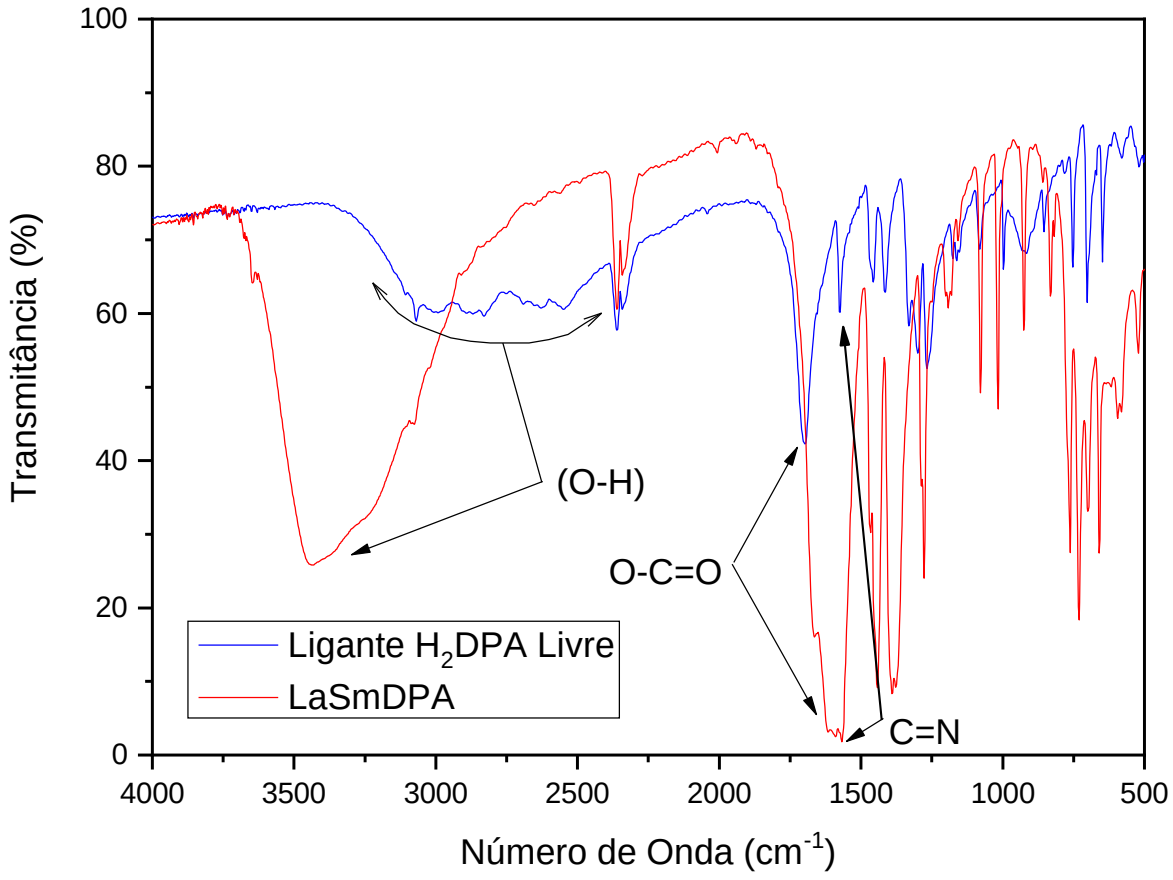
No material sintetizado, a banda de estiramento assimétrico dos grupos carboxilatos, foi deslocada para 1613 cm^{-1} (situada em 1700 cm^{-1} no ligante livre), já as bandas de estiramento simétrico, também foram deslocadas para 1438 e 1389 cm^{-1}, respectivamente (situadas em 1331 e 1302 cm^{-1} no ligante livre). De acordo com o espectro da Figura 38, a banda referente ao grupo C=N do anel piridínico foi deslocada para 1557 cm^{-1}, quando comparada com sua posição original em 1572 cm^{-1}. A presença de uma larga banda situada na região entre 3532 e 3079 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de ligações O-H de moléculas de água, e sugere a presença dessas moléculas no material (PAVIA *et al.*, 2010).

Tabela 10 - Número de onda das bandas vibracionais do ligante livre e dos materiais sintetizados

Ligante / Amostra	υ (O - C = O) assimétrico cm^{-1}	υ (O - C = O) simétrico cm^{-1}	υ (C = N) cm^{-1}	υ (O - H) cm^{-1}
H_2DPA	1700	1331 e 1302	1572	3100 a 2500
LaSmDPA	1613	1438 e 1389	1557	3532 a 3079
LaGdDPA	1619	1437 e 1388	1575	3572 a 3276
LaYbDPA	1615	1440 e 1379	1559	3482 a 3012
LaLuDPA	1617	1443 e 1376	1565	3508 a 3093
LaTbDPA	1618	1439 e 1369	1565	3519 a 3097
LaNdDPA	1619	1447 e 1391	1566	3509 a 3079
LaHoDPA	1618	1448 e 1383	1558	3538 a 3019

Fonte: o autor (2023)

Figura 38 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre e da amostra LaSmDPA. Em destaque a atribuição das bandas às ligações dos compostos.



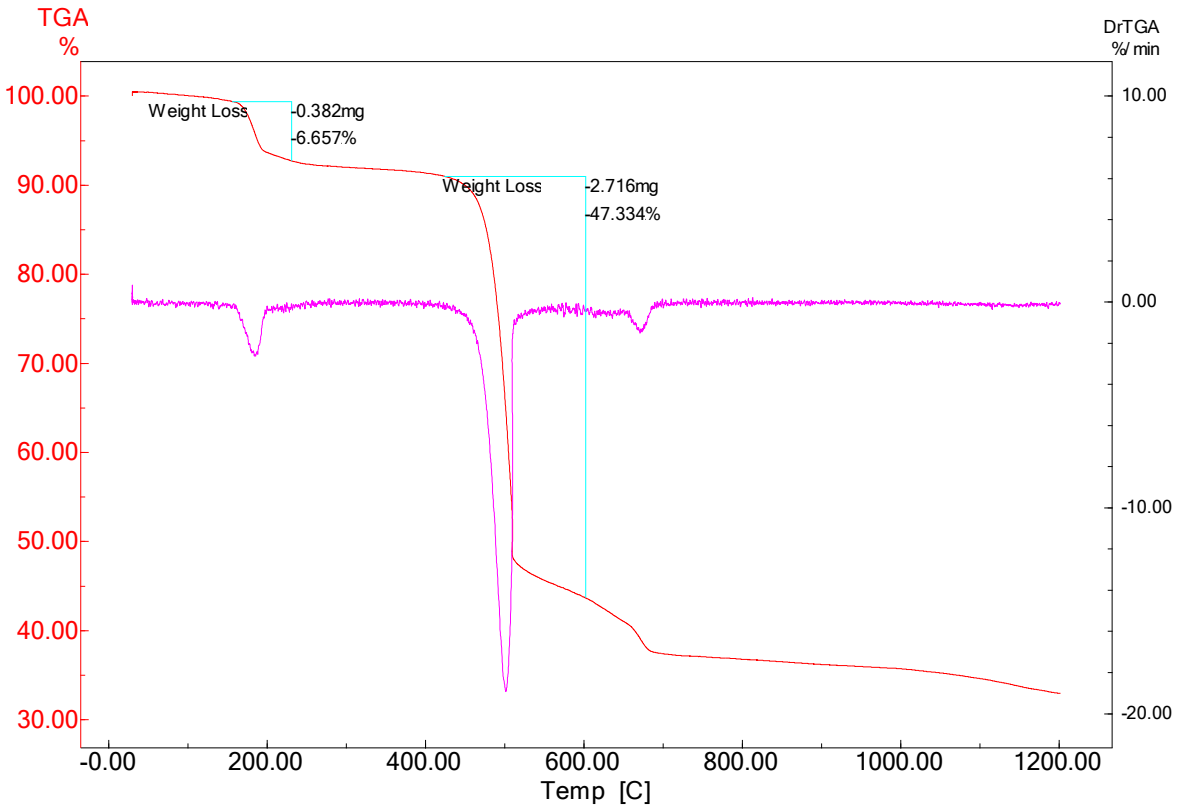
Fonte: o autor (2023)

10.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Todos os materiais obtidos apresentaram perfil de decomposição térmica semelhante ao da Figura 39, que mostra a curva termogravimétrica para o composto LaSmDPA. As demais curvas de análise térmica poderão ser visualizadas na Figura 54 do APÊNDICE B.

A completa perda das três moléculas de água, coordenadas ao dipicolinato de lantanídeo, ocorre em uma única etapa a partir 165ºC. Esse passo corresponde a um processo endotérmico e a massa experimental perdida foi de 6,65 % (Calculado: 6,51%). A decomposição dos ligantes dipicolinatos pode ser percebida pela perda de 47,33% da massa a partir de 438ºC. Esse processo ocorre com a formação de oxicarbonatos, $Ln_2O_2(CO_3)$, em temperaturas mais altas (BROUCA-CABARRECQ *et al.*, 2002), cujas fases não são estáveis. A decomposição desses oxicarbonatos leva a formação do óxido de lantanídeo, compatível com o produto obtido após a decomposição.

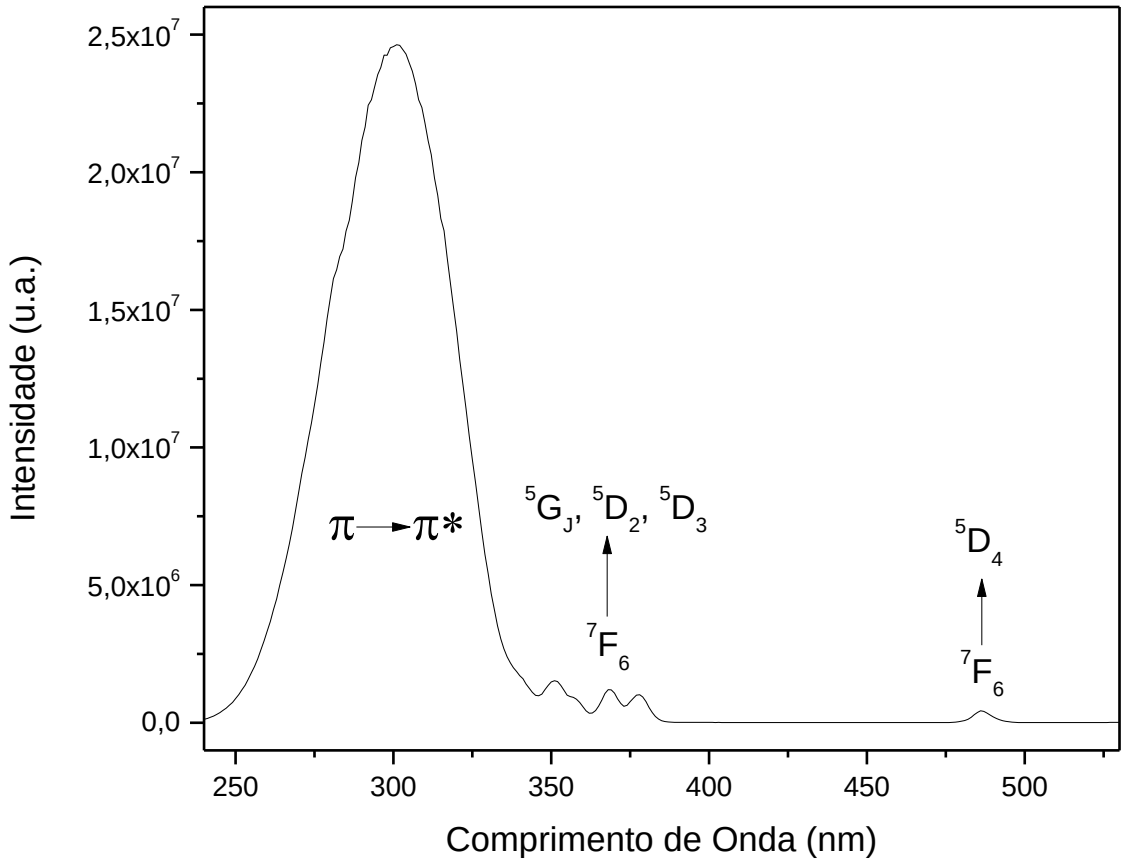
Figura 39 - Curva TGA e DTG da amostra LaSmDPA em atmosfera de N_2.



Fonte: o autor (2023)

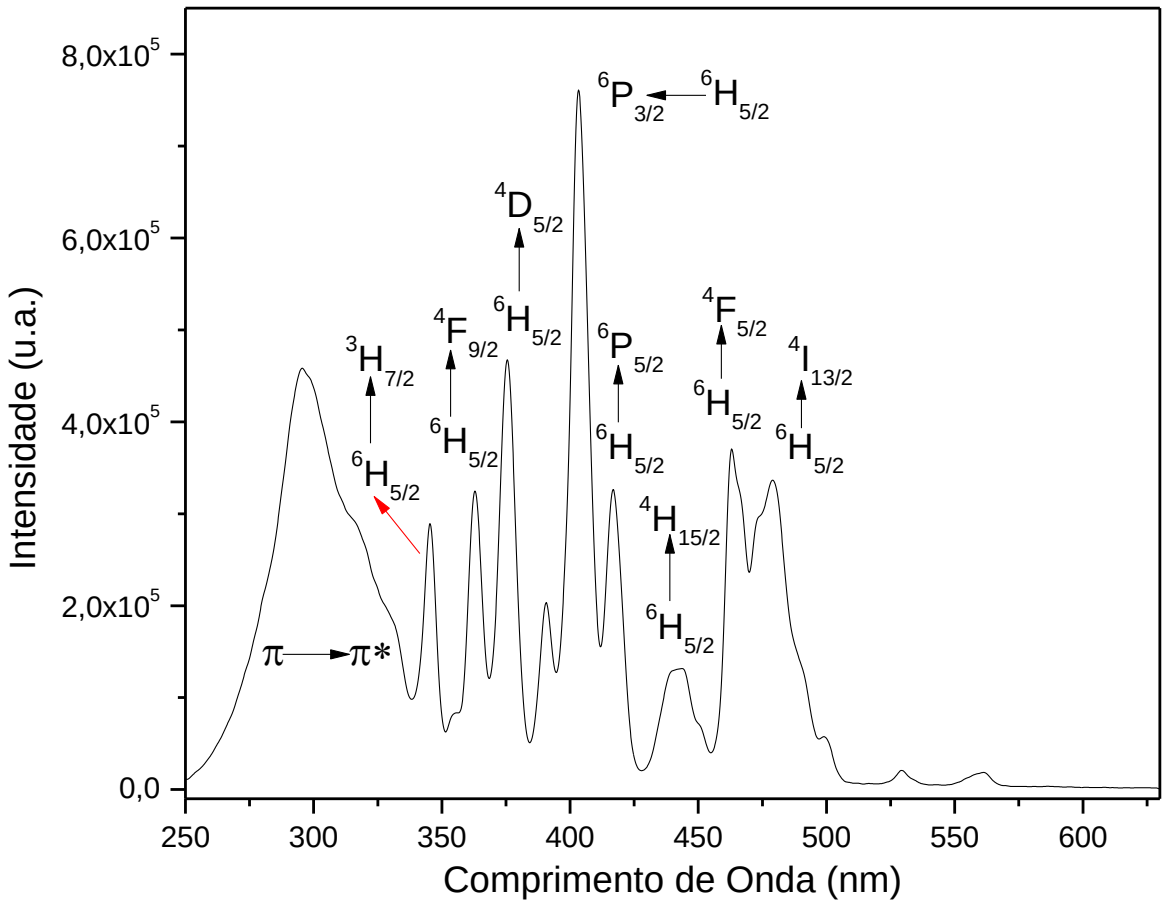
No que se refere às medidas de luminescência, uma investigação das propriedades luminescentes das amostras LaTbDPA e LaSmDPA foi realizada. As Figuras 40 e 41 mostram os espectros de excitação das amostras LaTbDPA e LaSmDPA sólidas em temperatura ambiente, respectivamente. Para o composto de térbio, o processo de excitação está centrado no ligante (ácido 2,6-piridinadicarboxílico), uma vez que a banda larga com máximo em 300 nm, correspondente à transição π →π*, é mais intensa que as bandas de excitação intra-4f do íon Tb^{3+}, caracterizando o H_2DPA como um bom transferidor de energia intramolecular para o íon lantanídeo (RODRIGUES, M. O., 2010). Já para o composto de samário, Figura 41, o processo de excitação indireta através do ligante não é eficiente, tendo em vista a presença de intensas bandas de transição intra-4f do íon Sm^{3+} no espectro.

Figura 40 - Espectro de excitação da amostra LaTbDPA no estado sólido e em temperatura ambiente, com emissão fixada em 545 nm.



Fonte: o autor (2023)

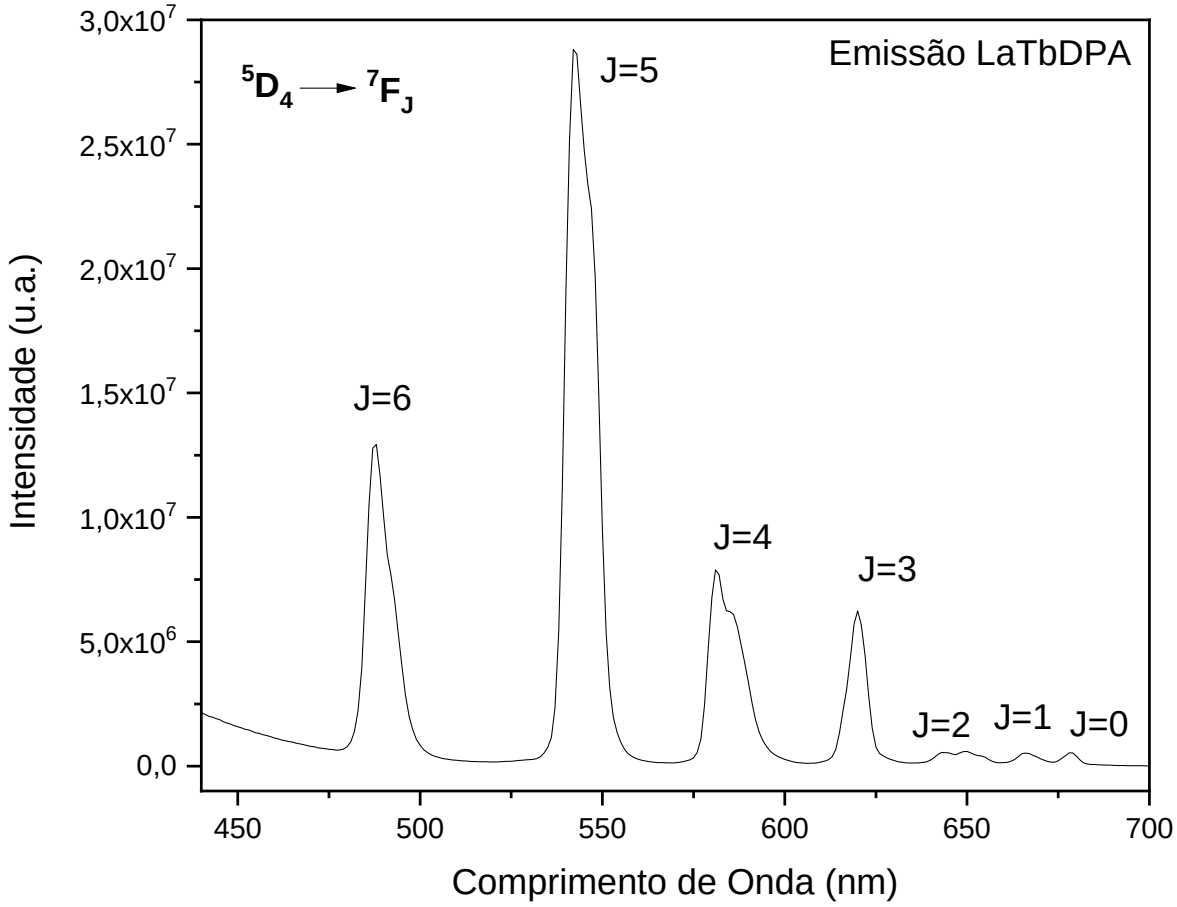
Figura 41 - Espectro de excitação da amostra LaSmDPA no estado sólido e em temperatura ambiente, com emissão fixada em 641 nm.



Fonte: o autor (2023)

No que se refere às medidas de emissão, o composto LaTbDPA foi excitado em 300 nm, correspondendo ao comprimento de onda de excitação máxima, e o espectro de emissão é mostrado na Figura 42. Foram observadas transições a partir do nível $^5D_4$ para os estados ^7F_J (J = 0-6). O pico mais intenso localizado em 542 nm está relacionado com a transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, responsável pela emissão de luz verde (SILVA, F. F. DA *et al.*, 2014).

Figura 42 - Espectro de emissão do LaTbDPA no estado sólido e em temperatura ambiente, com excitação fixada em 300 nm.

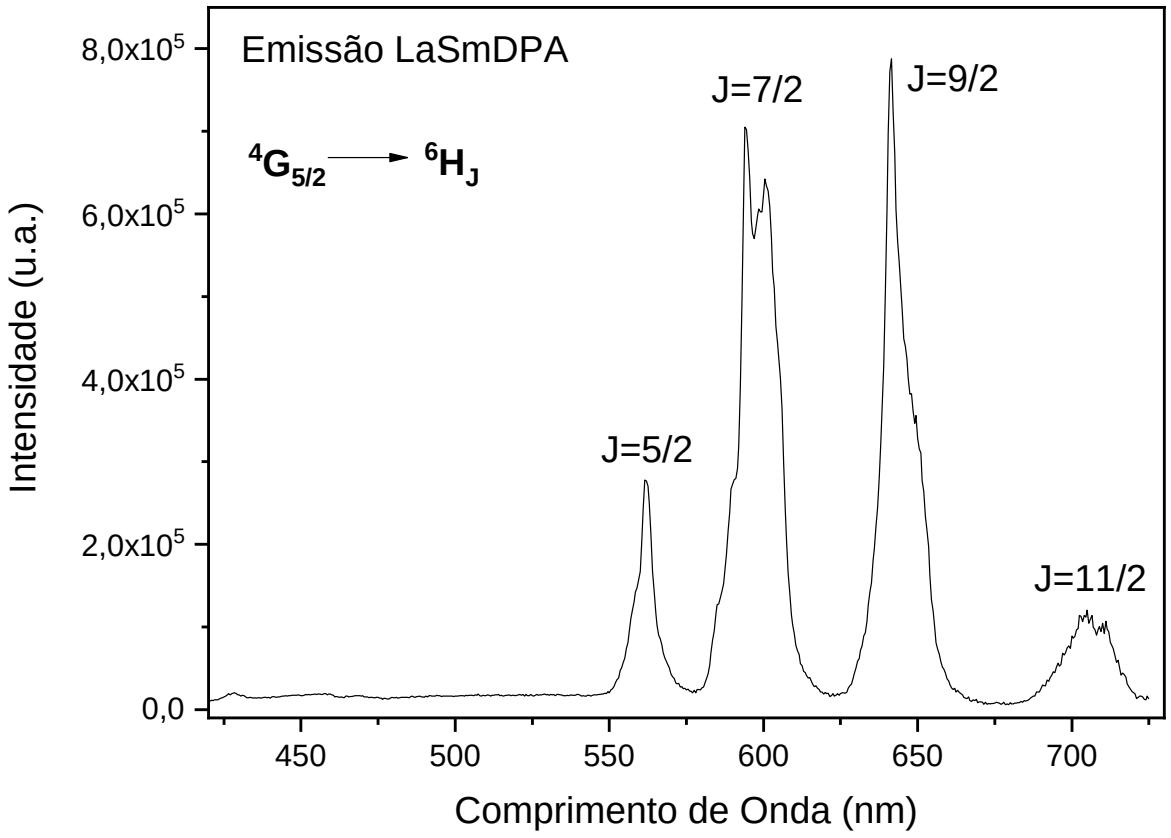


Fonte: o autor (2023)

Já a Figura 43 mostra o espectro de emissão a temperatura ambiente do LaSmDPA excitado em 403 nm, correspondente à transição $^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ dos íons Sm^{3+}. Todas as transições observadas foram a partir do nível $^4G_{5/2}$ para os níveis ^6H_J (J = 5/2, 7/2, 9 /2 e 11/2), sendo os picos mais intensos localizados em 594 e 641 nm, relacionados com as transições $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, respectivamente, responsáveis pela emissão na cor laranja. As transições $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ são permitidas por dipolo magnético, contudo as transições $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ são permitidas por dipolo elétrico (KNOPE *et al.*, 2012). A razão das áreas das transições $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$e $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ é um parâmetro experimental utilizado para medir a simetria do ambiente coordenação do Sm^{3+}. Quanto maior o valor desta razão, mais assimétrico é o ambiente de coordenação (HA *et al.*, 2012; MONTEIRO; MAZALI; SIGOLI, 2011). No nosso caso, este valor foi de 3,6, o que indica que os íons samário estão em um ambiente distorcido de uma simetria local com centro de

inversão (HA *et al.*, 2012). Este resultado está em boa concordância com a estrutura do cristal.

Figura 43 - Espectro de emissão do LaSmDPA no estado sólido e em temperatura ambiente, com excitação fixada em 403 nm.



Fonte: o autor (2023)

10.4 DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO POR MSPD UTILIZANDO O COMPOSTO LASMDPA

10.4.1 Do estudo da razão m/z dos pesticidas e seus tempos de retenção

Uma análise preliminar dos tempos de retenção dos pesticidas foi realizada com injeção de 1 µL de soluções-padrão de cada princípio ativo na concentração de 1 mg L^{-1} no modo SCAN (varredura) e confirmação por comparação dos espectros de massas com aqueles da biblioteca eletrônica NIST 147. Após a identificação de cada composto, foi avaliada a resolução na separação dos oito compostos presentes em uma mistura, efetuando-se injeções de 1 µL de uma mistura padrão de

concentração 1 mg L^{-1} no modo SCAN. Com base na intensidade relativa, foram selecionados os íons de quantificação e de confirmação de cada pesticida para serem monitorados no modo SIM (*Selected íon monitoring*). Foram monitoradas três razões m/z para cada composto, utilizando a razão de maior intensidade para a quantificação e outras duas como qualificadoras. A Tabela 11 mostra os tempos de retenção, a m/z de quantificação e as m/z de qualificação de cada composto.

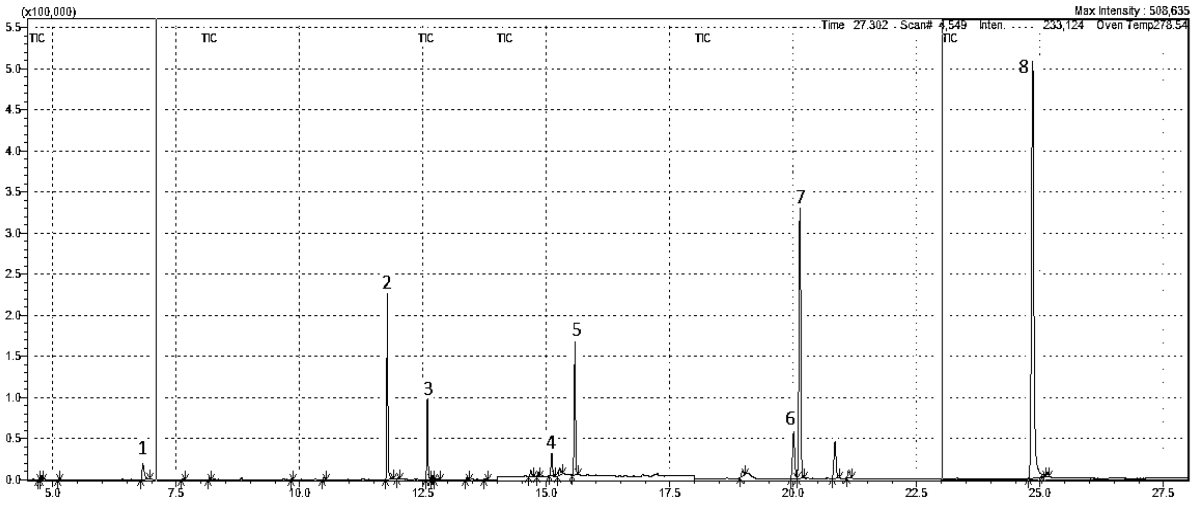
Tabela 11 - Tempos de retenção, íon de quantificação e íons qualificadores de cada composto.

Pesticida	**$T_{Retenção}$ (min)**	**m/z de quantificação**	**m/z de qualificação**
Clofentezina	6,37	137	102 e 75
Atrazina	11,79	200	215 e 58
Pirimicarbe	12,58	166	72 e 238
Procimidona	15,10	96	67 e 283
Flumetralina	15,57	143	107 e 69
Bromuconazol	20,01	173	295 e 145
Bifentrina	20,13	181	166 e 295
Fenbuconazol	24,84	198	129 e 103

Fonte: o autor (2023)

A Figura 44 a seguir mostra um cromatograma obtido no modo SIM, resultante da injeção de 1,0 µL de uma mistura dos padrões na concentração 1,0 mg L^{-1}, onde observa-se que a resolução cromatográfica foi satisfatória na separação dos oito compostos.

Figura 44 - Cromatograma obtido a partir da mistura padrão (1,0 mg L^{-1}) nas condições estabelecidas. Identificação dos pesticidas: 1. Clorfentezina; 2. Atrazina; 3. Pirimicarbe; 4. Procimidona; 5. Flumetralina; 6. Bromuconazol; 7. Bifentrina e 8. Fenbuconazol.



Fonte: o autor (2023)

10.4.2 Da otimização do método de extração

A otimização do método de extração consistiu na busca das melhores condições para extração dos contaminantes da amostra (analitos) através da técnica de MSPD. Para isso, uma massa fixa (350 mg) de $[(La_{0,9}Sm_{0,1})_2(DPA)_3(H_2O)_3]_\infty$ foi utilizada como sorvente, tendo em vista a limitação da quantidade obtida em cada síntese.

Normalmente, o solvente de eluição e seu volume, a massa da amostra, a razão amostra : sorvente e o tipo de fase sólida empregada como *clean-up,* são parâmetros que influenciam a eficiência de extração e a pureza do extrato final (GARCÍA-LÓPEZ; CANOSA; RODRÍGUEZ, 2008) em procedimentos de MSPD. Por isso, diferentes volumes de solventes de diferentes polaridades, bem como a massa da amostra e a fase sólida empregada como *clean-up* foram avaliados a partir de um planejamento fatorial 2^n (n = número de parâmetros) combinações, mais quatro combinações no ponto central, resultando em 20 experimentos. Os níveis mínimo e máximo de cada parâmetro são mostrados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 - Parâmetros estudados no planejamento fatorial

PARÂMETROS	NÍVEL BAIXO (-1)	PONTO CENTRAL (0)	NÍVEL ALTO (+1)
Solvente	Hexano	-	Diclorometano
Volume do Solvente	10 mL	15 mL	20 mL
Massa da Amostra	0,5 g	0,75 g	1 g
Clean-up	0,5 g de Sílica	-	0,5 g de Alumina

Fonte: o autor (2023)

Tabela 13 - Combinação dos parâmetros estudados no planejamento experimental

Experimento	Solvente	Volume do Solvente	Massa da Amostra	Clean-up
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	1
3	-1	-1	1	-1
4	-1	-1	1	1
5	-1	1	-1	-1
6	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1
8	-1	1	1	1
9	1	-1	-1	-1
10	1	-1	-1	1
11	1	-1	1	-1
12	1	-1	1	1
13	1	1	-1	-1
14	1	1	-1	1
15	1	1	1	-1
16	1	1	1	1
17 (C)	-1	0	0	-1
18 (C)	1	0	0	-1
19 (C)	-1	0	0	1
20 (C)	1	0	0	1

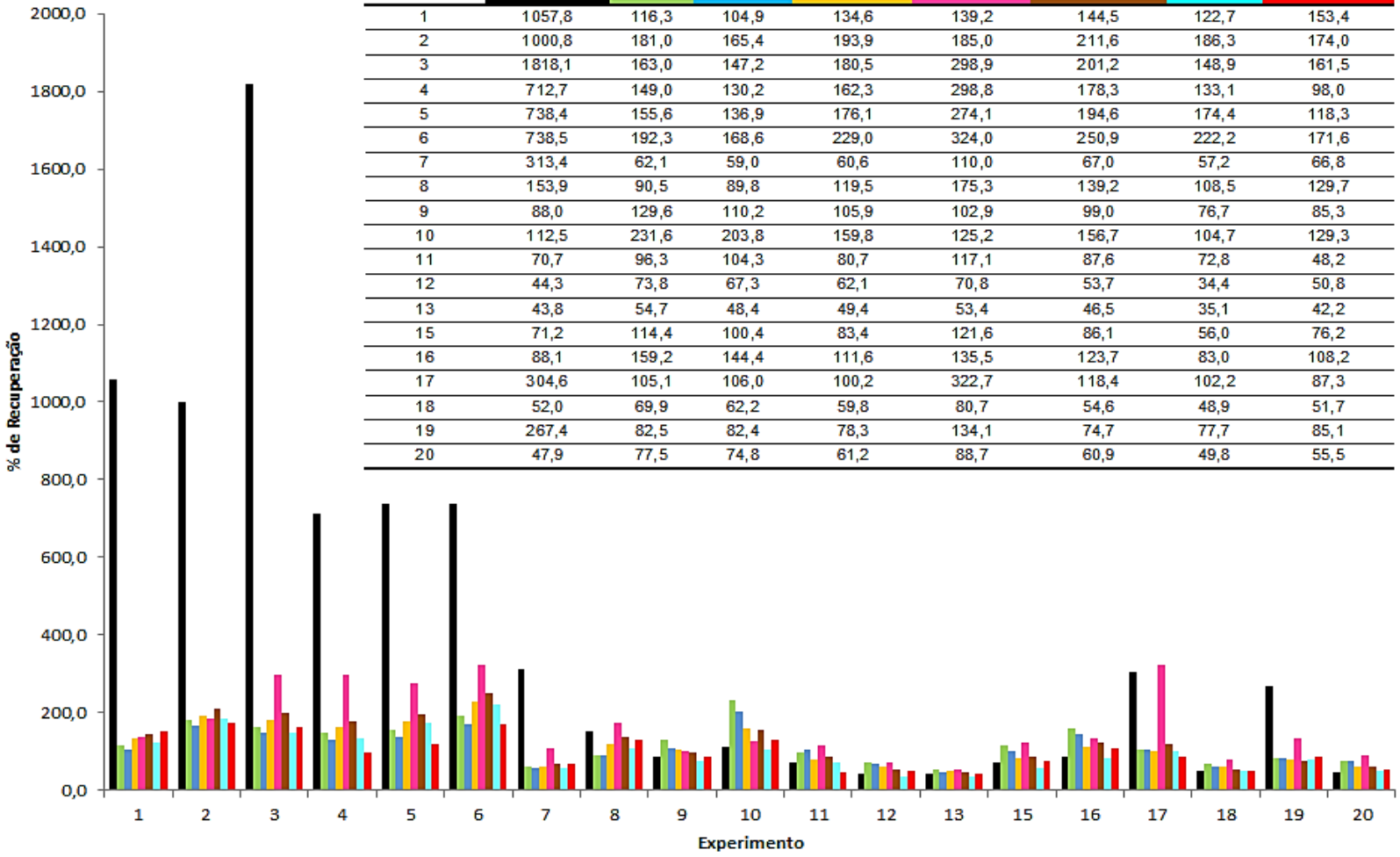
Fonte: o autor (2023)

Os resultados dos percentuais de recuperação obtidos para dezenove das vinte extrações via MSPD podem ser visualizados na Figura 45. Ressalta-se que o resultado do experimento 14 não se faz presente na tabela, tendo em vista a ocorrência de erro na execução do procedimento experimental.

De acordo com Ribani *et al.* (RIBANI *et al.*, 2004), os percentuais de recuperação aceitáveis em procedimentos analíticos devem estar no intervalo de 70 a 120%. Dessa forma, as condições experimentais adotadas nas combinações de 1 a 7, 17 e 19 não foram suficientes para obter recuperações na faixa determinada.

Testes com hexano e sílica como *clean-up* mostraram um alto efeito de matriz. Esse efeito ocorre devido a interação química dos compostos lipofílicos da amostra com o solvente e ao caráter hidrofílico da sílica, aumentando o valor da resposta dos analitos em sua detecção e quantificação (ZHAO, Jing *et al.*, 2021). Além disso, o efeito matriz afeta a precisão e a exatidão do método analítico. Portanto, optou-se por usar o diclorometano, que possui propriedades hidrofílicas, para reduzir este efeito. Diante disso, a melhor condição de extração foi aquela estabelecida pelo experimento de número nove, ou seja, quando foi utilizado 10 mL de diclorometano como solvente de eluição, 0,5 g da amostra de pimentão e um clean-up de 0,5 g de sílica.

Figura 45 - Gráfico dos percentuais de recuperação dos pesticidas para as extrações do planejamento experimental. Em destaque: tabela com os valores dos percentuais de recuperação para cada pesticida em cada experimento.



Experimento	Recuperação em (%)							
	Clorfentezina	Atrazina	Pirimicarb	Procimidona	Flumetralina	Bromuconazol	Bifentrina	Fenbuconazol
1	1057,8	116,3	104,9	134,6	139,2	144,5	122,7	153,4
2	1000,8	181,0	165,4	193,9	185,0	211,6	186,3	174,0
3	1818,1	163,0	147,2	180,5	298,9	201,2	148,9	161,5
4	712,7	149,0	130,2	162,3	298,8	178,3	133,1	98,0
5	738,4	155,6	136,9	176,1	274,1	194,6	174,4	118,3
6	738,5	192,3	168,6	229,0	324,0	250,9	222,2	171,6
7	313,4	62,1	59,0	60,6	110,0	67,0	57,2	66,8
8	153,9	90,5	89,8	119,5	175,3	139,2	108,5	129,7
9	88,0	129,6	110,2	105,9	102,9	99,0	76,7	85,3
10	112,5	231,6	203,8	159,8	125,2	156,7	104,7	129,3
11	70,7	96,3	104,3	80,7	117,1	87,6	72,8	48,2
12	44,3	73,8	67,3	62,1	70,8	53,7	34,4	50,8
13	43,8	54,7	48,4	49,4	53,4	46,5	35,1	42,2
15	71,2	114,4	100,4	83,4	121,6	86,1	56,0	76,2
16	88,1	159,2	144,4	111,6	135,5	123,7	83,0	108,2
17	304,6	105,1	106,0	100,2	322,7	118,4	102,2	87,3
18	52,0	69,9	62,2	59,8	80,7	54,6	48,9	51,7
19	267,4	82,5	82,4	78,3	134,1	74,7	77,7	85,1
20	47,9	77,5	74,8	61,2	88,7	60,9	49,8	55,5

Fonte: o autor (2023)

10.4.3 Da validação

A validação do método, com as condições de extração e de análise por GC-MS definidas, foi realizada com o estudo das faixas de trabalho, linearidade, limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), precisão intradia e interdia (RSD) e a exatidão pelo estudo da recuperação em diferentes níveis de fortificação((ANVISA), 2017).

10.4.3.1 Curvas analíticas (linearidade) e faixas de trabalho

O método da padronização externa foi aplicado para a quantificação dos pesticidas. Considerando os elevados percentuais de recuperação obtidos durante a realização dos experimentos planejados, causadas pelo efeito da matriz, foi preparado um extrato a partir de uma amostra de pimentão produzida de forma orgânica, sem a presença dos pesticidas, utilizando o mesmo procedimento de extração por MSPD. O extrato resultante foi utilizado na preparação das soluções padrão para obter a curva analítica.

A curva analítica foi construída com seis pontos, correspondendo aos níveis de fortificação de 50; 100; 200; 300; 500 e 1000 µg Kg^{-1}, sendo cada medida realizada em triplicata. Os resultados dos desvios-padrão mostraram que a dispersão nas análises foi independente da concentração estudada. As curvas analíticas obtidas foram utilizadas para o estudo da exatidão e precisão do método proposto. A Tabela 14 mostra as equações das retas obtidas por regressão linear, os coeficientes de determinação (R^2) e a faixa linear de trabalho para cada composto.

As equações obtidas apresentaram boa linearidade com coeficientes de determinação variando entre 0,9930 (procimidona) e 0,9992 (bromuconazol). O método desenvolvido apresenta faixa linear de trabalho que contempla os limites máximos de resíduos (LMR) estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para os pesticidas em diferentes produtos agrícolas.

Tabela 14 - Equações por regressão linear, coeficientes de determinação (R^2), faixa linear de trabalho obtido para as análises dos pesticidas.

Pesticidas	Equação por regressão linear	R^2	Faixa linear de trabalho (µg Kg^{-1})
Clofentezina	y = 125,3 x - 22717	0,9950	200 – 1000
Atrazina	y = 654,0 x - 11167	0,9948	200 – 1000
Pirimicarbe	y = 316,9 x - 54103	0,9970	200 – 1000
Procimidona	y = 73,5 x + 63938	0,9930	50 – 1000
Flumetralina	y = 711,7 x - 10025	0,9940	200 – 1000
Bromuconazol	y = 364 x - 62292	0,9992	200 – 1000
Bifentrina	y = 1601 x - 25489	0,9986	200 – 1000
Fenbuconazol	y = 3612 x - 59656	0,9978	200 – 1000

Fonte: o autor (2023)

10.4.3.2 Limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ)

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram estabelecidos em conjunto com o estudo da faixa linear de trabalho, estando os pesticidas em presença do extrato da amostra. Foram realizadas extrações sucessivas por MSPD aplicando o LaSmDPA sintetizado como suporte adsorvente, diminuindo a concentração dos pesticidas até perder a proporcionalidade entre a concentração e a resposta analítica do detector. A menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas constitui o limite de detecção (CURRIE, 1999). Os LOD e LOQ foram estabelecidos utilizando a razão sinal/ruído de cada analito, obtidas com uso do extrato da amostra contaminado com os pesticidas, quando ainda era obtido um sinal mínimo e mensurável de cada analito. A relação de 3:1 foi estimada como limite de detecção e a razão de 10:1 foi estabelecida como limite de quantificação, conforme estabelecido pelo documento de orientação sobre validação de métodos analíticos do INMETRO (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO), 2020). O menor nível de concentração na curva

analítica corresponde ao início da faixa linear de trabalho e ao LOQ para cada composto.

Os LOD e LOQ obtidos variaram entre 16 e 67 µg Kg^{-1} e entre 50,3 e 200 µg Kg^{-1}, respectivamente. Os limites de detecção e de quantificação obtidos pelo método proposto com utilização do LaSmDPA como suporte na extração dos pesticidas por MSPD da matriz de pimentão, são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Limites de detecção (LOD), limites de quantificação (LOQ) obtidos com o método desenvolvido por MSPD e GC-MS e limites máximos de resíduos (LMR's).

Pesticidas	**LOD (µg Kg^{-1})**	**LOQ (µg Kg^{-1})**	**Limites Máximos de Resíduos (LMR's)** (ANVISA, 2021)
Clofentezina	67	200	0,1 a 1 mg Kg^{-1}
Atrazina	67	200	0,01 a 0,25 mg Kg^{-1}
Pirimicarbe	67	200	0,05 a 1 mg Kg^{-1}
Procimidona	16	50	0,05 a 5 mg Kg^{-1}
Flumetralina	67	200	-
Bromuconazol	67	200	0,05 a 0,5 mg Kg^{-1}
Bifentrina	67	200	0,01 a 1 mg Kg^{-1}
Fenbuconazol	67	200	-

Fonte: o autor (2023)

10.4.3.3 Precisão do método

A precisão do método foi avaliada com o estudo da repetitividade, realizando-se sete extrações no mesmo dia (precisão intradia) e durante três dias consecutivos, efetuando-se três extrações em cada dia (precisão interdias ou precisão intermediária). O estudo da precisão intradia apresentou coeficientes de variação (CV) variando de 6,3 % a 43,9 %. Segundo Ribani *et al.* (RIBANI *et al.*, 2004), valores satisfatórios para uma boa precisão intradia devem ser menores que 15%.

Quatro compostos apresentaram coeficientes de variação menores que 15%, três com valores próximo de 20% e o pirimicarbe com 43,9 %. Prováveis causas para estas variações, dificultando a repetitividade de resultados, está associada a etapa da síntese do MOF, pois nas sínteses realizadas em períodos que incluíam o final de semana, ocorreram quedas de energia, provocando alterações na temperatura da estufa, com consequente variações na qualidade do material sintetizado. Além disso, o material obtido era aplicado de forma imediata após cada síntese, o que pode ter provocado variações maiores, assumindo como hipótese que, se toda a massa de MOF necessária para o desenvolvimento do método analítico fosse obtida previamente, misturando o produto de todas as sínteses, haveria um conjunto cujas alíquotas teriam qualidade equivalentes em todos os procedimentos de extração realizados. No estudo da precisão interdias, foram obtidos valores do CV variando entre 13,5 % e 25,7 % para a bifentrina e procimidona, respectivamente. Estes valores estão próximos para os critérios de validação descritos por Ribani *et al.* (RIBANI *et al.*, 2004), que estabelecem CV de até 20% para análises de traços, dependendo da complexidade da amostra. Os valores dos CV (%) obtidos no estudo da precisão com nível de fortificação de 500 µg kg^{-1} são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 - Coeficientes de variação obtidos no estudo da precisão intradia e interdias do método desenvolvido.

Pesticidas	**C.V (%), nível de fortificação (500 µg Kg^{-1})**	
	Intradia (n = 7)	**Interdias (n = 9)**
Clofentezina	10,2	15,1
Atrazina	20,8	19,7
Pirimicarbe	43,9	19,8
Procimidona	22,5	25,7
Flumetralina	12,9	15,2
Bromuconazol	16,7	17,4
Bifentrina	6,3	13,5
Fenbuconazol	14,3	17,8

Fonte: o autor (2023)

10.4.3.4 Exatidão do método

A exatidão do método foi avaliada realizando-se o estudo das recuperações em três níveis de fortificação (250; 500 e 1000 µg Kg^{-1}). No menor nível, as recuperações apresentaram variação de 48,4% a 102,8% com desvio-padrão relativo (RSD) variando entre 9,6% e 22,4%. No nível intermediário, as recuperações apresentaram variação de 57,4% a 123,3% com desvio-padrão relativo variando entre 6,3% e 43,6%. No maior nível, as recuperações variaram entre 52,7% e 135,0% com RSD variando entre 5,2% e 9,2%. Segundo Ribane *et al.* (RIBANI *et al.*, 2004), bons resultados de recuperação para a validação de um método analítico que envolve extração, deve apresentar recuperações variando entre 70 e 120%, pois a etapa de recuperação está associada a exatidão das medidas. Pode-se observar que, para o nível de fortificação de 500 µg Kg^{-1}, os pesticidas pirimicarbe, flumetralina, bromuconazol, bifentrina e fenbuconazol apresentaram recuperações dentro da faixa ideal. Já os pesticidas clofentezina, atrazina e procimidona apresentaram valores de recuperação abaixo, mas próximos, da faixa desejada. Pequenos ajustes na etapa da síntese podem ser realizados para garantir uma melhor uniformidade do material sintetizado e assim obter recuperações melhores com menores variações nas medidas. A Tabela 17 mostra os resultados das recuperações relativas obtidas em diferentes concentrações.

O MOF utilizado como adsorvente no processo MSPD foi, em média, mais eficiente na extração de pesticidas polares (atrazina, $\log_{kow}$ = 2,7 e pirimicarbe, $\log_{kow}$ = 1,7) (IUPAC - GLOBAL AVAILABILITY OF INFORMATION ON AGROCHEMICALS, 2017). Isso se deve ao predomínio de seu caráter hidrofílico, em decorrência da presença nos sítios polares do material proveniente dos átomos de oxigênio.

Nota-se que a interação do analito com a matriz influenciou o processo de sorção, mesmo quando usamos MOF como sorvente. Em amostras de alface, os percentuais de recuperação foram de 95 e 105% para pirimicarbe e procimidona, respectivamente, enquanto com a matriz de pimentão, os percentuais foram 105,6 e 52,7%, respectivamente. Notamos que a recuperação obtida para o pirimicarbe está de acordo com dados publicados anteriormente (BARRETO, Alysson S. *et al.*, 2010). Para a procimidona, entretanto, nossas condições eram menos eficientes. Levando

em consideração o solvente de eluição empregado neste trabalho e o caráter lipofílico da procimidona, observamos que o uso de acetonitrila melhorou a eluição deste pesticida, em comparação com o diclorometano utilizado neste trabalho. Assim, este método foi considerado não apropriado para a procimidona.

Tabela 17 - Recuperações relativas e RSD(%) em diferentes níveis de fortificação.

Pesticidas	Nível de fortificação (µg Kg^{-1})	Intradia		Interdia	
		Recuperação média (%) (n = 3)	RSD (%)	Recuperação média (%) (n = 9)	RSD (%)
Clofentezina	250,0	56,4	13,5	-	-
	500,0	68,9	10,2	59,7	15,1
	1000,0	73,0	8,6	-	-
Atrazina	250,0	102,8	15,7	-	-
	500,0	123,3	20,8	106,9	19,7
	1000,0	135,0	5,4	-	-
Pirimicarbe	250,0	96,9	16,7	-	-
	500,0	105,6	43,6	93,6	19,8
	1000,0	133,7	8,0	-	-
Procimidona	250,0	48,4	14,8	-	-
	500,0	57,4	12,5	55,6	25,7
	1000,0	52,7	5,2	-	-
Flumetralina	250,0	72,0	17,7	-	-
	500,0	75,2	12,9	70,6	15,2
	1000,0	89,8	6,9	-	-
Bromuconazol	250,0	86,4	22,4	-	-
	500,0	115,0	16,7	88,7	17,4
	1000,0	121,9	6,7	-	-
Bifentrina	250,0	64,3	9,6	-	-
	500,0	88,7	6,3	82,9	13,5
	1000,0	93,2	6,3	-	-
Fenbuconazol	250,0	61,8	21,4	-	-
	500,0	71,0	14,3	78,4	17,8
	1000,0	90,1	9,2	-	-

Fonte: o autor (2023)

Quando comparamos nossos resultados com os dados obtidos por Liu *et al.* (LIU, Min *et al.*, 2016) para os pesticidas atrazina, pirimicarbe, procimidona e

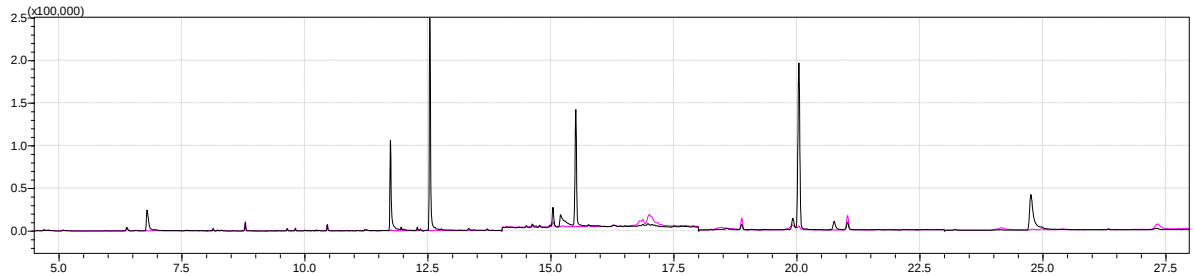
bifentrina em pimentas, utilizando octadecilsilano pelo método QuEChERS, verificamos que os percentuais obtidos em nosso trabalho foram compatíveis com os publicados, demonstrando que o desempenho do MOF foi semelhante ao desempenho do material comercial.

10.4.4 Da aplicação do método em amostras de pimentão comercializadas em Aracaju-SE

O método proposto foi aplicado na análise de amostras reais de seis diferentes mercados da cidade de Aracaju, estado de Sergipe (Brasil). Essas amostras foram produzidas usando técnicas convencionais de agricultura. Em uma primeira etapa, foi realizada uma triagem rápida de cada amostra nas condições otimizadas, para identificar aquelas que continham pesticidas. Em uma segunda etapa, as amostras identificadas como contendo resíduos de pesticidas foram reanalisadas em três repetições, para confirmação e quantificação dos pesticidas detectados na triagem anterior. Procimidona e fenbuconazol foram detectados em todas as amostras, em concentrações abaixo do LOQ. Resíduos de flumetralina e atrazina foram encontrados em duas amostras e clofentezina e bifentrina em uma amostra em concentrações abaixo do limite de quantificação. Para a procimidona, os resultados não foram considerados confiáveis porque as recuperações foram inferiores a 60%.

A Figura 46 a seguir mostra um cromatograma obtido no modo SIM, resultante da injeção de 1,0 µL do extrato obtido após realização do procedimento de extração por MSPD utilizando uma amostra de pimentão obtida em um dos mercados do município.

Figura 46 - Cromatograma obtido a partir do extrato da amostra de pimentão comercializada em Aracaju-SE.



Fonte: o autor (2023)

11 CONCLUSÕES PARCIAIS DO ESTUDO COM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

A síntese das amostras LaSmDPA, LaNdDPA, LaHoDPA, LaGdDPA, LaTbDPA, LaLuDPA e LaYbDPA, possibilitou a obtenção de materiais bimetálicos cristalinos de boa qualidade para caracterização por difração de raios-X de monocristal. De acordo com esta medida, os materiais são isoestruturais ao composto de lantânio puro, previamente reportado. As estruturas possuem dois centros metálicos cristalograficamente independentes. No que se refere as medidas de TGA, todos os compostos apresentaram perfil de decomposição térmica semelhantes. Os dados de espectroscopia de infravermelho indicaram que a coordenação dos ligantes aos centros metálicos se dá pelos grupos carboxilatos e do nitrogênio do anel piridínico do ácido dipicolínico.

Medidas de luminescência foram realizadas para os compostos LaTbDPA e LaSmDPA. Para o composto de térbio, o processo de excitação está centrado no ligante com máximo em 300 nm, indicando que o H_2DPA é um bom transferidor de energia intramolecular para o íon lantanídeo. Já para o composto de samário, o processo de excitação indireta através do ligante não se mostrou tão eficiente. Em se tratando das medidas de emissão, foram observadas transições a partir do nível $^5D_4$ para os estados ^7F_J (J = 0-6) no composto LaTbDPA. O pico mais intenso localizado em 542 nm está relacionado com a transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, responsável pela emissão de luz verde. Já para o LaSmDPA, foram observadas transições características dos íons Sm^{3+} a partir do nível $^4G_{5/2}$ para os níveis ^6H_J (J = 5/2, 7/2, 9 /2 e 11/2), sendo os picos mais intensos localizados em 594 e 641 nm, responsáveis pela emissão na cor laranja.

O composto LaSmDPA foi utilizado como sorvente no desenvolvimento e validação do método analítico para extração dos pesticidas clorfentezina, atrazina, pirimicarbe, procimidona, flumetralina, bromuconazol, bifentrina e fenbuconazol em amostras de pimentão por MSPD e análise por GC-MS. A otimização das condições de extração e análise cromatográfica se deu a partir de um planejamento experimental, com 2^n + 4 combinações (n=4). O tempo de análise no GC-MS foi de 28 minutos e as melhores condições de extração foram: 350 mg de MOF; 0,5 g de

Pimentão; 10 mL de diclorometano como solvente de eluição e 0,5 g de sílica para clean-up.

O método analítico foi desenvolvido e validado. As porcentagens de recuperação mostraram que o LaSmDPA pode ser usado com sucesso para analisar atrazina, clofentezina, pirimicarbe, flumetralina, bromuconazol, bifentrina e fenbuconazol. A análise das amostras comerciais detectou a presença de resíduos dos agrotóxicos procimidona, fenbuconazol, flumetralina, clofentezina, atrazina e bifentrina. A nova fase sólida pode ser útil em protocolos de triagem usados por laboratórios reguladores oficiais para identificar esses pesticidas em pimentão.

12 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Por fim, considerando os resultados obtidos em cada um dos trabalhos apresentados nessa tese, conclui-se que os objetivos pretendidos foram alcançados com êxito. Compostos de coordenação bimetálicos com íons lantanídeos foram sintetizados e utilizados em aplicações capazes de propor soluções para a resolução de problemas ambientais.

Para os hidróxidos frameworks, o estudo mostrou que essa nova estrutura tridimensional pode acomodar outros íons lantanídeos, a exemplo do túlio, térbio e európio, bem como realizar troca aniônica. Essas características permitem obter compostos com propriedades luminescentes que podem ser melhoradas a partir do uso de sensibilizadores orgânicos. Além disso, a propriedade adsorvente da estrutura lamelar, obtida com o aumento da concentração de íons Eu^{3+}, se mostrou promissora para a remoção do corante alaranjado de metila em água. Dentro dessa perspectiva, vislumbra-se novas pesquisas com esses materiais, tais como:

- Avaliar as propriedades luminescentes das amostras obtidas com Tb^{3+} realizando a troca iônica por isoftalato;
- Avaliar as propriedades luminescentes das amostras obtidas com Tb^{3+} e Eu^{3+} após realizar a troca iônica por outros sensibilizadores orgânicos;
- Realizar um estudo cinético e termodinâmico de adsorção do corante alaranjado de metila com a amostra HEu20, ajustando parâmetros como massa do adsorvente, pH do meio, tempo de contato, concentração do adsorbato e temperatura;
- Aplicar os materiais obtidos em estudos nos quais a luminescência seja utilizada como sensor ou marcador, a exemplo das aplicações biomédicas.

No que se refere aos estudos com MOF’s bimetálicas, a aplicação da amostra LaSmDPA em procedimento de extração de pesticidas em pimentão por dispersão de matriz em fase sólida possibilitou o desenvolvimento de um método analítico, analisando os extratos obtidos por GC-MS. Dentro dessa perspectiva, os desafios desse trabalho permitem pensar em novas pesquisas com esses materiais, tais como:

- Desenvolver novos métodos analíticos para determinação de pesticidas em outras amostras sólidas, utilizando MOF como sorvente em procedimento de extração por MSPD;
- Utilizar os materiais sintetizados para empacotamento de colunas para micro extração em fase sólida;
- Corrigir os problemas apontados nos testes de recuperação intradia e interdia no desenvolvimento de métodos analíticos futuros;
- Sintetizar outros MOF’s com propriedades químicas diferentes e aplicá-los em técnicas analíticas capazes de propor solução para problemas ambientais.

REFERÊNCIAS

(ANVISA), A. N. De V. S. **RESOLUÇÃO RDC Nº 166, DE 24 DE JULHO DE 2017**. ANVISA. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412>.

ABEGUNDE, S. M. *et al.* A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents. **Resources, Environment and Sustainability**, 2020. v. 1, n. August, p. 100001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100001>.

ABREU, E. M. *et al.* Strongly luminescent, highly ionic europium in a lanthanum diphenylphosphinate matrix. **Optical Materials**, 2013. v. 35, n. 3, p. 332–337. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.08.003>.

AHMED, I.; JHUNG, S. H. Composites of metal-organic frameworks: Preparation and application in adsorption. **Materials Today**, 2014. v. 17, n. 3, p. 136–146. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.03.002>.

AI, L.; ZHANG, Chunying; MENG, L. Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg-Al layered double hydroxide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2011. v. 56, n. 11, p. 4217–4225.

ANJOS DE JESUS, R. DOS *et al.* Evaluation of Metal-Organic Framework as Low-Cost Adsorbent Material in the Determination of Pesticide Residues in Soursop Exotic Fruit (Annona muricata) by Liquid Chromatography. **Food Analytical Methods**, 2014. v. 8, p. 446–451. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12161-014-9910-y>.

ANVISA. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA) - RELATÓRIO DE ATIVIDADES DE 2011 E 2012**. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. [S.l.]: [s.n.], 2013.

_____. Monografias de agrotóxicos. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos>. Acesso em: 13 nov. 2021.

AQUINO, A. *et al.* Coordination polymer adsorbent for matrix solid-phase dispersion extraction of pesticides during analysis of dehydrated Hyptis pectinata medicinal plant by GC/MS. **Talanta**, 2010. v. 83, n. 2, p. 631–636. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.014>.

BAI, H.; WU, Z.; HU, M. Lanthanide metal–organic frameworks with 2,2′-bipyridine-polycarboxylic acid: Synthesis, crystal structures and fluorescent properties. **Inorganica Chimica Acta**, 2015. v. 427, p. 112–117. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169314007427>.

BARKER, S. A.; LONG, A. R.; HINES, M. E. Disruption and fractionation of biological

materials by matrix solid-phase dispersion. **Journal of Chromatography**, 1993. v. 629, p. 23–34.

BARRETO, Alysson S. *et al.* Potential of a metal-organic framework as a new material for solid-phase extraction of pesticides from lettuce (Lactuca sativa), with analysis by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, 2010. v. 33, p. 3811–3816.

BATTEN, S. R. *et al.* Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers. **Pure Appl. Chem.**, 2013. v. 85, n. 8, p. 1715–1724.

BENZ, F. *et al.* Concentration quenching of the luminescence from trivalent thulium, terbium, and erbium ions embedded in an AlN matrix. **Journal of Luminescence**, 2014. v. 145, p. 855–858. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.014>.

BHARALI, D.; DEKA, R. C. Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2017. v. 525, n. April, p. 64–76. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.060>.

BHOSALE, A. *et al.* Efficient photodegradation of methyl orange and bactericidal activity of Ag doped ZnO nanoparticles. **Journal of the Indian Chemical Society**, 2023. v. 100, n. 2, p. 100920. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.100920>.

BI, B. *et al.* Heteropoly blue-intercalated layered double hydroxides for cationic dye removal from aqueous media. **Applied Clay Science**, 2011. v. 54, n. 3–4, p. 242–247.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, 2015. v. 295, p. 1–45. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.

BOGIALLI, S.; CORCIA, A. DI. Matrix solid-phase dispersion as a valuable tool for extracting contaminants from foodstuffs. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, 2007. v. 70, p. 163–179.

BORGES, A. S. *et al.* Synthesis and characterization of the europium(III) pentakis(picrate) complexes with imidazolium countercations: Structural and photoluminescence study. **Inorganic Chemistry**, 2012. v. 51, n. 23, p. 12867–12878.

BRAHMA, D.; SAIKIA, H. Synthesis of ZrO 2 / MgAl-LDH composites and evaluation of its isotherm , kinetics and thermodynamic properties in the adsorption of congo red dye. **Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis**, 2022. v. 7, n. January, p. 100067. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100067>.

BRASIL. **Decreto Nº 10.833, de 7 de outubro de 2021**.

BROUCA-CABARRECQ, C. *et al.* Hydrothermal investigation of the lanthanide (Ln =

La , Ce , Pr , Nd , Sm) 2 , 6-pyridinedicarboxylate system. **Inorganica Chimica Acta**, 2002. v. 332, p. 54–60.

CAPRIOTTI, A. L. *et al.* Recent developments in matrix solid-phase dispersion extraction. **Journal of Chromatography A**, 2010. v. 1217, p. 2521–2532.

CARVALHO, Pedro Henrique Viana DE *et al.* Two-dimensional coordination polymer matrix for solid-phase extraction of pesticide residues from plant Cordia salicifolia. **Journal of Separation Science**, 2009. v. 32, p. 2132–2138.

CHEMISTRY, G.; SKLODOWSKA, M. C. Preparation and properties of rare earth element complexes with pyridine-2 , 6-dicarboxylic acid. **Thermochimica Acta**, 1994. v. 247, p. 329–339.

CHEN, D. *et al.* Efficient removal of dyes by a novel magnetic Fe3O4/ZnCr-layered double hydroxide adsorbent from heavy metal wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, 2012. v. 243, p. 152–160. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.014>.

CHEN, Yufeng; LI, T.; *et al.* Eu3+-doped MgAl LDH with fluorescence as carrier for 5-fluorouracil: intercalation and release. **Research on Chemical Intermediates**, 2022. v. 48, n. 11, p. 4797–4814. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04828-0>.

_____; QIU, X.; *et al.* Red Fluorescence of Eu3+-Doped ZnAl-LDH Response to Intercalation and Release of Ibuprofen. **Journal of Fluorescence**, 2022. v. 32, n. 2, p. 533–547.

CHENG, W. *et al.* Applications of metal-organic framework (MOF)-based sensors for food safety: Enhancing mechanisms and recent advances. **Trends in Food Science and Technology**, 2021. v. 112, n. April, p. 268–282.

CHUHADIYA, S. *et al.* Metal organic frameworks as hybrid porous materials for energy storage and conversion devices: A review. **Coordination Chemistry Reviews**, 2021. v. 446, p. 214115. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214115>.

COOK, T. R.; ZHENG, Y. R.; STANG, P. J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials. **Chemical Reviews**, 2013. v. 113, p. 734–777.

CURRIE, L. A. Detection and quantification limits: Origins and historical overview. **Analytica Chimica Acta**, 1999. v. 391, n. February 1998, p. 127–134.

DANG, Q. *et al.* Yolk-Shell-Structured Covalent Organic Frameworks with Encapsulated Metal-Organic Frameworks for Synergistic Catalysis. **Chemistry of Materials**, 2021. v. 33, n. 14, p. 5690–5699.

DANG, S.; ZHU, Q. L.; XU, Q. Nanomaterials derived from metal-organic frameworks. **Nature Reviews Materials**, 2018. v. 3, p. 17075.

DAUD, M. *et al.* A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)– Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. **Journal of Molecular Liquids**, 2019. v. 288, p. 110989. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110989>.

DENG, F. *et al.* Surface modification of fluorescent Tb3+-doped layered double hydroxides with hyperbranched polymers through host-guest interaction. **Materials Science and Engineering C**, 2019. v. 104, n. July, p. 109976. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109976>.

DOLTADE, S. B.; YADAV, Y. J.; JADHAV, N. L. Industrial wastewater treatment using oxidative integrated approach. **South African Journal of Chemical Engineering**, 2022. v. 40, n. February, p. 100–106. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.02.004>.

DOMÍNGUEZ, M. *et al.* Multiwavelength Luminescence in Lanthanide-Doped Hydrocalumite and Mayenite. **Chemistry of Materials**, 12 abr. 2011. v. 23, n. 7, p. 1993–2004. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm200408x>. Acesso em: 27 out. 2014.

DRIESEN, K. *et al.* Judd-Ofelt analysis of lanthanide doped silica-PEG hybrid sol-gels. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2002. v. 5, p. 198–202.

DU, J.; LI, Z.; YANG, B. Selective Gas Adsorption and Separation of Carbon Dioxide in Metal-organic Frameworks and Composites. **Journal of Physics: Conference Series**, 2021. v. 2021, n. 1, p. 012004.

DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O. Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems - A case study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2013. v. 256, p. 29–35. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.01.016>.

ELISEEVA, S. V; BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society reviews**, 2010. v. 39, n. 1, p. 189–227.

ESMAILI, E.; SAMIEY, B.; CHENG, C. H. Coupled adsorption-catalytic reduction of permanganate on Co–Al-layered double hydroxide for dye removal. **Journal of Cleaner Production**, 2022. v. 351, n. June 2021, p. 131521. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131521>.

FAN, G. *et al.* Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society reviews**, 22 set. 2014. v. 43, n. 20, p. 7040–66. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25001024>. Acesso em: 3 out. 2014.

FENG, X. *et al.* A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites. **Separation and Purification Technology**, 2022. v. 284, n. November 2021, p. 120099. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120099>.

FENG, Y.; WANG, Yixian; YING, Y. Structural design of metal–organic frameworks

with tunable colorimetric responses for visual sensing applications. **Coordination Chemistry Reviews**, 2021. v. 446, p. 214102. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214102>.

FREITAS, H.; GRIGORI, P. Via decreto, Bolsonaro altera Lei dos Agrotóxicos e flexibiliza aprovação dos venenos. 2021. Disponível em: <https://reporterbrasil.org.br/2021/10/via-decreto-bolsonaro-altera-lei-dos-agrotoxicos-e-flexibiliza-aprovacao-dos-venenos/>. Acesso em: 6 nov. 2021.

GAIOLLO, E. L. *et al.* Blue-emitting MWO4:Tm3+ (M: Sr, Ba) phosphors prepared by coprecipitation method at room temperature. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2020. v. 31, n. 11, p. 2430–2438.

GÁNDARA, F. *et al.* Layered rare-earth hydroxides: a class of pillared crystalline compounds for intercalation chemistry. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, 4 dez. 2006. v. 45, n. 47, p. 7998–8001. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17096440>. Acesso em: 22 out. 2014.

GAO, Jianyang *et al.* Adsorption of ciprofloxacin and tetracycline from wastewater by layered double hydroxides modified vermiculite. **Journal of Porous Materials**, 2022. v. 29, n. 5, p. 1299–1308. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01253-x>.

GAO, X. *et al.* Synthesis, characterization and optical properties of a red organic–inorganic phosphor based on terephthalate intercalated Zn/Al/Eu layered double hydroxide. **Journal of Alloys and Compounds**, fev. 2014. v. 585, p. 703–707. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838813023426>. Acesso em: 27 out. 2014.

GARCÍA-LÓPEZ, M.; CANOSA, P.; RODRÍGUEZ, I. Trends and recent applications of matrix solid-phase dispersion. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2008. v. 391, p. 963–974.

GENG, F. *et al.* General synthesis and structural evolution of a layered family of Ln8(OH)20Cl4 x nH2O (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Y). **Journal of the American Chemical Society**, 3 dez. 2008. v. 130, n. 48, p. 16344–50. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18998680>. Acesso em: 27 out. 2014.

_____; MA, R.; SASAKI, T. Anion-exchangeable layered materials based on rare-earth phosphors: unique combination of rare-earth host and exchangeable anions. **Accounts of chemical research**, 21 set. 2010. v. 43, n. 9, p. 1177–85. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20560546>.

GILEA, D. *et al.* Engineering Heterostructures of Layered Double Hydroxides and Metal Nanoparticles for Plasmon-Enhanced Catalysis. **Catalysts**, 2022. v. 12, n. 10, p. 1–28.

GOH, K.-H.; LIM, T.-T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. **Water research**, mar. 2008. v. 42, n. 6–7, p. 1343–

68. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18061644>. Acesso em: 21 out. 2014.

GONZALEZ-BARÓ, A. C. *et al.* Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of a novel bis (oxo-bridged) dinuclear vanadium(V)–dipicolinic acid complex. **Polyhedron**, 2005. v. 24, p. 49–55.

GOULDING, H. V *et al.* Yb 3 O(OH) 6 Cl·2H 2 O: An Anion-Exchangeable Hydroxide with a Cationic Inorganic Framework Structure. **Journal of the American Chemical Society**, 6 out. 2010. v. 132, n. 39, p. 13618–13620. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20614886>. Acesso em: 29 out. 2014.

GRZYB, T. *et al.* Influence of matrix on the luminescent and structural properties of glycerine-capped, Tb 3+-doped fluoride nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, 2012. v. 116, n. 32, p. 17188–17196.

GURGEL, A. M.; GUEDES, C. A.; FRIEDRICH, K. Flexibilização da regulação de agrotóxicos enquanto oportunidade para a (necro)política brasileira: avanços do agronegócio e retrocessos para a saúde e o ambiente. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, 2021. v. 57, p. 135–159.

HA, M. G. *et al.* Sm 3+-doped CaTiO 3 phosphor: Synthesis, structure, and photoluminescent properties. **Ceramics International**, 2012. v. 38, n. 2, p. 1365–1370. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.015>.

HASSAN, A. F. *et al.* Efficient adsorption of methylene blue on novel triple-nanocomposites of potassium Kappa-carrageenan, calcium alginate and nanohydroxyapatite obtained from sea scallop shells. **Applied Surface Science Advances**, 2023. v. 13, n. October 2022, p. 100388. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100388>.

HASSANI, K. EL *et al.* Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study. **Applied Clay Science**, 2017. v. 140, p. 124–131. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.010>.

HELENO, F. F. *et al.* Determination of fungicides in bell pepper using solid-liquid extraction with low temperature partitioning. **Microchemical Journal**, 2019. v. 148, n. March, p. 79–84. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.045>.

HU, W. *et al.* Preparation and characterization of magnetic Fe3O4@sulfonated β-cyclodextrin intercalated layered double hydroxides for methylene blue removal. **Desalination and Water Treatment**, 2016. v. 57, n. 53, p. 25830–25841.

HUANG, G. *et al.* Water – n -BuOH solvothermal synthesis of ZnAl – LDHs with different morphologies and its calcined product in efficient dyes removal. **Journal of Colloid And Interface Science**, 2017. v. 494, p. 215–222. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.079>.

HUO, J. *et al.* Comparison of Zn–Al and Mg–Al layered double hydroxides for adsorption of perfluorooctanoic acid. **Chemosphere**, 2022. v. 287, n. P3, p. 132297.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132297>.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). Orientação sobre validação de métodos analíticos DOQ-CGCRE-008, revisão 08. **2020**, 2020. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_numeracao=00774&num_documento=008%0Ahttp://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_08.pdf>.

IUPAC - GLOBAL AVAILABILITY OF INFORMATION ON AGROCHEMICALS. THE PPDB Pesticide Properties Database. **THE PPDB Pesticide Properties Database**, 2017. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>.

IWUOZOR, K. O. *et al.* Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, 2021. v. 4, n. September, p. 100179. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100179>.

JADAM, M. L.; JUBRI, Z.; SARIJO, S. H. Release behavior and cytotoxicity of captopril-intercalated layered double hydroxide for an antihypertensive drug delivery system. **Journal of Porous Materials**, 2023. v. 30, n. 1, p. 223–233. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01333-y>.

JESUS, J. R. DE *et al.* Evaluation of a novel metal–organic framework as an adsorbent for the extraction of multiclass pesticides from coconut palm (Cocos nucifera L.): An analytical approach using matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography. **Journal of Separation Science**, 2017. v. 40, n. 16, p. 3327–3334.

JOA, K. *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in oil shale processing wastes: Current practice and new trends. **Oil Shale**, 2009. v. 26, n. 1, p. 59–72.

KAMELIYA, J. *et al.* Layered Double Hydroxide Materials : A Review on Their. 2023.

KARTHIKEYAN, J. *et al.* Efficient exfoliation of layered double hydroxides; effect of cationic ratio, hydration state, anions and their orientations. **Materials**, 2021. v. 14, n. 2, p. 1–11.

KNOPE, K. E. *et al.* Uranyl sensitization of samarium(III) luminescence in a two-dimensional coordination polymer. **Inorganic Chemistry**, 2012. v. 51, n. Iii, p. 201–206.

KRISTENSON, E. M.; RAMOS, Lourdes; BRINKMAN, U. A T. Recent advances in matrix solid-phase dispersion. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 2006. v. 25, n. 2, p. 96–111.

LAMPMAN, P. *et al.* **Introduction to spectroscopy**. [S.l.]: [s.n.], 2009.

LAZARIDES, T. *et al.* Ligand-field excited states of hexacyanochromate and hexacyanocobaltate as sensitisers for near-infrared luminescence from Nd(III) and Yb(III) in cyanide-bridged d-f assemblies. **Photochemical and Photobiological**

Sciences, 2007. v. 6, n. 11, p. 1152–1157.

LEE, K.-H.; BYEON, S.-H. Extended Members of the Layered Rare-Earth Hydroxide Family, RE 2 (OH) 5 NO 3 · n H 2 O (RE = Sm, Eu, and Gd): Synthesis and Anion-Exchange Behavior. **European Journal of Inorganic Chemistry**, mar. 2009a. v. 2009, n. 7, p. 929–936. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejic.200801052>. Acesso em: 28 out. 2014.

_____; _____. Synthesis and Aqueous Colloidal Solutions of RE 2 (OH) 5 NO 3 · n H 2 O (RE = Nd and La). **European Journal of Inorganic Chemistry**, nov. 2009b. v. 2009, n. 31, p. 4727–4732. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejic.200900635>. Acesso em: 28 out. 2014.

LI, G. P. *et al.* Thiol-Functionalized Pores via Post-Synthesis Modification in a Metal-Organic Framework with Selective Removal of Hg(II) in Water. **Inorganic Chemistry**, 2019. v. 58, n. 5, p. 3409–3415.

LI, Gen *et al.* Rapid synthesis of transparent Lu2O3:RE3+ (RE = Eu, Tb and Tm) thin-film scintillators with tunable RGB luminescence for the detection of X-ray. **Journal of Luminescence**, 2022. v. 252, n. September, p. 119220. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119220>.

LI, Quanwei *et al.* Adsorption performance and mechanism of methyl orange by layered zinc hydroxide nitrate improved through flame spray pyrolysis method. **Materials and Design**, 2022. v. 224, p. 111296. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111296>.

LI, S. *et al.* Recent advances in the construction and analytical applications of metal-organic frameworks-based nanozymes. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 2018. v. 105, p. 391–403. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.06.001>.

LI, X. G. *et al.* Three-dimensional mercury pnictide [Hg4Z2] 2+ cationic frameworks stabilized by tetravalent metal halide anions in supramolecular complexes: [Hg4Z2][MCl6] (Z = P, As; M = Zr, Hf). **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2 dez. 2013. v. 2013, n. 35, p. 5980–5986. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejic.201300888>. Acesso em: 21 out. 2014.

LIANG, J. *et al.* New Family of Lanthanide-Based Inorganic − Organic Hybrid Frameworks: Ln 2 (OH) 4 [O 3 S(CH 2). **Inorganic chemistry**, 2013. v. 52, n. 4, p. 1755–1761.

_____; MA, R.; SASAKI, T. Layered rare earth hydroxides (LREHs): synthesis and structure characterization towards multifunctionality. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, 21 jul. 2014. v. 43, n. 27, p. 10355–64. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24824303>. Acesso em: 28 out. 2014.

LIN, J. *et al.* Cerium(IV) Tellurite Halides [Ce 2 Te 7 O 17]X 2 (X = Cl − or Br −): The First Cerium-Containing Cationic Frameworks. **Inorganic chemistry**, 2012. v. 51, n. 19, p. 10083–10085.

LIU, Jichao *et al.* Facile preparation of magnetic covalent organic framework–metal organic framework composite materials as effective adsorbents for the extraction and determination of sedatives by high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry in meat samp. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, 2020. v. 34, n. 10, p. 1–13.

LIU, Jiewei *et al.* Applications of metal–organic framework composites in CO2 capture and conversion. **Chinese Chemical Letters**, 2021. v. 32, n. 2, p. 649–659. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.07.040>.

LIU, L. *et al.* Dramatically Enhanced Luminescence of Layered Terbium Hydroxides as Induced by the Synergistic Effect of Gd 3+ and Organic Sensitizers. **The Journal of Physical Chemistry C**, 3 jul. 2014. v. 118, n. 26, p. 14511–14520. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp502281m>. Acesso em: 22 out. 2014.

LIU, Min *et al.* Multiresidue determination of 29 pesticide residues in pepper through a modified QuEChERS method and gas chromatography–mass spectrometry. **Biomedical Chromatography**, 2016. v. 30, n. 10, p. 1686–1695.

LU, Y. *et al.* High performance NiFe layered double hydroxide for methyl orange dye and Cr(VI) adsorption. **Chemosphere**, 2016. v. 152, p. 415–422.

LU, Z. Z. *et al.* Solvatochromic behavior of a nanotubular metal-organic framework for sensing small molecules. **Journal of the American Chemical Society**, 2011. v. 133, p. 4172–4174.

LUCKY, M. V. *et al.* Lanthanide luminescent coordination polymer constructed from unsymmetrical dinuclear building blocks based on 4-((1H-benzo[d]imidazol-1-yl)methyl)benzoic acid. **Crystal Growth and Design**, 2011. v. 11, p. 857–864.

MA, J.; YAN, B. Novel hybrid materials of lanthanide coordination polymers ion exchanged Mg-Al layered double hydroxide : Multi-color photoluminescence and white color thin fi lm. **Dyes and Pigments**, 2018. v. 153, n. February, p. 266–274. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.017>.

MALTA, O. L. *et al.* Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetonate)3 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, 1997. v. 75, n. 3, p. 255–268.

MARA, M. W. *et al.* Energy Transfer from Antenna Ligand to Europium(III) Followed Using Ultrafast Optical and X-ray Spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, 2019. v. 141, n. 28, p. 11071–11081.

MAROUELLI, WALDIR A.; SILVA, W. L. C. Irrigação na cultura do pimentão. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. [S.l.]: [s.n.], 2012, p. 1–20.

MCINTYRE, L. J.; JACKSON, L. K.; FOGG, A. M. Ln 2 (OH) 5 NO 3 · x H 2 O (Ln) Y , Gd - Lu): A Novel Family of Anion Exchange Intercalation Hosts. **Chemistry of Materials**, 2008. v. 2, n. 3, p. 335–340.

MCINTYRE, L. J.; PRIOR, T. J.; FOGG, A. M. Observation and Isolation of Layered and Framework Ytterbium Hydroxide Phases Using In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction. **Chemistry of Materials**, 27 abr. 2010. v. 22, n. 8, p. 2635–2645. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm1000208>. Acesso em: 22 out. 2014.

MCKINLAY, A. C. *et al.* BioMOFs: Metal-organic frameworks for biological and medical applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2010. v. 49, n. 36, p. 6260–6266.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA, diponível em https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos. Acessado em 05/11/2021. **https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos**, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos>. Acesso em: 5 nov. 2021.

MITTAL, J. Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: A review. **Journal of Environmental Management**, 2021. v. 295, n. June, p. 113017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113017>.

MONTEIRO, J. H. S. K.; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. Determination of Judd-Ofelt intensity parameters of pure samarium(III) complexes. **Journal of Fluorescence**, 2011. v. 21, p. 2237–2243.

MOORE, E. G. *et al.* 3-Hydroxypyridin-2-one complexes of near-infrared (NIR) emitting lanthanides: Sensitization of holmium(III) and praseodymium(III) in aqueous solution. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2008. v. 47, n. Iii, p. 9500–9503.

MORAES, R. F. De. **Agrotóxicos no Brasil : padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. **Ipea**. [S.l.]: [s.n.], 2019. Disponível em: <http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td_2506.pdf>.

MORAIS, A. F. *et al.* Enhanced luminescence in ZnAlEu layered double hydroxides with interlamellar carboxylate and β-diketone ligands. **Journal of Alloys and Compounds**, 2019. v. 771, p. 578–583. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.321>.

MRÓZEK, O. *et al.* Mg-Al-La LDH-MnFe2O4 hybrid material for facile removal of anionic dyes from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, 2019. v. 169, n. August 2018, p. 1–9. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.018>.

NI, Z. *et al.* Metal-organic frameworks as adsorbents for trapping and preconcentration of organic phosohonates. **Analytical Chemistry**, 2007. v. 79, n. 4, p. 1290–1293.

NIPA, S. T. *et al.* Adsorption of methylene blue on papaya bark fiber: Equilibrium,

isotherm and kinetic perspectives. **Results in Engineering**, 2023. v. 17, n. October 2022, p. 100857. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100857>.

OLADOYE, P. O. *et al.* Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, 2022. v. 16, n. September, p. 100678. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to Spectroscopy**. Tradução d ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

POUDRET, L. *et al.* Synthesis and Crystal Structures of New Lanthanide Hydroxyhalide Anion Exchange Materials , Ln 2 (OH) 5 X · 1 . 5H 2 O (X) Cl , Br ; Ln) Y , Dy , Er , Yb). **Chemistry of Materials**, 2008. v. 2, n. 9, p. 7447–7453.

PUCHALSKA, M. *et al.* Cooperative energy transfer in Yb3+-Tb3+ co-doped CaAl4O7 upconverting phosphor. **Materials Chemistry and Physics**, 2015. v. 156, p. 220–226. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.03.004>.

QIN, L.; ZHENG, H. G. Structures and applications of metal-organic frameworks featuring metal clusters. **CrystEngComm**, 2017. v. 19, n. 5, p. 745–757.

RAFATULLAH, M. *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 2010. v. 177, n. 1–3, p. 70–80. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>.

RAMOS, L. Use of new tailored and engineered materials for matrix solid-phase dispersion. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 2019. v. 118, p. 751–758. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.07.006>.

RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA, D. *et al.* Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. **Heliyon**, 2022. v. 8, n. 8, p. e09930. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09930>.

RAN, J. *et al.* Cucurbit[7]uril as a matrix solid-phase dispersion for the extraction of quaternary ammonium pesticides from vegetables and their determination using HPLC–UV. **Food Chemistry**, 2021. v. 350, n. January, p. 129236. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129236>.

RANJBAR, E.; NAMAZI, H.; POORESMAEIL, M. Carboxymethyl starch encapsulated 5-FU and DOX co-loaded layered double hydroxide for evaluation of its in vitro performance as a drug delivery agent. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2022. v. 201, n. August 2021, p. 193–202. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.181>.

RASHID, H.; YAQUB, G. Bioadsorbents and filters for removal of heavy metals in different environmental samples-A brief review. **Nature Environment and Pollution Technology**, 2017. v. 16, n. 4, p. 1157–1164.

RAZZAQ, A. *et al.* Layered double hydroxide (LDH) based photocatalysts: An outstanding strategy for efficient photocatalytic CO2 conversion. **Catalysts**, 2020. v.

10, n. 10, p. 1–42.

RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quimica Nova**, 2004. v. 27, n. 5, p. 771–780.

ROBERT M. SILVERSTEIN, F. X. W. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. [S.l.]: [s.n.], 2005.

RODENAS, T. *et al.* Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. **Nature Materials**, 2015. v. 14, n. 1, p. 48–55.

RODRIGUES, M. O. *et al.* Estudos espectroscópicos e estruturais dos polímeros de coordenação 2D, ∞[Tb(DPA)(HDPA)] e ∞[Gd(DPA)(HDPA)]. **Química Nova**, 2009. v. 32, n. 2, p. 286–291.

RODRIGUES, M. O. **Estudo Espectroscópico de Materiais Metal-Orgânicos Baseado em Íons Lantanídeos**. [S.l.]: Universidade Federal de Pernambuco, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/9205>.

ROJAS, R. *et al.* Layered double hydroxide applications in biomedical implants. **Applied Clay Science**, 2022. v. 224, n. March, p. 106514. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106514>.

RUDI, N. N. *et al.* Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. **Heliyon**, 2020. v. 6, n. 9, p. e05049. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05049>.

RUI, K. *et al.* Hybrid 2D Dual-Metal–Organic Frameworks for Enhanced Water Oxidation Catalysis. **Advanced Functional Materials**, 2018. v. 28, n. 26, p. 1–9.

SÁ FERREIRA, R. A. *et al.* A theoretical interpretation of the abnormal 5D0→7F4 intensity based on the Eu3+ local coordination in the Na9[EuW10O36]·14H2O polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, 2006. v. 121, p. 561–567.

SAILAJA, S. *et al.* Synthesis, photoluminescence and mechanoluminescence properties of Eu3+ ions activated Ca2Gd2W3O14 phosphors. **Journal of Materials Science**, 2011. v. 46, p. 7793–7798.

SANCHEZ, C. *et al.* Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, 2005. v. 15, n. 35–36, p. 3559. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b509097k>. Acesso em: 12 jul. 2014.

SANTOS BARRETO, A. *et al.* Characterization and application of a lanthanide-based metal-organic framework in the development and validation of a matrix solid-phase dispersion procedure for pesticide extraction on peppers (Capsicum annuum L.) with gas chromatography-mass spectrometr. **Journal of Separation Science**, 27 abr. 2018. v. 41, n. 7, p. 1593–1599. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jssc.201700812>. Acesso em: 4 jan. 2018.

SANTOS, E. R. DOS *et al.* On the use of theoretical tools in the study of photophysical properties of the new Eu(fod)3 complex with diphenbipy. **Chemical Physics Letters**, 2006. v. 418, p. 337–341.

SARAKHA, L.; FORANO, C.; BOUTINAUD, P. Intercalation of luminescent Europium(III) complexes in layered double hydroxides. **Optical Materials**, jan. 2009. v. 31, n. 3, p. 562–566. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346707003746>. Acesso em: 13 out. 2014.

SILVA, F. F. DA *et al.* New lanthanide-CB[6] coordination compounds: relationships between the crystal structure and luminescent properties. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, 2014. v. 43, p. 5435–42. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24522452>.

SILVA, W. E. *et al.* New homotrinuclear lanthanide complexes: synthesis, characterization and spectroscopic study. **J. Phys. Chem. A**, 2010. v. 114, n. Iii, p. 10066–10075. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20738128>.

SINDIVEG. SINDIVEG - Área agrícola tratada com defensivos cresce 7 % no 1º trimestre de 2021 , aponta Sindiveg. Disponível em https://sindiveg.org.br/area-agricola-tratada-com-defensivos-cresce-7-no-1o-trimestre-de-2021-aponta-sindiveg/. Acessado em 05/11/2021. 2021. Disponível em: <https://sindiveg.org.br/area-agricola-tratada-com-defensivos-cresce-7-no-1o-trimestre-de-2021-aponta-sindiveg/>.

SONG, F.; HU, X. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. **Nature Communications**, 2014. v. 5.

SONTAKKE, A. D.; BISWAS, K.; ANNAPURNA, K. Concentration-dependent luminescence of Tb3+ ions in high calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Luminescence**, 2009. v. 129, n. 11, p. 1347–1355. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.06.027>.

SOUZA, M. R. R. *et al.* Applicability of metal–organic framework materials in the evaluation of pesticide residues in egg samples of chicken (Gallus gallus domesticus). **Journal fur Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit**, 2021. v. 16, n. 1, p. 83–91. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00003-020-01304-y>.

SRAVANI, V. V. *et al.* Luminescence properties of europium (III)-based metal–organic frameworks: Influence of varied organic linkers. **Journal of Molecular Structure**, 2022. v. 1269, p. 133767. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133767>.

STAMATE, A.; PAVEL, O. D.; ZAVOIANU, R. Polyoxometalate-Intercalated Layered Double. **Catalysts**, 2020. v. 10, p. 57.

STARUKH, G.; ROZOVIK, O.; ORANSKA, O. Organo/Zn-Al LDH Nanocomposites for Cationic Dye Removal from Aqueous Media. **Nanoscale Research Letters**, 2016. v. 11, n. 1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1402-0>.

STRZĘP, A. *et al.* Spectroscopic properties of thulium doped (Lu0.25Gd0.75)2SiO5 (LGSO) single crystals. **Journal of Luminescence**, 2020. v. 220, n. December 2019.

TANNER, P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive

europium and cerium. **Chemical Society reviews**, 2013. v. 42, p. 5090–5101. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23503478>.

THEISS, F. L. *et al.* A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. **Journal of colloid and interface science**, 1 mar. 2014. v. 417, p. 356–68. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24407698>. Acesso em: 21 out. 2014.

TITCHOU, F. E.; AKBOUR, R. A.; *et al.* Removal of cationic dye from aqueous solution using Moroccan pozzolana as adsorbent: Isotherms, kinetic studies, and application on real textile wastewater treatment. **Groundwater for Sustainable Development**, 2020. v. 11, n. May, p. 100405. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100405>.

_____; AFANGA, H.; *et al.* Batch elimination of cationic dye from aqueous solution by electrocoagulation process. **Mediterranean Journal of Chemistry**, 2020. v. 10, n. 1, p. 1–12.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. Pesticide Properties DataBase (PPDB) – University of Hertfordshire. 2023. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>. Acesso em: 30 jun. 2023.

VALLI NACHIYAR, C. *et al.* Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: A review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, 2023. v. 7, n. July 2022, p. 100339. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100339>.

VERMA, R.; DHINGRA, G.; MALIK, A. K. A Comprehensive Review on Metal Organic Framework Based Preconcentration Strategies for Chromatographic Analysis of Organic Pollutants. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 2021. p. 1–27.

WANG, H. S.; WANG, Y. H.; DING, Y. Development of biological metal-organic frameworks designed for biomedical applications: From bio-sensing/bio-imaging to disease treatment. **Nanoscale Advances**, 2020. v. 2, n. 9, p. 3788–3797.

WANG, Jiawei *et al.* Preparation and CO2 adsorption of amine modified Mg-Al LDH via exfoliation route. **Chemical Engineering Science**, 2012. v. 68, n. 1, p. 424–431. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.09.052>.

WARD, M. D. Mechanisms of sensitization of lanthanide(III)-based luminescence in transition metal/lanthanide and anthracene/lanthanide dyads. **Coordination Chemistry Reviews**, 2010. v. 254, n. 21–22, p. 2634–2642. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.001>.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography**. [S.l.]: [s.n.], 2011.

WEI, X. *et al.* Controllable synthesis of 1D, 2D and 3D networks: Three novel metal-organic coordination compounds from 1,3-thiazolidine-2-thione ligand and silver salts. **Inorganica Chimica Acta**, 2008. v. 361, p. 1819–1826.

WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu3+ in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2002. v. 4, n. 9, p. 1542–1548.

XU, M.; WEI, M. Layered Double Hydroxide-Based Catalysts : Recent Advances in Preparation , Structure , and Applications. **Advanced Functional Materials**, 2018. v. 28, n. 47, p. 1802943.

YANG, L. *et al.* Hydrothermal synthesis of YBO3:Tb3+ microflowers and their luminescence properties. **Journal of Alloys and Compounds**, 2011. v. 509, n. 9, p. 3866–3871. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.128>.

YANG, Z. *et al.* Design and engineering Layered Double Hydroxide based catalysts for water depollution by advanced oxidation processes: A review. **Materials Chemistry A**, 2020. n. 8, p. 4141–4173.

YU, J. *et al.* Spectroscopic properties and fluorescent recognition of dye sensitized layered lutetium-terbium hydroxides. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2022. v. 276, p. 121240. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121240>.

ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; ARAB, L. Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). **Chemical Engineering Journal**, 2012. v. 187, p. 142–149. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.112>.

ZHANG, H. *et al.* Applications of multifunctional zirconium-based metal-organic frameworks in analytical chemistry: Overview and perspectives. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 2020. v. 131, p. 116015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116015>.

ZHANG, Jie *et al.* Development of a potential blue-emitting phosphor Ba3BPO7:Tm3+, Na+ excited by near-ultraviolet. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2018. v. 29, n. 8, p. 6543–6547. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-8636-9>.

ZHANG, Xuemei *et al.* Synthesis and luminescence properties of Y2O3:Eu with flower-like microstructure. **Journal of Alloys and Compounds**, 2012. v. 517, p. 149–156. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.068>.

ZHAO, Jing *et al.* Evaluation of the matrix effect of pH value and sugar content on the analysis of pesticides in tropical fruits by UPLC-MS/MS. **Microchemical Journal**, 2021. v. 168, n. January, p. 106375. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106375>.

ZHOU, H.-C. “Joe”; KITAGAWA, S. Metal–Organic Frameworks (MOFs). **Chem. Soc. Rev.**, 2014. v. 43, p. 5415–5418. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS90059F>.

ZHOU, Haodong *et al.* Efficient regeneration of the crystal structure and Li+ adsorption capacity of Li/Al layered double hydroxides. **Materials Letters**, 2023. v.

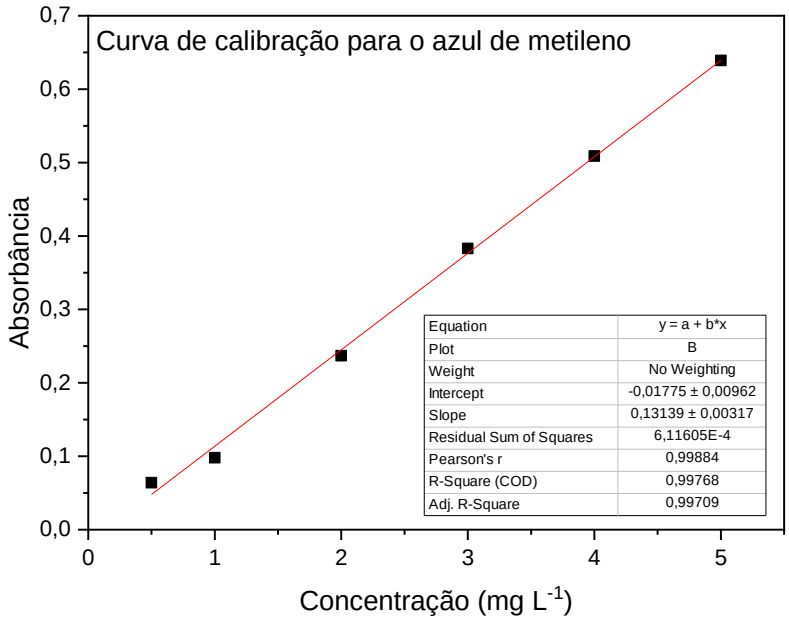
340, n. February, p. 134159. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134159>.

ZHOU, Y. Y. *et al.* Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials. **Journal of Chromatography A**, 2006. v. 1116, p. 172–178.

ZHOU, Z. *et al.* Tetracycline Generated Red Luminescence Based on a Novel Lanthanide Functionalized Layered Double Hydroxide Nanoplatform. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2019. v. 67, n. 14, p. 3871–3878.

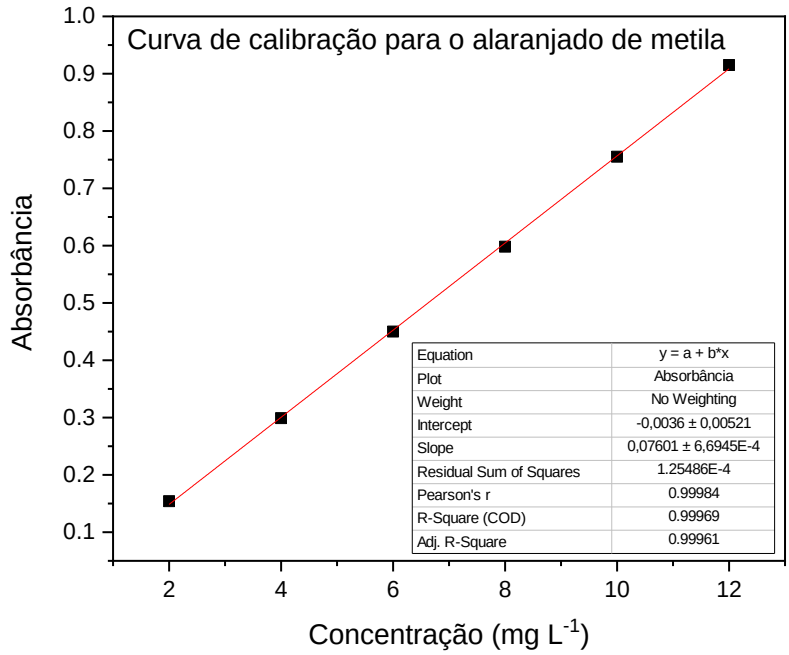
APÊNDICE A - DADOS COMPLEMENTARES DO ESTUDO COM HIDROXIDOS FRAMEWORKS

Figura 47 - Curva de calibração obtida a partir das absorbâncias máximas das soluções do corante azul de metileno em diferentes concentrações.



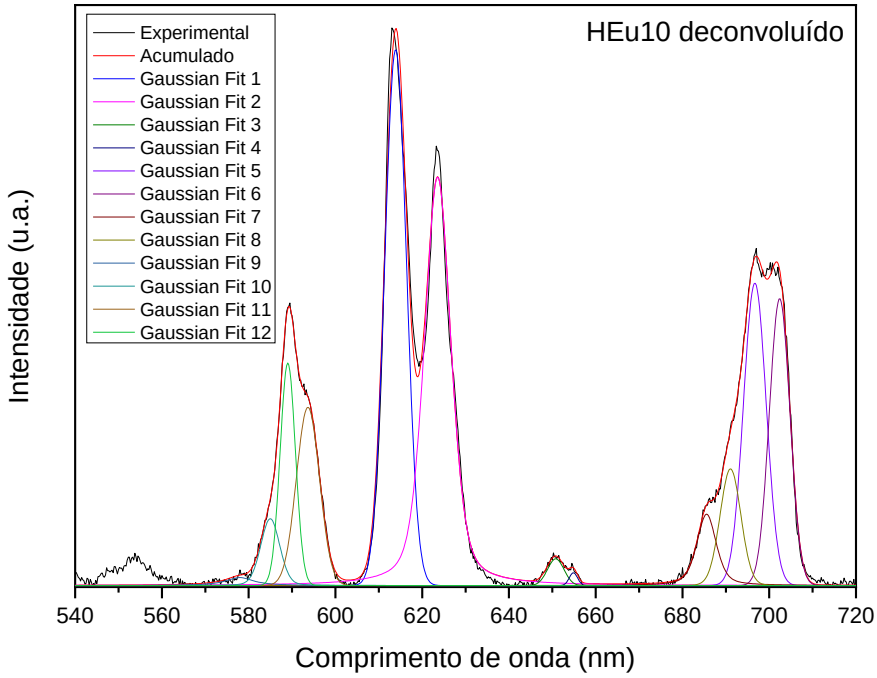
Fonte: o autor (2023)

Figura 48 - Curva de calibração obtida a partir das absorbâncias máximas das soluções do corante alaranjado de metila em diferentes concentrações.



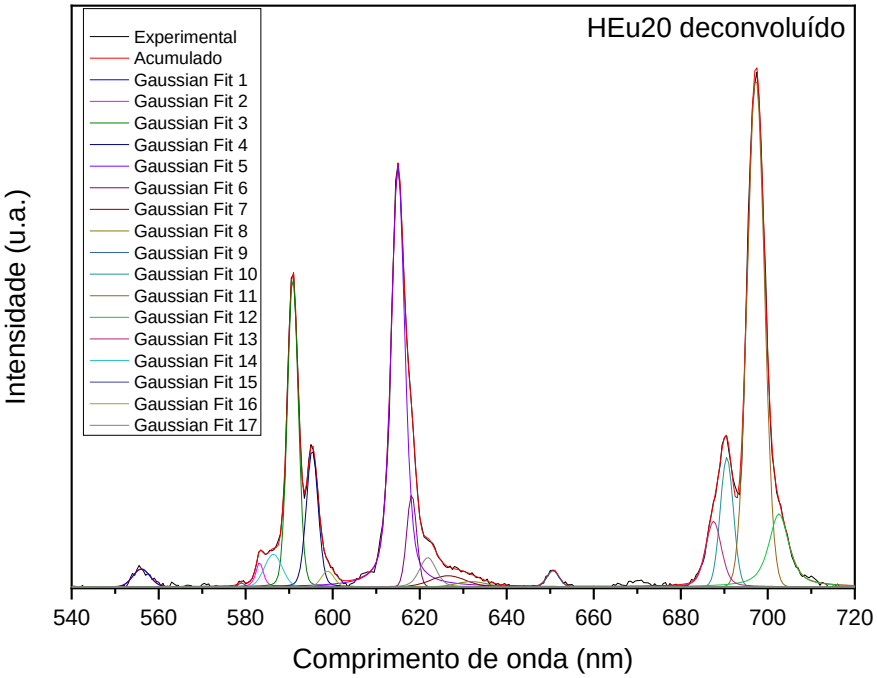
Fonte: o autor (2023)

Figura 49 - Perfil deconvoluído das bandas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ da amostra HEu10.



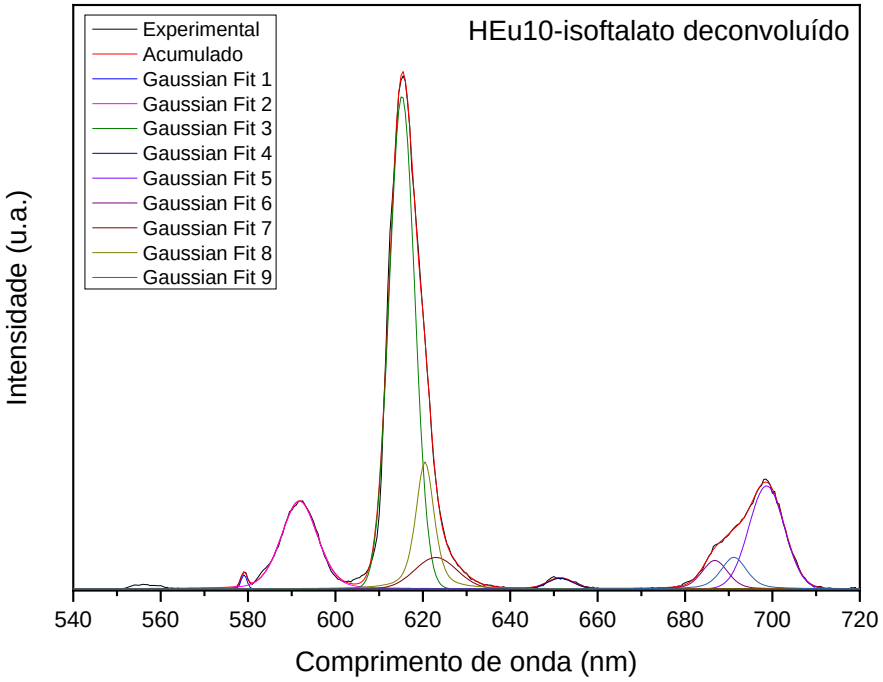
Fonte: o autor (2023)

Figura 50 - Perfil deconvoluído das bandas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ da amostra HEu20.



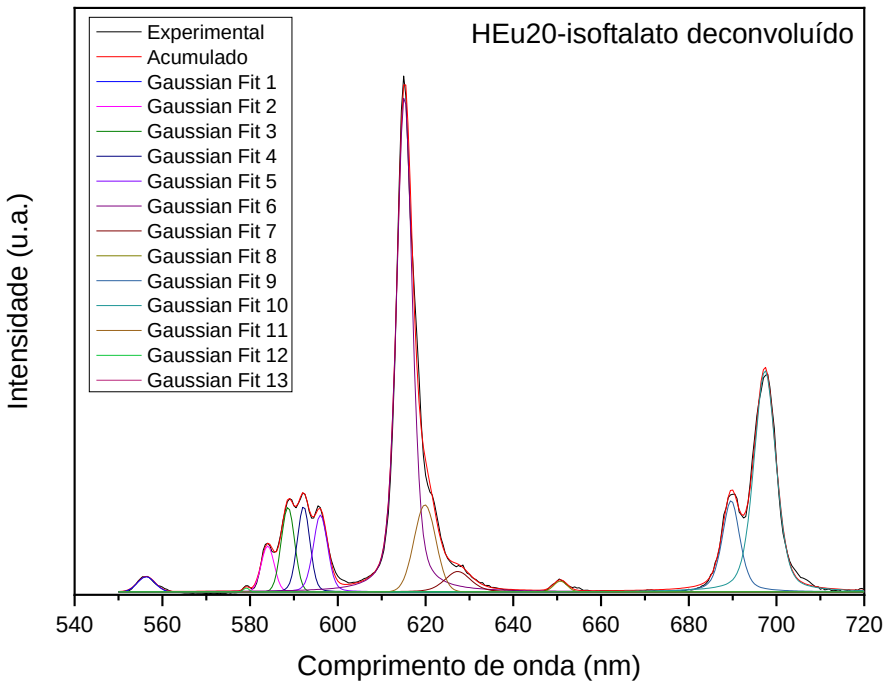
Fonte: o autor (2023)

Figura 51 - Perfil deconvoluído das bandas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ da amostra HEu10-isoftalato.



Fonte: o autor (2023)

Figura 52 - Perfil deconvoluído das bandas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ da amostra HEu20-isoftalato.

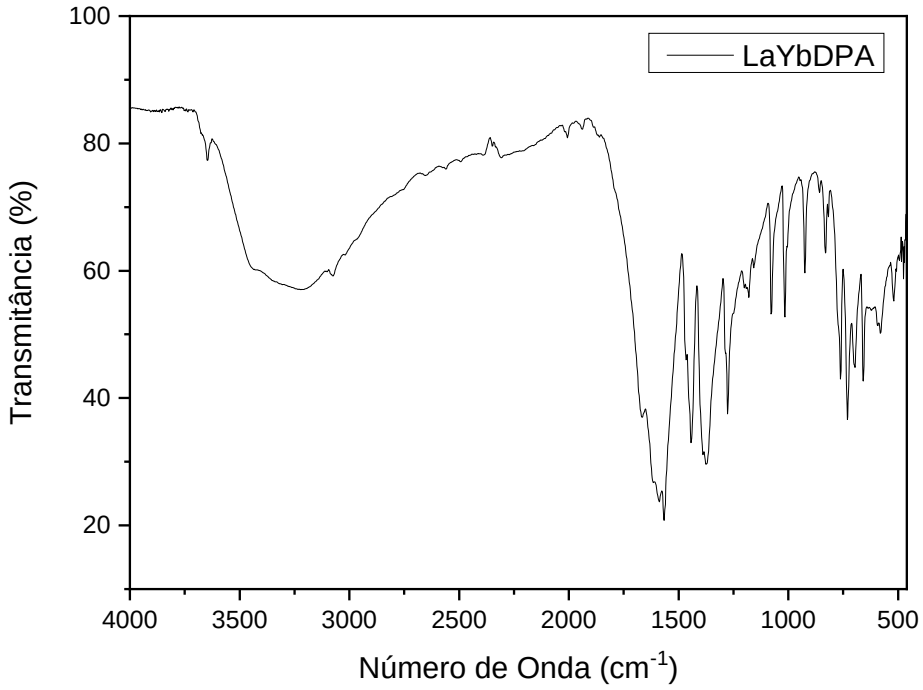


Fonte: o autor (2023)

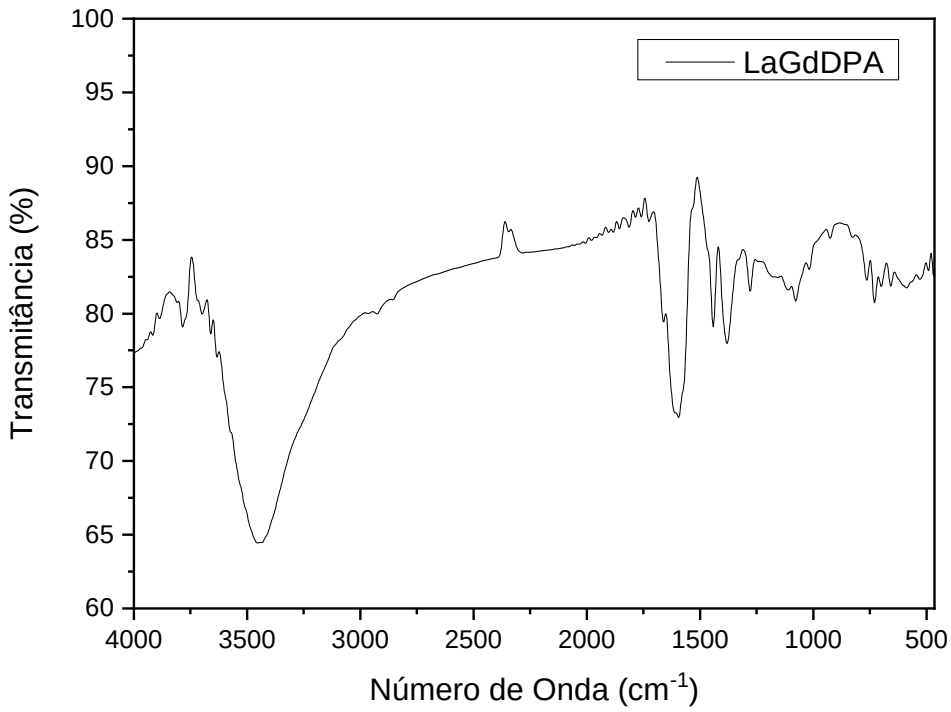
APÊNDICE B - DADOS COMPLEMENTARES DO ESTUDO COM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Figura 53 - Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras: a) LaYbDPA; b) LaGdDPA; c) LaLuDPA; d) LaTbDPA; e)LaHoDPA; f) LaNdDPA.

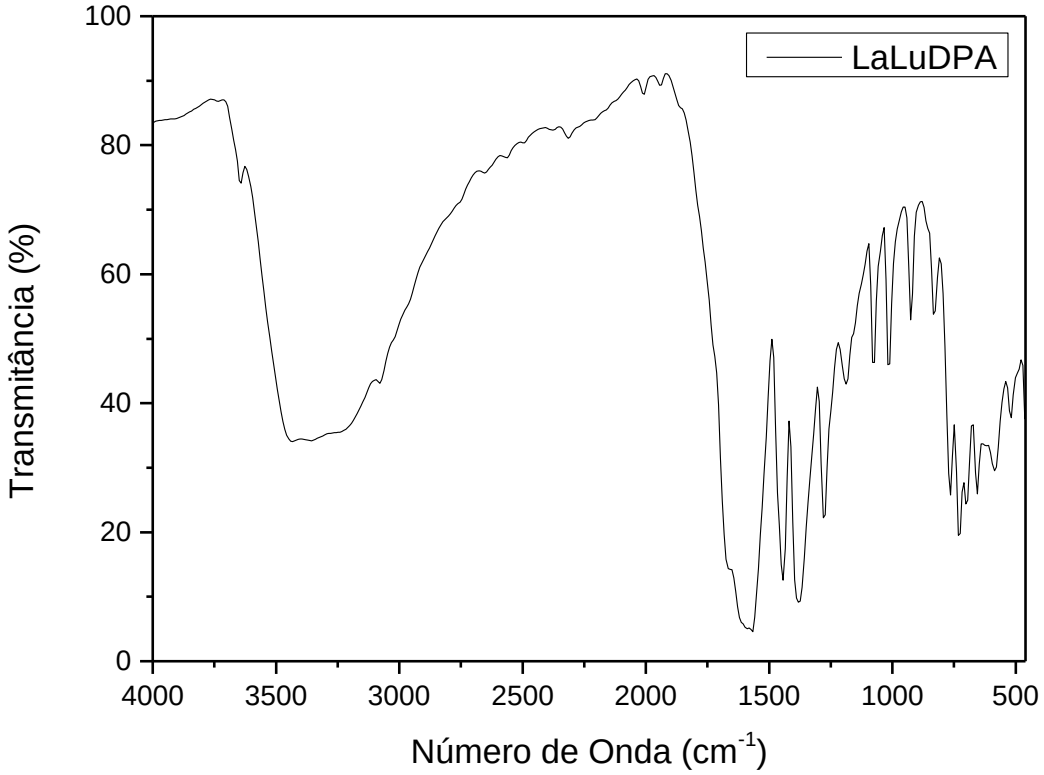
a)



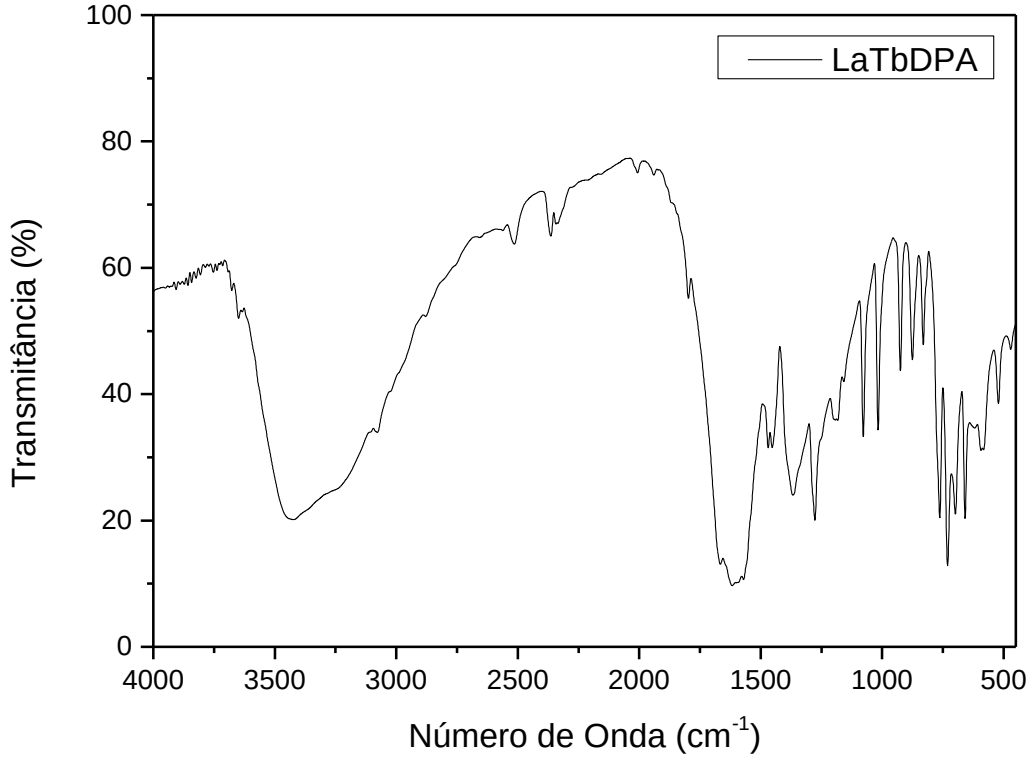
b)



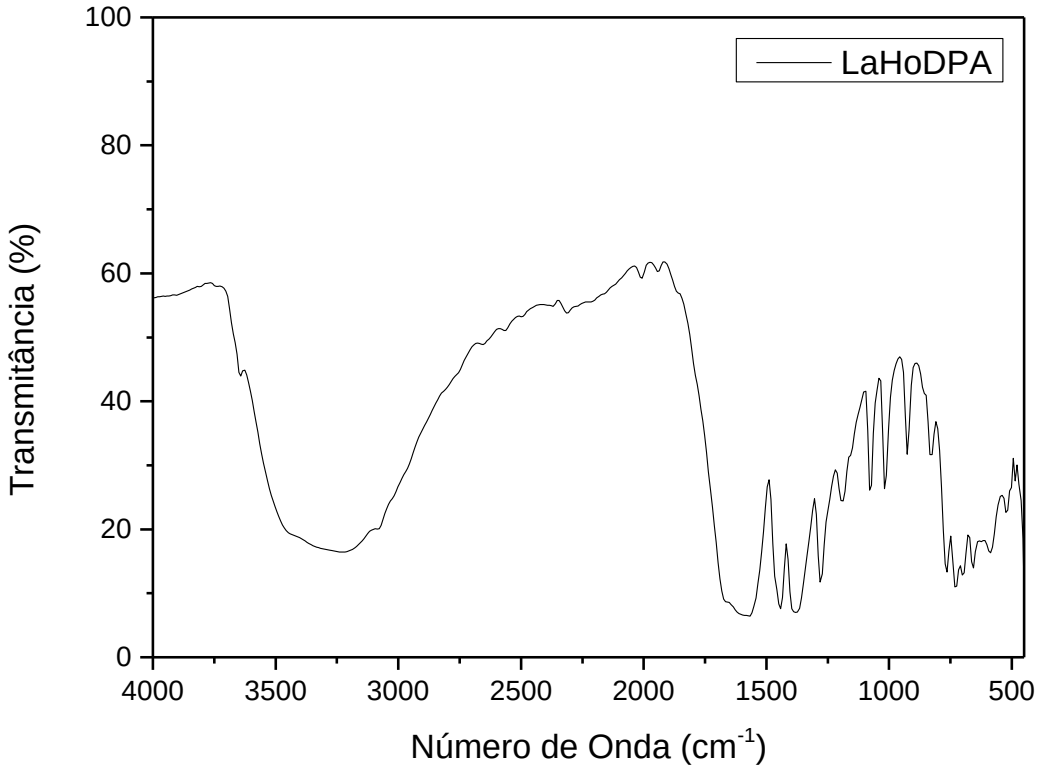
c)


LaLuDPA
Transmitância (%)
Número de Onda (cm-1)
100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

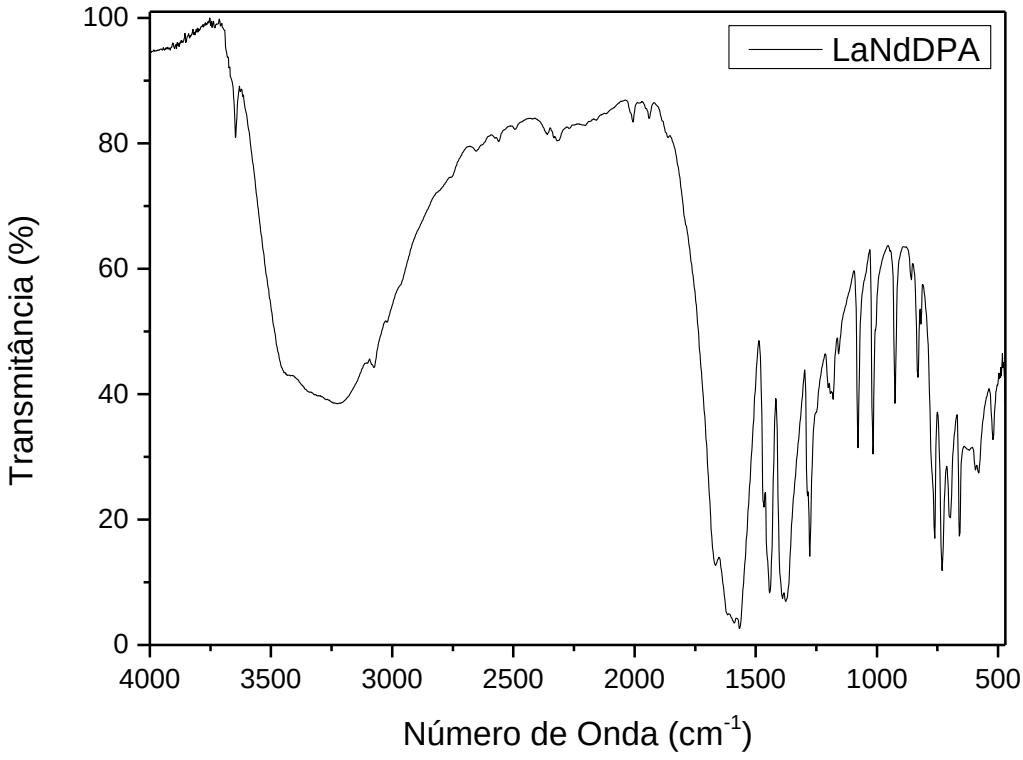
d)


LaTbDPA
Transmitância (%)
Número de Onda (cm-1)
100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

e)



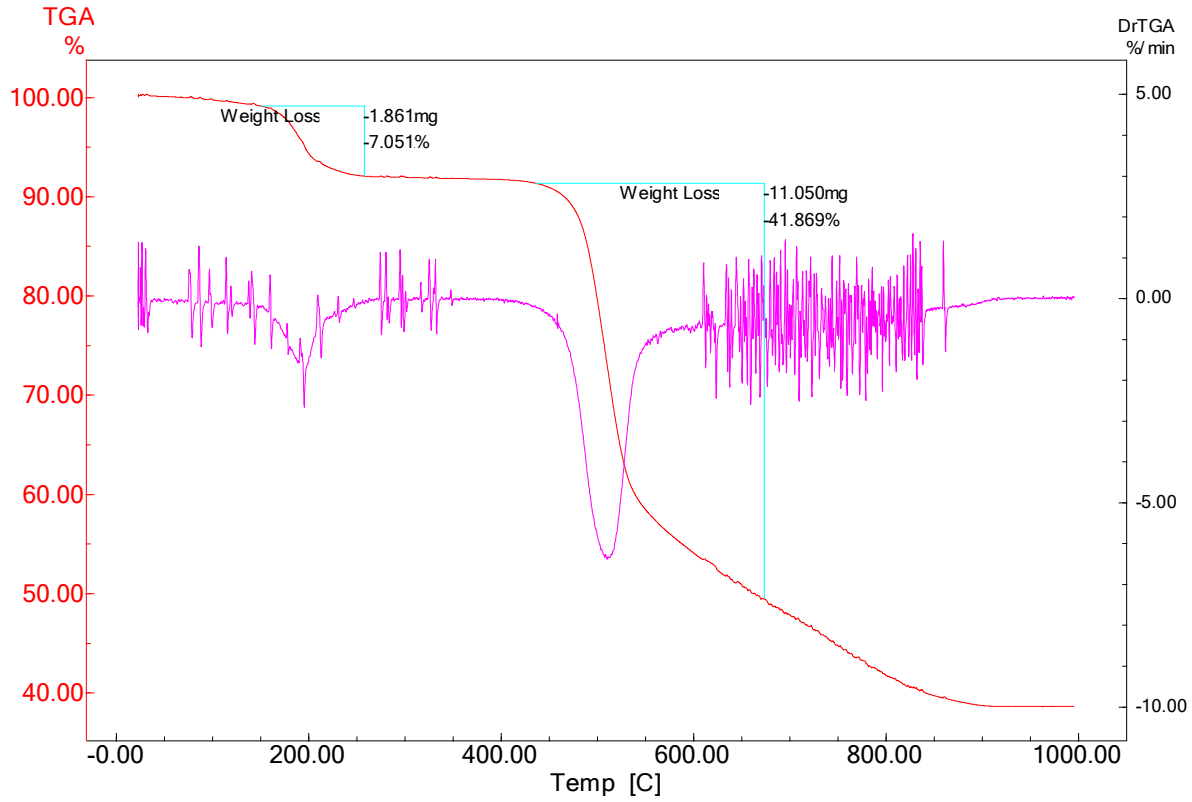
f)



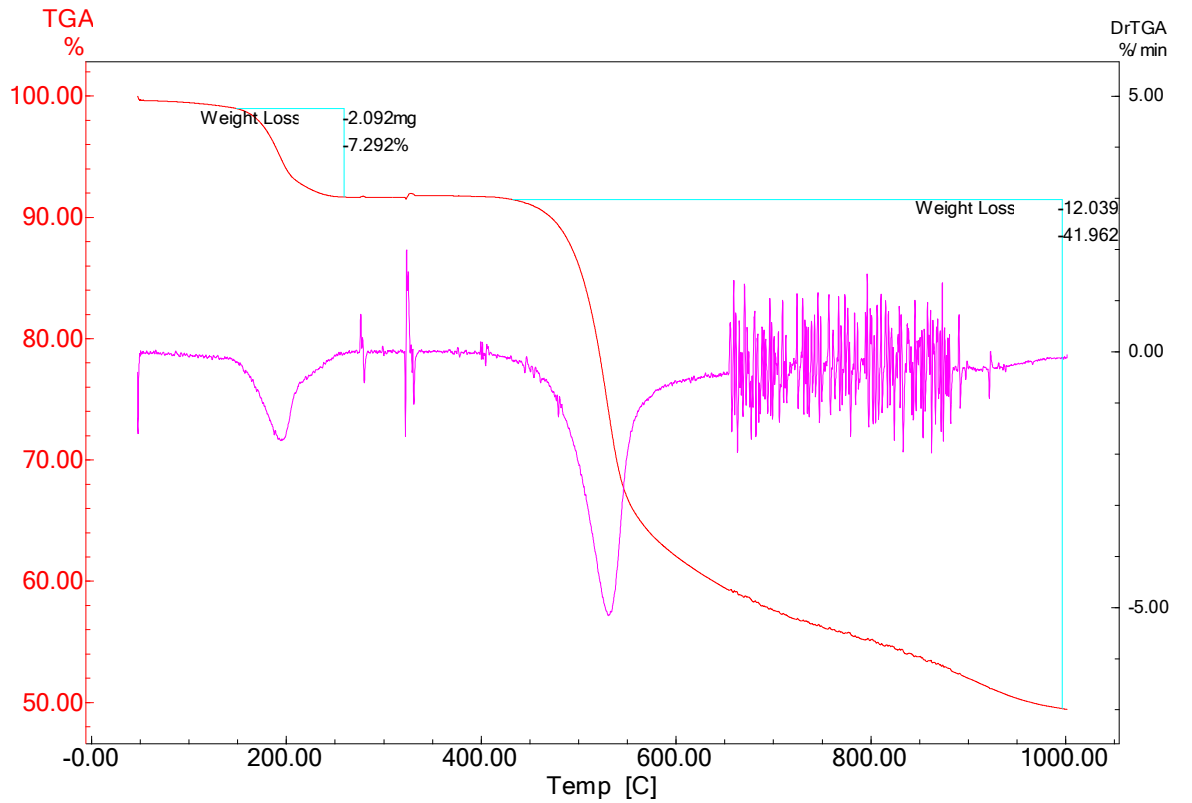
Fonte: o autor (2023)

Figura 54 - Curva TGA e DTA das amostras em atmosfera de N_2: a) LaYbDPA; b) LaGdDPA; c) LaLuDPA; d) LaTbDPA; e)LaHoDPA; f) LaNdDPA.

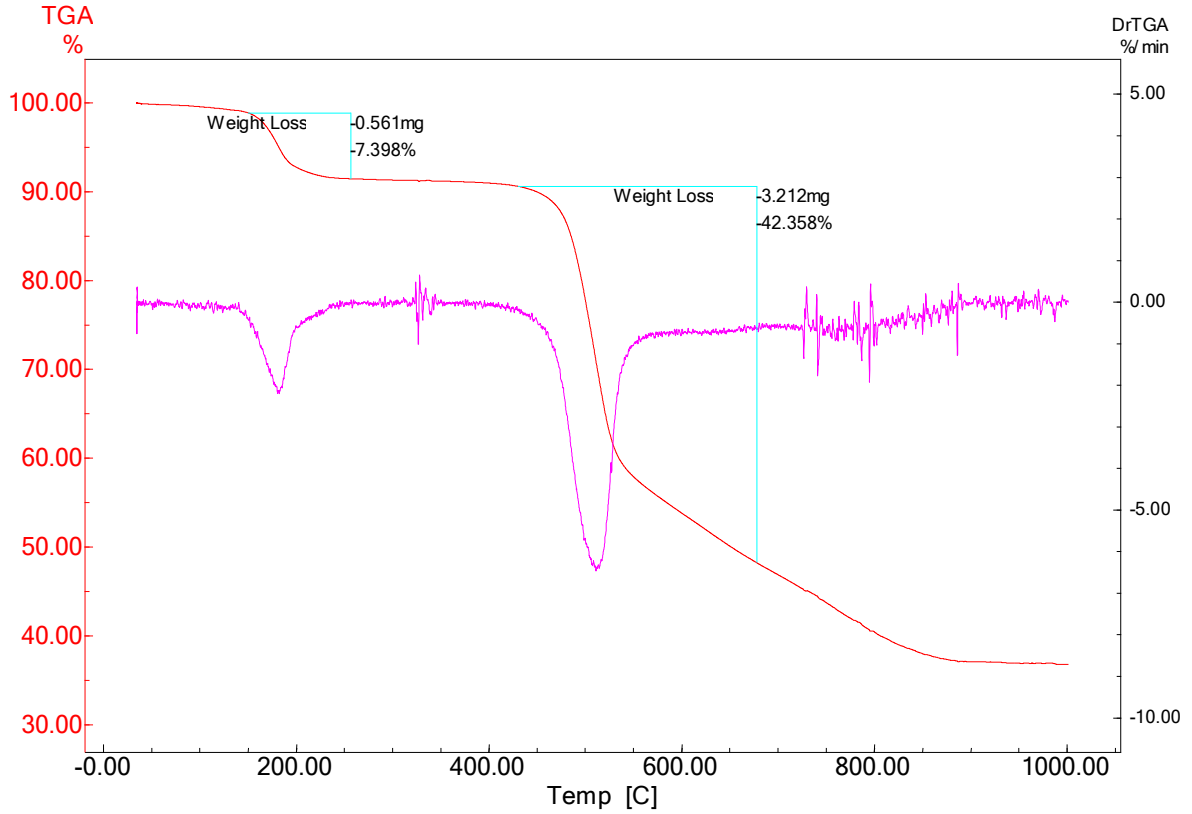
a)



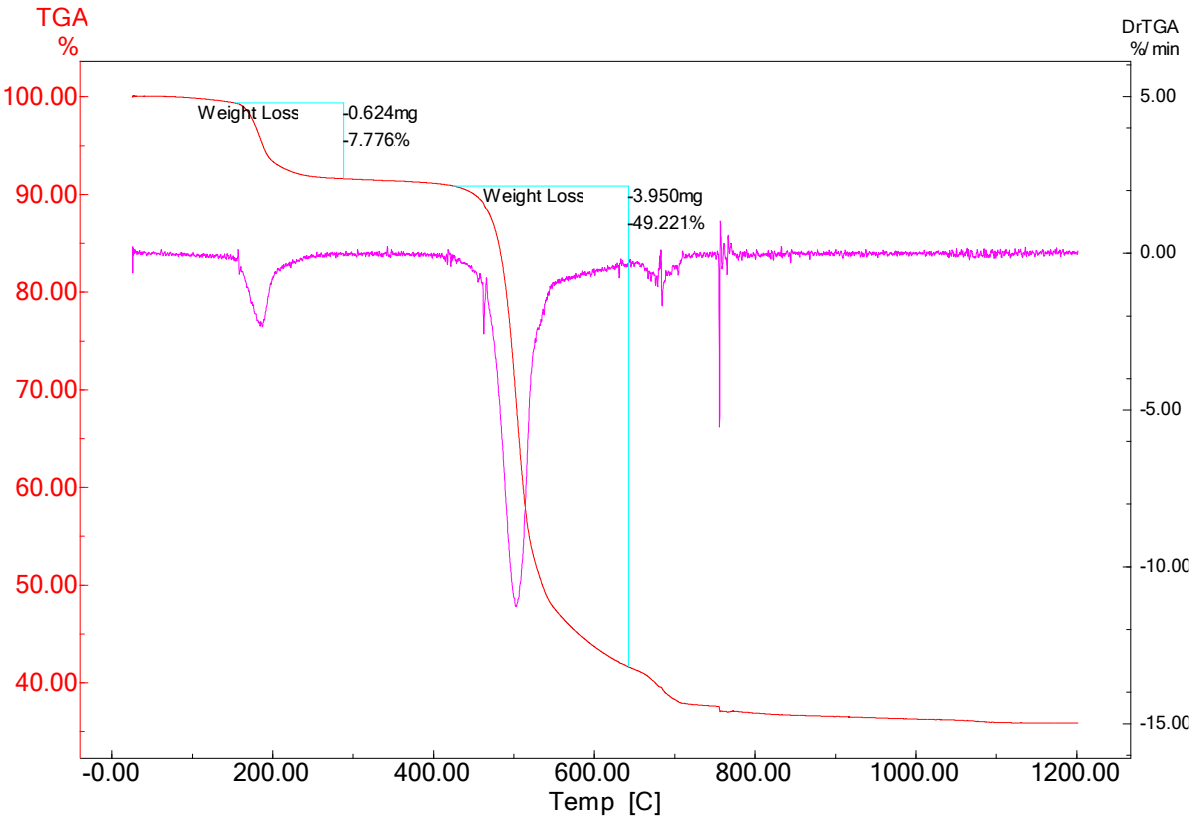
b)



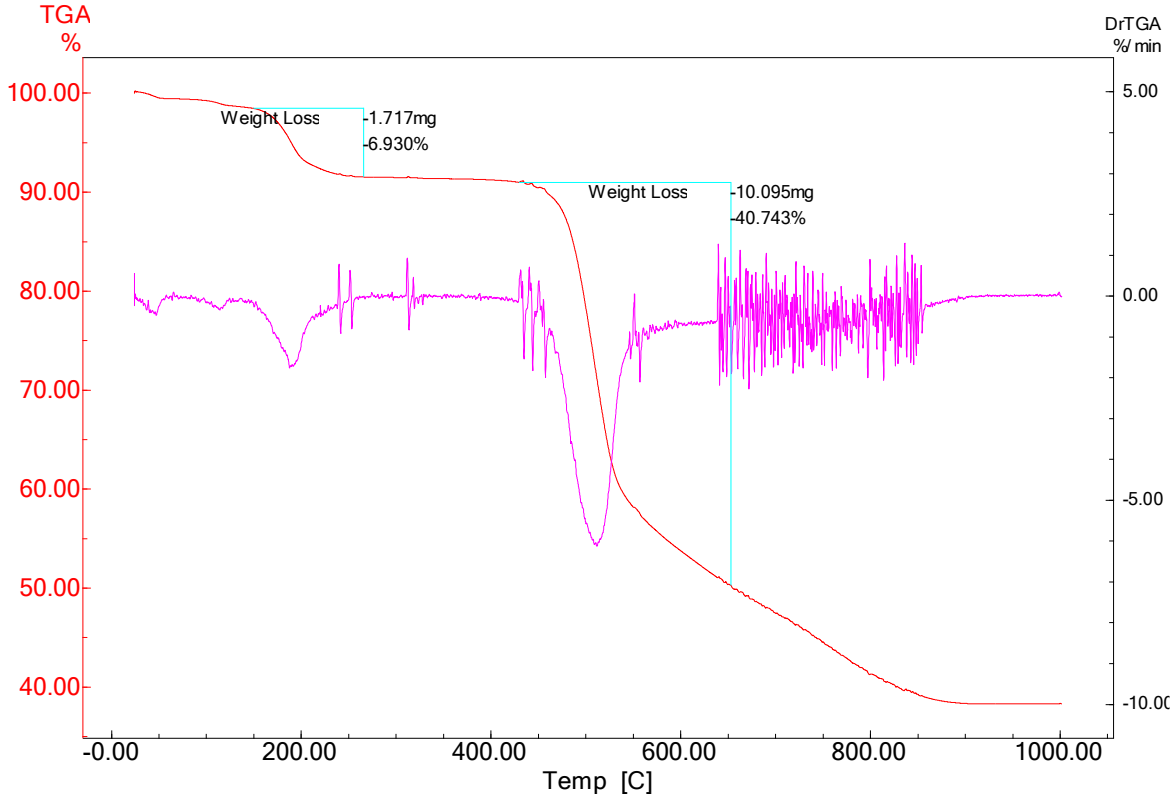
c)


TGA
%
DrTGA
%/ min
100.00
90.00
80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
30.00
5.00
0.00
-5.00
-10.00
Weight Loss
-0.561mg
-7.398%
Weight Loss
-3.212mg
-42.358%
-0.00
200.00
400.00
600.00
800.00
1000.00
Temp [C]

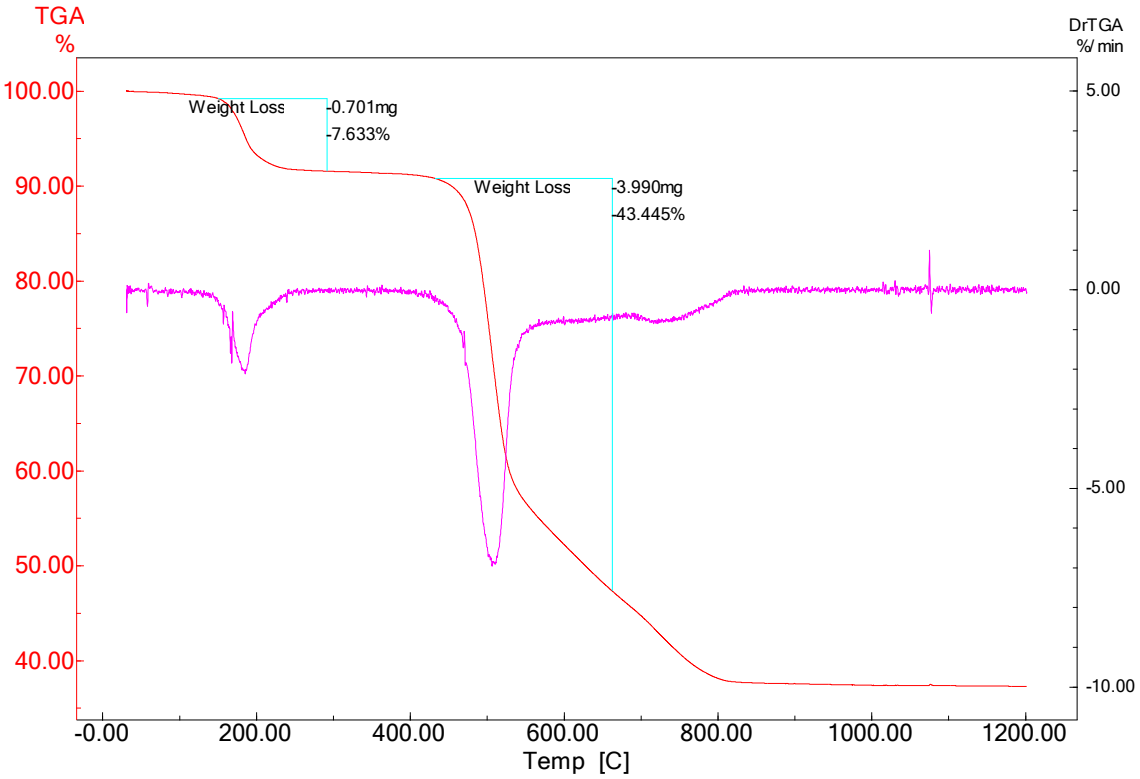
d)


TGA
%
DrTGA
%/ min
100.00
90.00
80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
5.00
0.00
-5.00
-10.00
-15.00
Weight Loss
-0.624mg
-7.776%
Weight Loss
-3.950mg
-49.221%
-0.00
200.00
400.00
600.00
800.00
1000.00
1200.00
Temp [C]

e)



f)



Fonte: o autor (2023)