



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

Guilherme de Coimbra Santos

***ESTUDO DA DECODIFICAÇÃO DE AROMÁTICO VIA
LUMINESCÊNCIA DE MOF, E DE NOVOS COMPÓSITOS,
EM FASE SÓLIDA, À BASE DE MOF E CURCUBITURILA,
NA ADSORÇÃO SELETIVA DE CORANTES***

Recife
2017

Guilherme de Coimbra Santos

***ESTUDO DA DECODIFICAÇÃO DE AROMÁTICO VIA
LUMINESCÊNCIA DE MOF, E DE NOVOS COMPÓSITOS,
EM FASE SÓLIDA, À BASE DE MOFS E CURCUBITURILA,
NA ADSORÇÃO SELETIVA DE CORANTES***

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química da UFPE como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecário Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

S237e Santos, Guilherme de Coimbra.
Estudo da decodificação de aromático via luminescência de MOF, e de novos compósitos em fase sólida, à base de MOFs e curcubiturila, na adsorção seletiva de corantes / Guilherme de Coimbra Santos – 2017.
311...: fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química fundamental, Recife, 2017.
Inclui referências, apêndices e anexos.

1. Química inorgânica. 2. Lantanídeos. 3. Compósitos. 4. Metal Organic Framework (MOF). I. Alves Júnior, Severino (Orientador). II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-31

Guilherme de Coimbra Santos

ESTUDO DA DECODIFICAÇÃO DE AROMÁTICO VIA LUMINESCÊNCIA DE MOF,
E DE NOVOS COMPÓSITOS, EM FASE SÓLIDA, À BASE DE MOF E
CURCUBITURILA, NA ADSORÇÃO SELETIVA DE CORANTES.

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação
em Química da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Química.

Aprovado em: 15/02/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof°. Dr. Severino Alves Júnior (Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof°.Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (Examinador Externo)
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Prof°. Dr. Luiz Gonzaga de França Lopes (Examinador Externo)
Departamento de Química
Universidade Federal do Ceará

Prof°. Dr. Ricardo Oliveira Freire (Examinador Externo)
Departamento de Química
Universidade Federal de Sergipe

Prof°. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Externo)
Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal de Pernambuco

Gostaria de dedicar estas páginas à minha Amada e companheira Esposa e a toda minha família e amigos por terem sido meus pilares de sustentação nessa longa caminhada. Não sei o que seria de mim sem vocês.

"É graça divina começar bem. Graça maior persistir na caminhada certa. Mas graça das graças é não desistir nunca".

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado forças, perseverança e a todos os meus familiares carregados de atenção, muito carinho e de muito amor para me incentivar: minha amada esposa Tatiane Cordeiro, que com muita iniciativa, dedicação e determinação conduziram meus passos nesta etapa tão importante, e a todos os outros familiares e amigos que não foram citados por questão de espaço e nunca por falta de lembranças.

Gostaria de mencionar, *in memoriam*, meu grande Pai, minha amada Avó Maria de Lourdes e os meus inesquecíveis Tios, Murilo e Albérico, com certeza eles estão vibrando com esta conquista.

Ao meu Orientador e amigo Professor Dr. Severino Alves Júnior, que com muita serenidade, extrema competência, atenção e motivação, me abraçou e conduziu-me a essa nova etapa de minha vida, desenvolvendo em mim grandes perspectivas e possibilidades, viabilizando completamente esta tese, deixando as portas do BSTR do jeito que encontrei sempre abertas, é verdadeiramente um grande profissional, companheiro de todas as jornadas e amigo. Júnior, muito obrigado pelo seu total apoio, fantásticas ideias, amizade, cumplicidade e pela confiança depositada em mim.

Ao CNPq pela bolsa de estudo fornecida, aos professores do DQF, à sua Central Analítica, ao CETENE e Departamento de Física da UFPE, a minha turma maravilhosa do PPG, à Patrícia e Maurílio da secretaria dessa Pós.

Aos amigos do BSTR (*Giba*, *Malta* e *Lambda*), que com boa vontade, competência e disposição me recebeu e apoiou muito bem na execução desta tese, destacando-se cinco criaturas extremamente inteligentes e competentes, são elas: Carlos Alberto Fernandes de Oliveira, Fauston Fred da Silva, Leonis Lourenço da Luz, Rodrigo Viana da Silva e Amanda Lima. Gostaria de enfatizar o total apoio, orientação, dedicação e aprendizado passado e discutido com essas cinco pessoas em minha pesquisa, proporcionando-me toda expectativa e perspectiva para essa nova etapa de minha vida, são verdadeiramente grandes amigos que o BSTR me presenteou e que sem eles, a minha pesquisa não teria deslanchado. A todos... Valeu!

"Ultrapassa-te a ti mesmo a cada dia, a cada instante. Não por vaidade, mas para corresponderes à obrigação sagrada de contribuir sempre mais e sempre melhor, para a construção do Mundo. Mais importante que escutar as palavras é adivinhar as angústias, sondar o mistério, escutar o silêncio. Feliz de quem entende que é preciso mudar muito para ser sempre o mesmo".

(Dom Helder Câmara)

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese da já conhecida MOF $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_n$ (BDC = 1,4-benzenodicarboxilato, dpNDI = N'N'-di(4-piridil)-1,4,5,8-naftalenodiimida), mas, agora dopada em diferentes percentagens (0,1%, 0,5%, 1%, 2% e 5%) com o íon európio (íon sonda), por via solvotérmica. Após suas caracterizações, observam-se respostas espectroscópicas, frente à monoaromático, favoráveis na identificação de moléculas hóspedes. A síntese e caracterização de redes de coordenação cristalinas, bem como de compósitos a base de carvão ativado, a partir de íons lantanídeos (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e o Yb^{3+}) com emprego do ligante flexível, succinato, utilizando-se a técnica hidrotermal para obtenção desses sistemas, foram realizadas, além de investigações de sistemas *mixmetal* nessa mesma matriz carbonácea. Novos compósitos porosos LnBDC@CA (CA = Carvão ativado, Ln = Pr^{3+} ; Nd^{3+} ; Sm^{3+} ; Eu^{3+} ; Gd^{3+} ; Er^{3+} ; Tm^{3+} e Yb^{3+} e BDC = 1,4-benzenodicarboxilato) e CB[6]@CA (CB[6] = Cucurbit[6]uril) foram obtidos utilizando via hidrotermal. O LnBDC e o CB[6] estão localizados dentro dos poros do carvão, como foi observado em análise MEV-EDS, Raio X de pó e IV. A análise de porosimetria mostrou valores tipicamente entre o material CA e LnBDC, com tamanho de poro e área de superfície, respectivamente, 29,56 Å e 353,98 m²g⁻¹ para LnBDC@CA e 35,53 Å e 353,98 m²g⁻¹ para CB[6]@CA. Ambos os materiais mostraram boa capacidade de adsorção para o alaranjado de metila (MO) e o azul de metileno (MB) com seletividade em função do pH. Em meio ácido, ambos os materiais apresentam seletividade por MB e em pH alcalino para o MO, com desempenho perceptível para o CB[6]@CA. Adicionalmente, a luminescência do európio foi utilizada como sonda estrutural para investigar o ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} no compósito EuBDC@CA após experimentos de adsorção.

Palavras chave: MOF. Lantanídeos. Compósitos. Corantes. Adsorção seletiva.

ABSTRACT

This work presents the synthesis Already known of MOF $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]$ (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate, dpNDI = N,N'-di (4-pyridyl) -1,4,5,8 - naphthalenediimide), but now doped in different percentages (0.1%, 0.5%, 1%, 2% and 5%) with the europium ion (probe ion) by Solvothermal synthesis. After their characterizations, spectroscopic responses are observed, in touch to monoaromatic, favorable in the identification of guest molecules. The synthesis and characterization of crystalline coordination networks, as well as activated carbon based composites, from lanthanide ions (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+}) with the use of flexible ligands, succinate, using the hydrothermal technique to obtain these systems, were performed, in addition to investigations of mixmetal systems in this same carbonaceous matrix. New porous composites LnBDC@AC (AC= Activated carbon, Ln= Pr^{3+} ; Nd^{3+} ; Sm^{3+} ; Eu^{3+} ; Gd^{3+} ; Er^{3+} ; Tm^{3+} e Yb^{3+} and BDC= 1,4-benzenedicarboxylate) and CB[6]@AC (CB[6]= Cucurbit[6]uril) were obtained using hydrothermal route. The LnBDC and CB[B] are located inside the pore of the carbon materials as was observed in SEM-EDS, XRPD and FT-IR analysis. Porosimetry analysis showed values typically between AC and LnBDC material, with pore size and surface area, respectively, 29,56 Å and 353.98 m^2g^{-1} for LnBDC@AC and 35,53 Å and 353.98 m^2g^{-1} for CB[6]@AC. Both materials showed good absorptive capacity of metil orange (MO) and methylene blue (MB) with selectivity as a function of pH. In acid medium, both materials present selectivity by MB and alkaline pH for MO, with notable performance for CB[6]@AC. Additionally, europium luminescence was used as structural probe to investigate the coordination environment of Eu^{3+} ions in the EuBDC@AC composite after adsorption experiment.

Key words: MOF. Lanthanides. Composites. Dyes. Selective adsorption.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1:** Ilustração dos diferentes tipos de poros: (a) fechados, (b, c, d, e, f) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa; (c) cilíndricos; (d) afunilados; (e) interconectados; (f) irregulares e (g) rugosidade da superfície. 36
- Figura 3.2:** Classificação das isotermas de Brunauer (1940). 40
- Figura 3.3:** Imagem do carvão ativado granular comercial, com uma vista esquemática das camadas de grafeno (Adpatado de Desotec Activated Carbon). 43
- Figura 3.4:** Representação do macro, meso e micro poros no carvão ativado. 44
- Figura 3.5:** Design de Estruturas 1D e 2D resultantes da conexão entre ligantes orgânicos e íons metálicos. 49
- Figura 3.6:** Classes dos principais Materiais Porosos. 50
- Figura 3.7:** Redes de Coordenação (MOFs) mais difundidas na Literatura. 54
- Figura 3.8:** Alguns modos de coordenação do grupo carboxila. (a) monodentado, (b) quelato, (c) bidentado ponte (syn-syn), (d) ponte oxo, (e) bidentado ponte (syn-anti), (f) bidentado ponte (anti-anti), (e) oxo-quelato. 55
- Figura 3.9:** Gerações de MOFs, na relação “hóspede-hospedeiro” 57
- Figura 3.10:** (a) Rede de Coordenação *cross-links*, (b) Rede de Coordenação *loops*, (c) Rede de Coordenação *spiro connections* e (d) Rede de Coordenação – 3D, a qual também é um Polímero de Coordenação. 61
- Figura 3.11:** Rede de Coordenação que pode ser denominada como um Polímero de Coordenação 2D ou como um *Metal-Organic Framework* 62
- Figura 3.12:** Estruturas macrocíclicas. (a) Calixareno, (b) éter coroa e (c) ciclodextrina, principais macrocíclicos relatados na literatura. 64
- Figura 3.13:** Representação esquemática da estrutura funcional da ciclodextrinas. 66
- Figura 3.14:** Esquema de reação da síntese clássica das curcubiturilas. 66

Figura 3.15: Estruturas das curcubiturilas.	67
Figura 3.16: Esquema das estruturas moleculares das CB[5] a CB[8]	68
Figura 3.17: Possibilidades de sínteses de nanocompósitos.	72
Figura 3.18: Possibilidades de compósitos à base de MOF e materiais funcionais.	74
Figura 3.19: Instrumentação necessária para sínteses Hidro(Solvo)térmicas O reator de teflon, com sua perspectiva interna (1), Forno Programável (2) e Estufa (3).	80
Figura 4.1: Reator empregado nas sínteses hidrotermais, (4.1.a) reator desatarraxado com visualização do teflon e (4.1.b) reator pronto para ser levado ao forno.	88
Figura 4.2: (a) Forno programável, com controle do tempo de permanência e da taxa de aquecimento; (b) Estufa comum, com temperatura desejada fixada.	89
Figura 4.3: Espectro de absorção no infravermelho dos ligantes empregados, e suas coordenações com o íon Zn^{2+} .	94
Figura 4.4: Espectro de absorção no infravermelho da rede $Zn_2(BDC)_2(dpNDI)_n$, com relação a mesma dopada, empregando-se os íons Tb^{3+} e o Eu^{3+} .	95
Figura 4.5: Espectro de ressonância magnética nuclear de 1H do dpNDI em $CDCl_3/CF_3COOH$.	96
Figura 4.6: Curvas Termogravimétricas, em atmosfera de N_2 , dos precursores e da MOF sem e com dopagem de 5%.	97
Figura 4.7: Espectro de excitação, monitorando a emissão da MOF sólida e nas condições ambientes.	98
Figura 4.8: Espectro de emissão da rede $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_n$, monitorando a excitação da MOF sólida e nas condições ambientes.	99
Figura 4.9: Espectros de excitação, com monitoramento λ_{Em} em 615 nm, em função das diferentes percentagens de dopagens.	100
Figura 4.10: Espectros de emissão, com monitoramento λ_{Ex} em 300 nm, em função das diferentes percentagens de dopagens.	101
Figura 4.11: Espectros de excitação, com monitoramento λ_{Em} em 577 nm para a rede sem DMF e Eu^{3+} , e λ_{Em} em 612 nm para as redes com 1% de Eu^{3+} .	103
Figura 4.12: Espectros de emissão, com monitoramento λ_{Ex} em 325 nm para a rede sem DMF e Eu^{3+} , e λ_{Ex} em 297 nm para as redes	

com 1% de Eu^{3+} .	104
Figura 4.13: Espectros de excitação e emissão da rede sem Eu^{3+} , com monitoramento λ_{Em} em 516 nm e λ_{Ex} em 325 nm, respectivamente na presença do tolueno.	105
Figura 4.14: Espectros de excitação, com monitoramento λ_{Em} em 612 nm para a rede com e sem DMF, e λ_{Em} em 618 nm para a MOF com o tolueno.	106
Figura 4.15: Espectros de emissão, com monitoramento λ_{Ex} em 297 nm para a rede com e sem DMF, e λ_{Ex} em 301 nm para a rede com o tolueno.	107
Figura 4.16: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 1% na presença do solvente, DMF.	108
Figura 4.17: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 1% e na ausência do solvente, DMF.	109
Figura 4.18: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 1% na presença do tolueno.	110
Figura 4.19: Difrátogramas experimental e calculado da rede $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})_n$ destacando os principais planos de difração.	111
Figura 4.20: Difrátogramas das redes dopadas em relação à experimental.	113
Figura 4.21: Difrátogramas da rede $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})_n$ dopada e da sua pós-síntese.	113
Figura 4.22: Difrátogramas experimental e calculado da rede $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})_n$, sem DMF, com destaques dos principais planos de difração.	114
Figura 4.23: Difrátogramas das redes dopadas em relação à sua estrutura calculada.	115
Figura 4.24: Difrátogramas das redes dopadas adsorvidas com tolueno, em relação à sua estrutura calculada.	116
Figura 5.1: Possibilidades de conformações espaciais, com seus respectivos modos de coordenação do ácido succínico com o lantanídeo.	123
Figura 5.2: Estrutura da unidade assimétrica da MOF com Eu^{+3} /succinato triclínico.	124
Figura 5.3.: Espectro de absorção no infravermelho das MOFs com o ligante succinato.	134
Figura 5.4: Espectro no infravermelho do carvão ativado empregado nas	

sínteses de todos os compósitos.	135
Figura 5.5: Espectro de absorção no infravermelho dos compósitos das MOFs.	137
Figura 5.6: Termogramas das MOFs (LnSuc) em relação ao ligante ácido succínio.	138
Figura 5.7: Termogramas dos compósitos, LnSuc@CA, em relação à matriz de carvão ativado.	139
Figura 5.8: Espectros de emissão da MOF constituída com o succinato de európio (Eu ³⁺) e dos compósitos a base de carvão ativado no estado sólido, em temperatura ambiente, excitados em 395 nm.	141
Figura 5.9: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido da MOF NdSuc.	142
Figura 5.10: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido do compósito NdSuc@CA, obtido no infravermelho.	143
Figura 5.11: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido da MOF EuSuc.	144
Figura 5.12: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF EuSuc.	145
Figura 5.13: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido da MOF TbSuc.	146
Figura 5.14: Espectro de excitação das MOFs (EuSuc e TbSuc) puras e EuTbSuc (<i>Mix Metal</i>), em diferentes percentagens dos cátions empregados.	147
Figura 5.15: Espectro de emissão das MOFs (EuSuc e TbSuc) puras e EuTbSuc (<i>Mix Metal</i>), em diferentes percentagens dos cátions empregados.	148
Figura 5.16: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF 10%Eu90%TbSuc.	149
Figura 5.17: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF 1%Eu99%TbSuc.	150
Figura 5.18: Espectro de excitação da MOF 10%Eu90%TbSuc e o seu compósito.	151
Figura 5.19: Espectro de excitação dos compósitos EuTbSuc@CA (<i>Mix Metal</i>), em diferentes percentagens dos cátions empregados, em relação às suas MOFs (EuSuc e TbSuc) puras.	152
Figura 5.20: Espectro de emissão dos compósitos em diferentes percentagens dos íons empregadas, em relação às suas	

MOF puras.	153
Figura 5.21: Curva de decaimento do tempo de vida do compósito 50%Eu50%TbSuc@CA.	154
Figura 5.22: Curva de decaimento do tempo de vida do compósito 25%Eu75%TbSuc@CA.	154
Figura 5.23: Curva de decaimento do tempo de vida do compósito 10%Eu90%TbSuc@CA.	155
Figura 5.24: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido da MOF DySuc.	156
Figura 5.25: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF DySuc.	156
Figura 5.26: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido do compósito DySuc@CA, obtido no estado sólido e, a 300K.	157
Figura 5.27: Espectro de excitação (em preto), e emissão no visível (em vermelho), da MOF ErSuc.	158
Figura 5.28: Espectros de emissões, no visível (em preto), e na região do infravermelho (em vermelho) do compósito ErSuc@CA.	159
Figura 5.29: Imagem do carvão ativado (a); NdSuc@CA (b); 1800x de magnificação do NdSuc@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).	160
Figura 5.30: Imagem do carvão ativado (a); EuTbSuc@CA (b); 3000x de magnificação do EuTbSuc@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).	161
Figura 5.31: Imagem do carvão ativado (a); DySuc@CA (b); 800x de magnificação do DySuc@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).	161
Figura 5.32: Imagem do carvão ativado (a); ErSuc@CA (b); 1800x de magnificação do ErSuc@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).	162
Figura 5.33: Difratogramas das MOFs LnSuc (Ln = Pr ³⁺ ; Nd ³⁺ ; Sm ³⁺ ; Gd ³⁺ ; Dy ³⁺ ; Er ³⁺ e Tm ³⁺) sintetizadas, em relação ao seu padrão calculado.	163
Figura 5.34: Difratogramas das MOFs EuTbSuc (<i>Mixmetal</i>) sintetizadas, em relação ao seu padrão calculado.	164
Figura 5.35: Padrão de difração dos compósitos LnSuc@AC.	165
Figura 5.36: Difratogramas das MOFs EuTbSuc (<i>Mixmetal</i>) e seus compósitos sintetizados, em relação ao padrão calculado.	166

Figura 6.1: Balões de fundo redondo, 50,0 mL, presos no suporte universal submetido à agitação magnética, correspondendo aos ensaios em bateladas.	178
Figura 6.2: Espectro de absorção no infravermelho das MOFs LnBDC (Ln = Eu ³⁺ e Gd ³⁺) e o seu respectivo ligante.	182
Figura 6.3: Espectro de absorção no infravermelho dos compósitos LnBDC@CA (Ln = Pr ³⁺ ; Nd ³⁺ ; Sm ³⁺ ; Eu ³⁺ ; Gd ³⁺ ; Er ³⁺ e Tm ³⁺).	183
Figura 6.4: Termogramas das MOFs (LnBDC; Ln = Pr ³⁺ ; Nd ³⁺ ; Sm ³⁺ ; Eu ³⁺ ; Gd ³⁺ e Tm ³⁺) em relação ao ligante 1,4-tereftalato.	184
Figura 6.5: Termogramas dos compósitos, LnBDC@CA, em relação à matriz de carvão ativado.	185
Figura 6.6: Espectro de excitação, monitorando a emissão da MOF sólida e nas condições ambientes.	187
Figura 6.7: Espectro de emissão, em 616 nm, da MOF EuBDC (λ_{exc} = 395 nm) no estado sólido a temperatura ambiente.	188
Figura 6.8: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF EuBDC.	189
Figura 6.9: Espectro de excitação (λ_{Em} = 425 nm) e emissão (λ_{Ex} = 375 nm) para o carvão ativado, nas condições ambientes.	190
Figura 6.10: Espectro de emissão do carvão ativado, com λ_{exc} = 300 nm, no estado sólido e a temperatura ambiente.	191
Figura 6.11: Espectro de excitação, monitorando a emissão em 614 nm do compósito EuBDC@CA, no estado sólido e nas condições ambientes.	192
Figura 6.12: Espectro de emissão, em 614 nm, do compósito EuBDC@CA (λ_{exc} = 395 nm) no estado sólido a temperatura ambiente.	193
Figura 6.13: Curva de decaimento do tempo de vida do compósito EuBDC@CA.	194
Figura 6.14: Espectro de excitação, monitorando a emissão em 1070 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) no neodímio, do compósito EuNdBDC@CA, no estado sólido e nas condições ambientes.	195
Figura 6.15: Espectro de emissão do compósito EuNdBDC@CA (λ_{exc} = 580 nm e 322 nm) no estado sólido a temperatura ambiente.	196
Figura 6.16: Curva de decaimento do tempo de vida do compósito EuNdBDC@CA.	197
Figura 6.17: Espectro de excitação do alaranjado de metila, monitorando-se a emissão em diferentes comprimentos.	198

Figura 6.18: Espectro de emissão do alaranjado de metila, no estado sólido a temperatura ambiente.	198
Figura 6.19: Espectro de excitação do azul de metileno.	199
Figura 6.20: Espectro de emissão do azul de metileno, no estado sólido a temperatura ambiente.	200
Figura 6.21: Espectro de excitação (linhas pretas; λ_{Em} = 615 nm) e emissão (linhas vermelhas; λ_{Ex} = 325 nm) do EuBDC (linhas sólidas) e do EuBDC@CA (linhas tracejadas).	200
Figura 6.22: Espectro de excitação (linhas pontilhadas; λ_{Em} = 615 nm) e emissão (linhas sólidas; λ_{Ex} = 325 nm) do composto EuBDC@CA após a adsorção do MO em pH = 3, 5, 7 e 9.	201
Figura 6.23: Espectro de excitação (λ_{Em} = 615 nm) e emissão (λ_{Ex} = 325 nm) do EuBDC.	202
Figura 6.24: Imagem do carvão ativado (a); EuBDC@CA (b); 2400x de magnificação do EuBDC@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).	204
Figura 6.25: Imagem do carvão ativado (a); GdBDC@CA (b); 3000x de magnificação do GdBDC@CA (c); EDS no interior do poro (d) e EDS no exterior do poro (e).	205
Figura 6.26: Difrátogramas das MOFs LnBDC (Ln = Pr ³⁺ ; Nd ³⁺ ; Sm ³⁺ ; Eu ³⁺ ; Gd ³⁺ ; Er ³⁺ e Tm ³⁺) sintetizadas, em relação ao seu padrão calculado	206
Figura 6.27: Difrátogramas dos compostos LnBDC@CA (Ln = Pr ³⁺ ; Nd ³⁺ ; Sm ³⁺ ; Eu ³⁺ ; Gd ³⁺ ; Er ³⁺ , Tm ³⁺ e da mistura Eu ³⁺ /Nd ³⁺) sintetizados, em relação ao padrão da MOF livre calculada.	207
Figura 6.28: Isotermas de adsorção do carvão ativado (a) e do composto EuBDC@CA (b).	208
Figura 6.29: Representação esquemática da adsorção da mistura de corantes (MO + MB) em LnBDC@CA, mostrando a coloração final do sobrenadante (a), e a variação q_e do LnBDC @CA para a mistura de corantes em função de pH (b).	210
Figura 6.30: Representação esquemática da adsorção da mistura de corantes (MO + MB) em carvão ativado, mostrando a coloração final do sobrenadante.	211
Figura 6.31: Capacidade adsortiva da MOF (a), do carvão ativado (b) e do composto (c) para os corantes individuais, Azul de metileno (Coluna azul), Alaranjado de metila (Coluna marrom), e para a mistura dos corantes (Coluna ciana e amarela).	212

Figura 6.32: DRX do CA, EuBDC@CA em pH = 3, 7 e 9, e o LnBDC calculado	213
Figura 6.33: Isotermas de adsorção para o compósito LnBDC@CA – Langmuir; com o MB (a) e com o MO (b),– Freundlich; com o MB (c) e como o MO (d).	215
Figura 7.1: Espectro de absorção no infravermelho do compósito CB[6]@CA e seus precursores.	227
Figura 7.2: Termogramas do compósito, CB[6]@CA, em relação aos seus precursores.	228
Figura 7.3: Micrografia e espectros de EDS dentro (espectro azul) e fora (espectro vermelho) dos poros do compósito CB[6]@CA.	230
Figura 7.4: DRX da CB[6] calculada, do compósito, CB[6]@CA e seus precursores.	231
Figura 7.5: Isotermas de adsorção do carvão ativado (a) e do compósito CB[6]@CA (b).	232
Figura 7.6: Representação esquemática da adsorção da mistura de corantes (MO + MB) em CB[6]@CA, mostrando a coloração final do sobrenadante (a), e a variação q_e do CB[6]@CA para a mistura de corantes em função de pH (b).	234
Figura 7.7: Capacidade adsortiva da CB[6] (a), do carvão ativado (b) e do compósito (c) para os corantes individuais, Azul de metileno (Coluna azul), Alaranjado de metila (Coluna marrom), e para a mistura dos corantes (Coluna ciana e amarela).	236
Figura 7.8: Isotermas de adsorção para o compósito CB[6]@CA – Langmuir; com o MB (a) e com o MO (b),– Freundlich; com o MB (c) e como o MO (d).	237

LISTAS DE TABELAS

Tabela 3.1: Comparativo entre a Fisiosorção e a Quimiosorção.	38
Tabela 3.2: Propriedades estruturais das cucurbiturilas mais estudadas.	69
Tabela 4.1: Quantidades empregadas do íon Eu^{3+} na dopagem da rede $\{[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})].4(\text{DMF})_n\}$.	91
Tabela 5.1: Rendimento das sínteses com base no succinato.	132
Tabela 5.2: Valores teóricos e experimentais das análises elementares de carbono e hidrogênio das MOFs.	133
Tabela 5.3: Análise percentual dos compósitos.	133
Tabela 5.4: Rendimento das sínteses com base no succinato.	138
Tabela 5.5: Valores teóricos e experimentais das análises elementares de carbono e hidrogênio das MOFs.	139
Tabela 5.6: Análise percentual dos compósitos.	139
Tabela 5.7: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica do EuSuc.	145
Tabela 5.8: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica do sistema 10%Eu90%TbSuc.	149
Tabela 5.9: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica do sistema 1%Eu99%TbSuc.	150
Tabela 6.1: Dados cristalográficos para as redes isoestruturais $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ e $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.	180
Tabela 6.2: Valores teóricos e experimentais das análises elementares de carbono e hidrogênio das MOFs.	181
Tabela 6.3: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica da MOF EuBDC.	189
Tabela 6.4: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica do compósito EuBDC@CA	194
Tabela 6.5: Parâmetros experimentais de porosimetria para o EuBDC@CA.	208

Tabela 6.6: Valores médios das medidas do potencial zeta, em água, para a MOF e o Compósitos, nos diferentes valores de pH.	210
Tabela 6.7: Parametros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.	215
Tabela 7.1: Parâmetros de porosimetria do CB[6]@CA em relação ao carvão ativado.	232
Tabela 7.2: Valores médios das medidas do potencial zeta, em água, para a CB[6] e seu compósito, nos diferentes valores de pH.	235
Tabela 7.3: Parametros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o CB[6]@CA.	238

LISTA DE ESQUEMAS/EQUAÇÕES

Esquema 4.1: Conversão dos óxidos de lantanídeos em seus respectivos cloretos e nitratos.	87
Equação 6.1: Cálculo da capacidade adsorptiva dos compósitos calculada.	179
Equação 6.2: Isoterma de adsorção de Langmuir.	214
Equação 6.3: Modelo da isoterma de Freundlich.	214

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
Anrad	Taxas não radiativas
Arad	Taxas radiativas
BDC	1,4-benzenodicarboxilato
CA	Carvão Ativo ou Ativado
CHNSO	Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio
CNTs	Carbon nanotubes
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsufóxido
DTG	Termogravimetria Derivada
Dy ³⁺	Íon disprósio
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
Er ³⁺	Íon érbio
EtOH	Etanol
Eu ³⁺	Íon európio
Exc	Excitação
Gd ³⁺	Íon gadolínio
IV	Infravermelho
KBr	Brometo de potássio
Ln	Lantanídeo
MB	Azul de metileno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Alaranjado de metila
MOF	Metal-Organic Framework
Nd ³⁺	Íon neodímio
PCP	Polímero de Coordenação Poroso
pH	Potencial hidrogeniônico

Pr ³⁺	Íon praseodímio
Sm ³⁺	Íon samário
Suc	Ligante Orgânico: Succinato (Ácido succínico)
Tb ³⁺	Íon térbio
TE	Transferência de energia
TGA	Análise Termogravimétrica
Tm ³⁺	Íon túlio
UV-vis	Ultravioleta – visível
Yb ³⁺	Íon itérbio
Zn ²⁺	Íon zinco
η	Eficiência quântica
τ	Tempo de vida de emissão

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	28
2.	OBJETIVOS	31
2.1.	Objetivo Geral.....	32
2.2.	Objetivos Específicos.....	32
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	34
3.1.	Sólidos porosos.....	35
3.2.	Fenômeno da Adsorção (Adsorção, adsorventes e adsorbatos).....	37
3.3.	Alguns sólidos porosos com fins adsorventes.....	42
3.3.1.	Carvão ativado.....	42
3.3.2.	Polímeros de Coordenação.....	48
3.3.3.	Metal-Organic Framework- MOF.....	52
3.3.4.	Terminologia de Polímeros de Coordenação e Metal-Organic Frameworks, pela recomendação da IUPAC.....	59
3.4.	Sistemas Macrocíclicos – Curcubiturilas.....	63
3.5.	Novas perspectivas de materiais porosos.....	69
3.5.1.	Compósitos.....	69
3.6.	Método Hidro(Solvo)térmico.....	78
4.	METAL-ORGANIC FRAMEWORKS DOPADOS COM ÍONS LANTANÍDEOS DERIVADOS DO N,N-di(4-piridil)-1,4,5,8-naftalenotetracarboxililamida (dpNDI), EMPREGADO COMO SENSOR ÓPTICO	82
4.1.	Introdução.....	83
4.2.	Aplicações da MOF $Zn_2(Ln)_x(BDC)_2(dpNDI)_n$ como sensor óptico.....	84

4.3.	Materiais e Métodos.....	86
4.3.1.	Reagentes.....	86
4.3.2.	Síntese do ligante dpNDI.....	86
4.3.3.	Preparação dos Cloretos e Nitratos de Lantanídeos.....	87
4.3.4.	Síntese da MOF- $\{[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_n \cdot 4(DMF)_n\}$	88
4.3.5.	Síntese da MOF - $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_n$	89
4.3.6.	Preparação da solução de nitrato de európio.....	90
4.3.7.	Sínteses das MOF – $\{[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_n \cdot 4(DMF)_n\}$ / dopada com 0,1%, 0,5%, 1,0%, 2,0% e 5,0% de Eu^{3+}	90
4.3.8.	Síntese da MOF – $\{[Zn_2(Eu)_x(BDC)_2(dpNDI)]_n \cdot 4(DMF)_n\}$ / Pós-dopada com 2,0% de Eu^{3+}	91
4.3.9.	Testes das redes – $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_n$ /dopadas com Eu^{3+} , na identificação por transdução, via fluorescência, de aromáticos.....	92
4.4.	Resultados e Discussão.....	93
4.4.1.	Espectroscopia de absorção no infravermelho e RMN.....	93
4.4.2.	Análise Termogravimétrica.....	96
4.4.3.	Espectroscopia de luminescência das MOF.....	97
4.4.4.	Difração de raios-X de pó.....	110
4.5.	Conclusões e Perspectivas.....	117
4.6.	Considerações Finais.....	119
5.	METAL-ORGANIC FRAMEWORKS COM ÍONS LANTANÍDEOS DERIVADOS DO ÁCIDO SUCCÍNICO E SEUS COMPÓSITOS.....	120
5.1.	Introdução.....	121
5.2.	Aplicações de MOFs baseadas em íons Ln(III) e ácido succínico na formação de Materiais Funcionalizados e Multifuncionais LnSuc@CA (Ln = Pr Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm e Yb; Suc =	

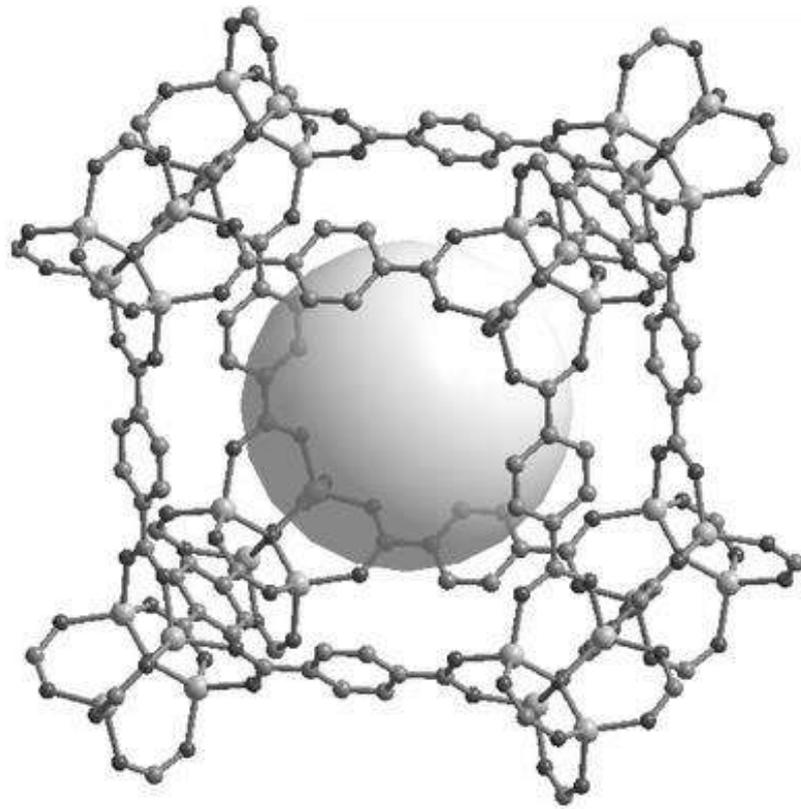
	succínato; CA = carvão ativo).....	122
5.3.	Materiais e Métodos.....	128
5.3.1.	Reagentes.....	128
5.3.2.	Sínteses das MOFs (LnSuc; Ln = Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Dy ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ e Yb ³⁺).....	128
5.3.3.	Síntese da MOF e do seu compósito com “ <i>mix metal</i> ” (LnSuc e LnSuc@CA; Ln = Eu ³⁺ + Tb ³⁺).....	129
5.3.4.	Sínteses dos Compósitos (LnSuc@CA; Ln = Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Dy ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ e Yb ³⁺).....	130
5.4.	Resultados e Discussão.....	131
5.4.1.	Análise Elementar.....	132
5.4.2.	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	134
5.4.3.	Análise Termogravimétrica.....	137
5.4.4.	Espectroscopia de luminescência das MOF e Compósitos.....	140
5.4.5.	Microscopia eletrônica de varredura.....	159
5.4.6.	Difração de raios-X de pó.....	162
5.5.	Conclusões e Perspectivas.....	167
5.6.	Considerações Finais.....	169
6.	METAL-ORGANIC FRAMEWORKS COM ÍONS LANTANÍDEOS DERIVADOS DO ÁCIDO TEREFTÁLICO E SEUS COMPÓSITOS...	170
6.1.	Introdução.....	171
6.2.	Aplicações de MOFs baseadas em íons Ln(III) e ácido tereftálico na formação de Materiais Funcionalizados e Multifuncionais LnBDC (Ln = Pr ³⁺ ; Nd ³⁺ ; Sm ³⁺ ; Eu ³⁺ ; Gd ³⁺ ; Dy ³⁺ ; Er ³⁺ e Tm ³⁺) em 50% de Carvão Ativado.....	172
6.3.	Materiais e Métodos.....	175
6.3.1.	Reagentes.....	175

6.3.2.	Síntese do tereftalato de sódio (Na ₂ BDC).....	175
6.3.3.	Sínteses das MOFs (LnBDC; Ln = Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Er ³⁺ e Tm ³⁺).....	175
6.3.4.	Sínteses dos Compósitos (LnBDC@CA; Ln = Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Er ³⁺ e Tm ³⁺).....	176
6.3.5.	Ensaio de adsorções em batelada dos compósitos LnBDC@CA (Ln = Eu ³⁺ e Gd ³⁺).....	177
6.4.	Resultados e Discussão.....	180
6.4.1.	Análise Elementar para as MOFs com Eu ³⁺ e Gd ³⁺	181
6.4.2.	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	181
6.4.3.	Análise Termogravimétrica.....	183
6.4.4.	Espectroscopia de luminescência das MOF/Compósitos.....	186
6.4.5.	Microscopia eletrônica de varredura.....	203
6.4.6.	Difração de raios-X de pó.....	205
6.4.7.	Compósitos como Sistemas de Adsorção Seletiva de Corantes.....	207
6.4.7.1	Propriedades da adsorção.....	209
6.4.7.2	Isotermas de Adsorção.....	213
6.5.	Conclusões e Perspectivas.....	217
6.6.	Considerações Finais.....	219
7.	COMPÓSITO À BASE DE CURCUBIT[6]URILA – CB[6] INCORPORADA NO CARVÃO ATIVADO	220
7.1.	Introdução.....	221
7.2.	Aplicações do Compósito (CB[6]@CA) na formação de material funcionalizado e multifuncional.....	223
7.3.	Materiais e Métodos.....	224

7.3.1.	Reagentes.....	224
7.3.2.	Síntese do Compósito.....	224
7.3.3.	Ensaio das adsorções em batelada do compósito CB[6]@CA.....	225
7.4.	Resultados e Discussão.....	226
7.4.1.	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	227
7.4.2.	Análise Termogravimétrica.....	228
7.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura.....	229
7.4.4.	Difração de raios-X de pó.....	230
7.4.5.	Compósito como Sistema de Adsorção Seletiva de Corantes.....	231
7.4.5.1.	Propriedades da adsorção.....	233
7.4.5.2.	Isotermas de Adsorção.....	236
7.5.	Conclusões e Perspectivas.....	239
7.6.	Considerações Finais.....	241
8.	INSTRUMENTAÇÃO	243
8.1.	Análise Elementar.....	244
8.2.	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	244
8.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS.....	244
8.4.	Difração de Raios-x de Pó (DRX).....	245
8.5.	Análises TGA.....	245
8.6.	Espectroscopia de Luminescência.....	245
8.7.	Potencial Zeta.....	246
8.8.	Espectrofotometria UV-VIS.....	246

9.	REFERÊNCIAS	247
APÊNDICE A	Informações Complementares do Capítulo 4.....	266
APÊNDICE B	Informações Complementares do Capítulo 5.....	279
APÊNDICE C	Informações Complementares do Capítulo 6.....	287
APÊNDICE D	Informações Complementares do Capítulo 7.....	304
ANEXOS 1.	Informes do Capítulo 4.....	308
ANEXOS 2.	Informes do Capítulo 5.....	309
ANEXOS 3.	Informes do Capítulo 6.....	311

1. INTRODUÇÃO



Estruturas metalorgânicas, também conhecidas como redes de coordenação, vêm sendo bastante sintetizadas e engloba uma vasta classe de materiais sólidos cristalinos porosos, sendo bastante empregadas nos mais diversos fins. A este fato, atrela-se também a síntese e aplicações de novos compósitos multifuncionais/híbridos, os quais exibem interessantes e específicas propriedades^[1].

A necessidade de se compreender as propriedades e características dos sólidos porosos possibilita melhores aplicabilidades dessa classe de material. É sabido que a porosidade é um fator que influencia na reatividade química e na interação física entre um sólido e um fluido, bem como o seu controle numa estrutura é de suma importância, já que seu *design* e potenciais empregos como adsorvente, catalisadores, carreadores, materiais cerâmicos e até mesmo como membranas, são consequências das propriedades físicas, como por exemplo, resistência mecânica, condutividade térmica e densidade, relativas a esses controles. Materiais porosos com pequenos tamanhos de poros e alta área superficial são indispensáveis para a indústria, pesquisas científicas e aplicações domésticas, porém a necessidade por novos materiais funcionalizados, com grande área superficial e tamanho de poros mais bem definidos, maior homogeneidade, se faz cada vez maior ^[2-5].

Sondas luminescentes à base de íons lantanídeos, principalmente as constituídas com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , têm despertado muitos interesses nas suas investigações como fortes sistemas promissores na detecção de moléculas hóspedes, via luminescência, especialmente, por aumentar a sensibilidade de reconhecimento nesse processo, como também amplificar os tempos de emissão (longa fluorescência resolvida no tempo) e serem bem característicos devido as suas estreitas bandas espectroscópicas, bastante preservadas mesmo na presença de outras estruturas na rede a qual esses íons estejam presentes ^[6].

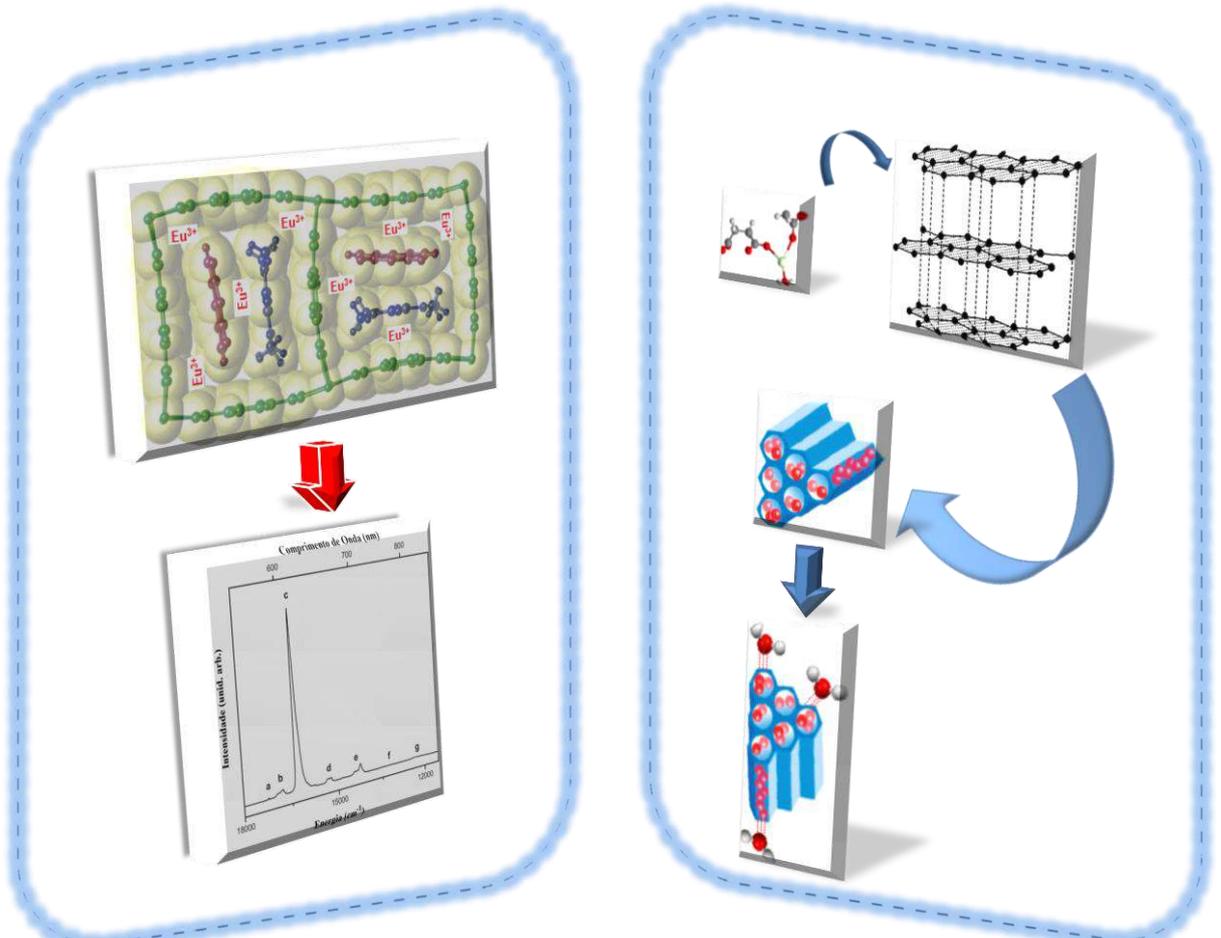
Este Trabalho teve como linha de pesquisa o comparativo das diferentes percentagens de Eu^{3+} , atuando como sonda na detecção de molécula-alvo, no caso, o tolueno, utilizada na síntese solvotermal da rede de coordenação, $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})_n]$, a qual, através da sua decodificação molecular, avaliou-se a possibilidade de aplicá-la na distinção frente a aromáticos. Também teve-se como cerne nesta Tese, a investigação de novos compósitos, constituídos à base de carvão ativado e redes de coordenação, ora formadas por íons lantanídeos (Pr^{3+} ,

Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺) e o ácido succínico, ora constituídas pelos mesmos íons e o ácido 1,4-tereftálico, e ainda nesta ocasião, empregou-se a estrutura macrocíclica, Curcubit[6]urila, na matriz carbonácea. Todos esses compósitos basearam-se na incorporação dessas redes de coordenação e da estrutura carbonilada em questão (CB[6]), nos poros do carvão ativado, utilizando-se neste estudo a escrita LnSuc@CA, LnBDC@CA e CB[6]@CA para designar exatamente esses materiais obtidos, a partir de sínteses hidrotermais, analisando-os e aplicando-os em função de suas caracterizações.

Portanto, o Título “Estudo da decodificação de aromático, via luminescência de MOF, e de novos compósitos, em fase sólida, à base de MOFs e Curcubiturila, na adsorção seletiva de corantes”, contempla a possibilidade de íons lantanídeos agirem como sonda na rede de coordenação supracitada, permitindo seu emprego como sensor molecular de aromático, bem como, o desenvolvimento de uma classe de materiais porosos, suas sínteses, caracterizações e aplicações como adsorventes seletivos de corantes em fase sólida.

Com isso, organizou-se esta pesquisa introduzindo primeiramente a concepção de sólidos porosos frente a processos adsortivos, perpassando pelo adsorvente mais difundido na literatura, o carvão ativado, chegando às redes de coordenação e aos compósitos obtidos. Tais abordagens correspondem às áreas de pesquisas da Química do Estado Sólido, estudadas no Laboratório de terras raras, BSTR, do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

2. OBJETIVOS



2.1 Objetivo Geral

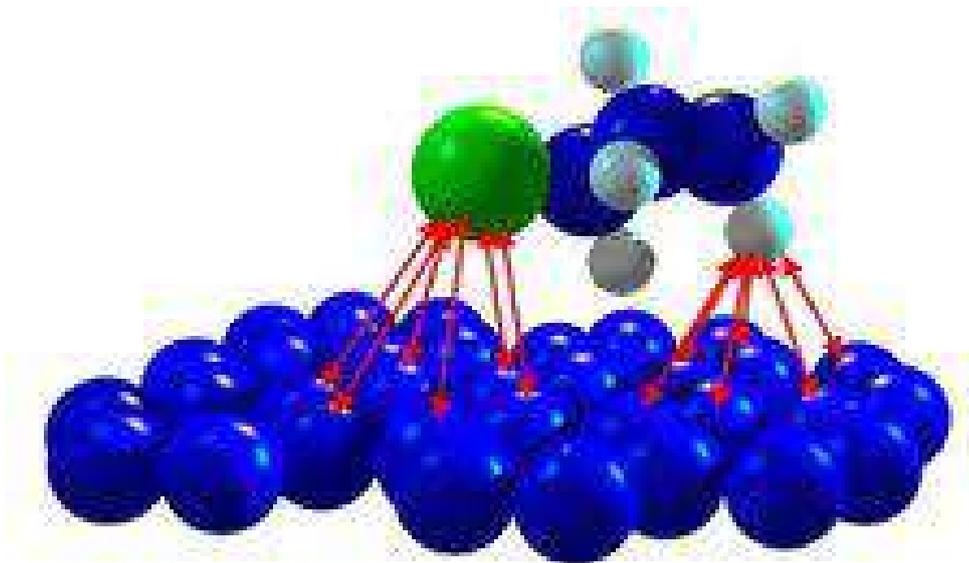
Estudar a decodificação do tolueno via luminescência de MOF dopada com o íon európio, Eu^{3+} , bem como, sintetizar (pelo método hidrotetal) e caracterizar novos compósitos à base de carvão ativado, curcubit[6]urila e MOF contendo íons lantanídeos e os ligantes orgânicos, ácido succínico e o ácido 1,4-tereftálico, aplicando em adsorção seletiva de corantes.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar, pelo método solvotermal, a MOF, $[(\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI}))_n]$, utilizando diferentes percentagens (0,1%, 0,5%, 1%, 2% e 5%) do íon európio, Eu^{3+} ; na dopagem dessa rede;
- Caracterizar por diferentes técnicas (termogravimétrica, difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de fluorescência e ressonância magnética nuclear) a MOF dopada obtida;
- Avaliar, pela técnica espectroscópica de fluorescência, o ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} na MOF estudada, $[(\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI}))_n]$, nas diferentes percentagens de dopagem;
- Avaliar possíveis mudanças no perfil da luminescência, em função das diferentes percentagens utilizadas do íon Eu^{3+} , e da incorporação do adsorvato empregado, tolueno, a fim de aplicá-la como sonda na detecção do tolueno;
- Realizar sínteses racionais com a utilização dos íons Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} com o ácido succínico, o ácido 1,4-tereftálico e o carvão ativado, para a obtenção de novos materiais compósitos, a partir do método hidrotérmico;

- Sintetizar e caracterizar, os inéditos compósitos constituídos a partir do carvão ativado, Eu^{3+} , Gd^{3+} , do ácido 1,4-tereftálico e da curcubit[6]urila, por via hidrotermal, aplicando-os como sorvente seletivo de corantes em solução aquosa.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA



Neste Capítulo é apresentado o levantamento bibliográfico de alguns trabalhos e artigos, que trazem aspectos relevantes no que se refere, aos sólidos porosos, carvão ativado e aos polímeros de coordenação (*Metal Organic Framework – MOFs*), este último correspondendo a uma nova classe de materiais, com suas nomenclaturas, recomendações e aplicações. Ênfase maior será dada às redes testadas como sensores de voláteis aromáticos e aos compósitos construídos a partir da incorporação das MOF nos poros do carvão ativado, aplicados como materiais adsorventes com seletividade para corantes, utilizados para o desenvolvimento experimental e analítico do presente trabalho, ambos os sistemas obtidos via solvo(hidro)térmica, empregando-se metais de transição, íons lantanídeos e os ligantes orgânicos - ácido succínico, ácido 1,4 terfeftálico e o dpNDI.

3.1 Sólidos porosos

A maioria dos materiais é de certa forma poroso. Na verdade é muito difícil encontrar ou preparar um sólido verdadeiro que não seja poroso. Além disso, a porosidade é um fator que influencia na reatividade química e na interação física entre um sólido e um fluido (gases, vapores ou líquidos)^[3,5].

Conforme observa-se na Figura 3.1, existem três dimensões porosas responsáveis pelas propriedades de adsorção, os micros, mesos e macroporos. Podendo estas cavidades serem abertas ou fechadas, segundo sua disponibilidade frente a um fluido externo. Os poros fechados estão representados pela letra “a” e os abertos representados pela letra “b”, “c”, “d”, “e”, “f”. Os poros ou cavidades fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, porém exercem influência sobre as propriedades físicas. Os poros representados por “b” e “f” são chamados de poros “cegos”, por não terem aberturas em uma das extremidades. Outro critério de classificação porosa relaciona-se como a sua forma, podendo ser gargalo de garrafa, chamado aqui de “b” e cilíndricos, mostrados pela letra “c”. A rugosidade da superfície de um material também aponta para critérios de porosidades,

representado aqui, pela letra “g”^[3,4,5]. Nesta Figura 3.1, a secção transversal de um sólido poroso esquemático pode ser observada.

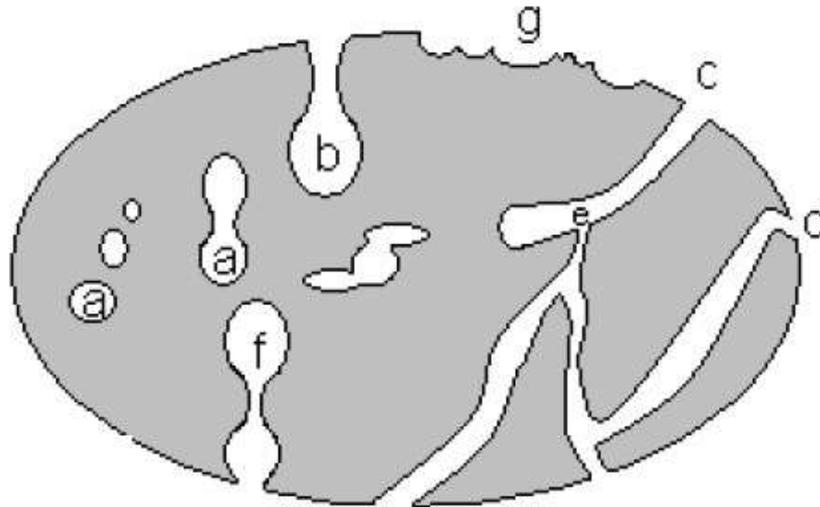


Figura 3.1: Ilustração dos diferentes tipos de poros: (a) fechados, (b, c, d, e, f) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa; (c) cilíndricos; (d) afunilados; (e) interconectados; (f) irregulares e (g) rugosidade da superfície. (Adaptado da referência 5)

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), o diâmetro cilíndrico, largura, corresponde ao tamanho de um poro podendo ser micro, meso ou macroporos. Suas dimensões podem ser expressas como ^[3]:

- Microporos têm larguras menores do que 2 nm ou 20 Å;
- Mesoporos têm larguras entre 2 e 50 nm ou entre 20 Å e 500 Å;
- Macroporos têm larguras maiores que 50 nm ou 500 Å.

Pertinente lembrar que no caso do carvão ativado, ou até mesmo de algumas redes de coordenação, a porosidade é uma característica inerente à estrutura, de maneira que, materiais com poros compatíveis ao tamanho das moléculas capazes de serem sorvidas por eles, são muito utilizados em separação de sistemas, catálise, carreadores de fármacos, sensores e armazenamento de gás^[7].

Sólidos porosos, tais como o carvão ativo, *metal-organic frameworks* – MOF, polímeros, zeólitas (aluminossilicatos), e os *covalentes-organic frameworks* – COF, vêm sendo trabalhados no que diz respeito aos seus dimensionamentos, ou

expansão e otimização de seus poros, normalmente em redes 3D, buscando com isso, uma maior capacidade no processo de adsorção^[8,9].

3.2 Fenômenos da adsorção (Adsorção, adsorventes e adsorbatos)

Sorção é um termo geral que inclui adsorção e absorção. Adsorção é o processo de concentração de uma substância em uma superfície ou interface (Fenômeno de superfície)^[10], consistindo na concentração espontânea de moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) sobre uma superfície, em que estão envolvidas forças de coesão do tipo Van der Waals, eletrostática e/ou ligações de hidrogênio entre as interfaces das moléculas a serem adsorvidas, independentemente do seu estado de agregação^[11-14].

Entende-se por adsorvente, os sistemas que vão “reter” as partículas e/ou moléculas que chegam à superfície desse sistema, ou seja, é o agente de separação usado para expressar a diferença entre as diversas moléculas de uma mistura, e adsorbatos ou adsorvatos, a todas as espécies adsorvidas, que ficam presas no processo considerado^[9-14]. Termos como, área superficial específica, isoterma de adsorção, dessorção, equação bidimensional de estado e o trazido logo acima, adsorvente e adsorvato são essenciais para a compreensão deste fenômeno.

A adsorção quando acontece por processos físicos são chamadas de adsorção física ou fisiossorção e quando se dá por processos químicos, são denominadas por adsorção química ou quimiossorção. As fisiossorções são essencialmente causadas pelas forças interativas de Van der Waals, enquanto que as forças de valências estão associadas com as quimiossorções. A reversibilidade da adsorção física é conhecida por dessorção, embora a quimiossorção possa ocorrer com alguma irreversibilidade^[15-17].

Um breve comparativo entre esses dois tipos de adsorção pode ser observado na Tabela 3.1^[16-18].

Tabela 3.1: Comparativo entre a Fisiosorção e a Quimiosorção.

Adsorção Física	Adsorção Química
<ul style="list-style-type: none"> ● Baixo calor de adsorção (menor que 2-3 vezes o calor latente de vaporização) ● Não específica ● Significante apenas a baixas temperaturas ● Mono ou multicamada ● Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização ● Rápida, pouco ativada e reversível ● Sem dissociação das espécies envolvidas 	<ul style="list-style-type: none"> ● Alto Calor de Adsorção (maior que 2-3 vezes o calor latente de vaporização) ● Altamente específica ● Possível sob grandes faixas de temperatura ● Somente Monocamada ● Com transferência de elétrons e formação de ligação química com a superfície ● Ativada, pode ser lenta e irreversível ● Normalmente ocorre dissociação

Essas duas possibilidades são acompanhadas pela liberação de calor, conhecida como calor de adsorção, sendo menos expressiva na fisiossorção. O aspecto entálpico, depende basicamente da magnitude das interações, das mudanças de fases, das energias eletrostáticas e das ligações químicas entre as espécies envolvidas. Calcula-se os calores de adsorção ou pelas derivadas de suas isotermas ou por métodos calorimétricos experimentais^[15-20].

O enfoque desta pesquisa é para a adsorção em fase sólida, ou seja, sistemas do tipo sólido/gás ou sólido/líquido. É sabido que para um estudo mais aprofundado da sorção, é necessário basear-se nas isotermas correspondentes, para uma maior precisão em termos das quantidades adsorvidas pelo sistema, como também da própria eficiência do material utilizado como adsorvente^[15-20].

O desempenho de um adsorvente utilizado numa fisiossorção é fortemente orientado pelas propriedades de sua superfície, como por exemplo, o tamanho da área superficial, pelos tamanhos e tipos de poros (micro-meso-macro poros), ou

seja, pela sua granulometria de um modo geral^[15-20]. A contribuição dos poros para a área superficial específica pode ser avaliada por meio de isotermas de adsorção gasosa^[18], tendo em vista que o formato da isoterma dá-se em função do tipo de porosidade do sólido considerado^[21].

A porosidade de um material adsorvedor, ou adsorvente, é muito importante para o entendimento dos fenômenos físico-químicos que estão relacionados com a área superficial específica das partículas sólidas, levando em consideração que esta área porosa corresponde a uma característica essencial na explicação dos fenômenos da adsorção^[22-24]. É importante mencionar que os adsorventes podem ser amorfos, com ampla variação de tamanho de poros e cristalinos, com poros de dimensão constante, podendo dizer que a função de um adsorvente é prover a área superficial para a adsorção, sendo desejável que o mesmo tenha elevada seletividade pelo componente a ser separado e, evidentemente, grande capacidade de adsorção^[11].

É sabido que a área superficial de um material (Carvão Ativo, MOFs e Compósitos), embora bastante relevante, não é apenas o único ou o principal fator de influência no processo de sorção, mas a geometria dos poros, bem como a estrutura da superfície são fatores decisivos que devem ser integrados a extensão dessa área, para a consideração de tal fenômeno. Portanto, tudo o que favorecer as interações de van der Waals entre adsorvente-adsorvato devem ser considerados para que um adsorvente seja julgado como favorável à adsorção^[23,25].

Na determinação de uma isoterma de adsorção, para se calcular a área superficial específica de um sólido, utilizam-se gases inertes, em geral o N₂, a pressões reduzidas, a partir da ocupação de toda área da superfície do sólido pelas moléculas desse gás, recobrando-a em monocamada^[23,24] (Isoterma de adsorção de Langmuir). A adsorção de nitrogênio, normalmente a 77 Kelvin, é uma das principais técnicas experimentais na determinação da área superficial específica de materiais porosos. As isotermas de adsorção de Langmuir e de Brunauer-Emmett-Teller (BET) são muito utilizadas na determinação das características de um material a ser empregado como um adsorvente^[26].

A partir do modelo de Langmuir, o mecanismo de adsorção em multicamadas, conhecido por isotermas de BET foi desenvolvido com muito êxito. Por mais de 70 anos, a teoria BET tem desempenhado um papel central na análise e interpretação de isotermas de adsorção. Esta Teoria, a qual pode-se dizer que é uma generalização da isoterma de Langmuir, fundamenta-se em algumas suposições matemáticas que permite a descrição de adsorção em múltiplas camadas^[26].

As classificações qualitativas de Brunauer para as isotermas de adsorção física podem ser de cinco tipos, para concentrações mais elevadas na fase adsorvida, ilustradas na Figura 3.2.

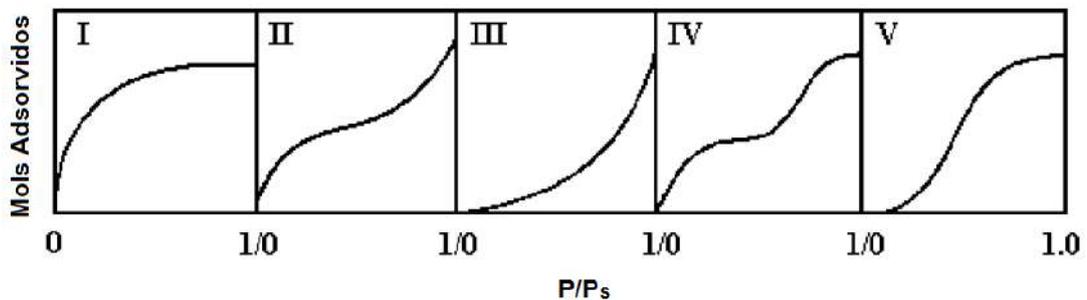


Figura 3.2: Classificação das isotermas de Brunauer (1940).

A Isotherma tipo I, é a mais comum, corresponde ao preenchimento completo dos poros, ou seja, sua saturação. Sua configuração é característica de adsorventes microporosos devido ao tamanho dos poros do sólido, os quais não são muito maiores que o diâmetro molecular do sorbato. Com estes adsorventes há um limite de saturação devido ao total preenchimento do poro por uma única molécula de adsorbato^[27-29].

As isotermas dos tipos II e III resultam de adsorventes nos quais há uma extensa variação de tamanhos de poros. Esta variação permite ao adsorvente a capacitação de avançar de forma contínua de uma adsorção em monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar, ou seja, indicam grande variação de tamanhos de poros^[27-29].

A formação de duas camadas superficiais adsorvidas é caracterizada pela isoterma do tipo IV, onde uma camada encontra-se sobre a superfície plana e a

outra nas paredes de um poro cujo diâmetro é muito maior que o diâmetro molecular do sorbato, correspondendo a formação de duas camadas adsorvidas^[27-29].

Caso os efeitos de atração intermolecular sejam grandes, ou seja, as atrações entre as moléculas adsorvidas sejam mais fortes que as interações sorvato-superfície, uma curva isotérmica do tipo V pode ser observada^[27-29].

As isotérmicas de adsorção correspondem a um estado de equilíbrio, o qual indica a relação entre a quantidade do material adsorvido em função da variação da concentração ou pressão da fase fluida à temperatura constante, constituindo o principal aspecto na compreensão do fenômeno de adsorção^[12].

Durante os últimos 35 anos, novas classes de adsorventes sólidos, carbonáceos e materiais inorgânicos, têm sido desenvolvidos, tais como fibras de carbono ativadas, peneiras moleculares de carbono, fulerenos, heterofulerenos, zeólitas sintéticas, MOFs e os sólidos nanoestruturados. Estes dois últimos, vêm ganhando muito interesse devido à suas grandes capacidades de sorção, ao seu poder catalítico, magnético, óptico e suas propriedades térmicas^[12].

Têm-se alguns adsorventes hidrofílicos sólidos comerciais já bastante conhecidos na literatura, como por exemplo, as zeólitas, a sílica gel, a alumina ativada ou porosa, e o cloreto de cálcio. Enquanto destacam-se como adsorventes hidrofóbicos sólidos, aqueles que possuem uma maior afinidade por óleos e gases do que pela água, também comerciais, o carvão ativo, os silicatos, alguns óxidos metálicos, como por exemplo, óxidos de: titânio, zircônio, magnésio e cério e de um modo geral, as próprias MOFs^[11-14,21]. Os hidretos metálicos porosos de Ni, Fe, La, Al, também constituem exemplos de adsorventes hidrofóbicos, juntamente com alguns compósitos, principalmente os constituídos com zeólitas e a grafite natural^[25,30,31].

A importância da adsorção, em termos tecnológicos, ambientais e biológicos, não põe em dúvida a sua alta relevância, em termos de aplicações laboratoriais e industriais. Tornou-se a “essência” das Ciências de superfícies, compondo um ramo bem peculiar e interdisciplinar entre as áreas de Química, Física, Biologia, Engenharia e Ciências de Materiais^[12].

As propriedades de superfície e sínteses de adsorventes têm sido amplamente utilizadas em diferentes áreas tecnológicas. O desenvolvimento de uma larga e sólida capacidade de processos de separação, por adsorção, é um dos enfoques científicos mais urgentes, principalmente no campo das Ciências Ambientais^[30].

Desses adsorventes ora mencionados, o carvão ativado será abordado primeiramente, neste estudo, pelo fato dele ser um dos materiais adsorvedores mais antigo e difundido, além de sua alta capacidade de sorção, já bem discutida na literatura, pelo seu baixo custo de obtenção e aplicações, e principalmente por ser o material utilizado nos sistemas estudados nesta pesquisa, na sua combinação com as MOFs e com a CB[6], resultando nos compósitos apresentados nos capítulos a seguir^[13].

3.3 Alguns sólidos porosos com fins adsorventes

3.3.1 Carvão ativado

A classe de materiais sólidos porosos é constituída por uma variedade de sistemas, sendo as espécies lignocelulósicas, correspondentes ao carvão ativado, uma das mais importantes, será abordada a partir deste tópico.

Carvão ativado é um sólido amorfo, inerte, à base de carbono grafite (cuja hibridização de seus átomos é sp^2)^[32], é conhecido como um material poroso de elevada área superficial específica (com até $1500 \text{ m}^2/\text{g}$), representando um dos grupos de adsorventes mais relevantes do ponto de vista industrial. Este tipo de material possui interessantes propriedades de adsorção, que têm sido utilizadas para purificação e eliminação de componentes tóxicos em fases líquidas e gasosas, além do emprego em reações de catálise, utilizados sob a forma granular, em pellets e como fibra de carbono ativada^[33]. A Figura 3.3 ilustra o carvão ativado na forma granular, com uma vista esquemática do grafeno, com destaque das interações entre os átomos de carbonos.

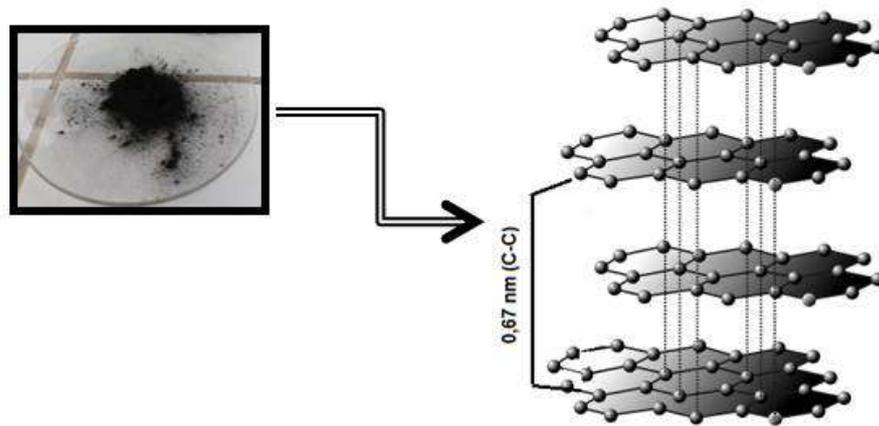


Figura 3.3: Imagem do carvão ativado granular comercial, com uma vista esquemática das camadas de grafeno (Adpatado de Desotec Activated Carbon)^[20].

A unidade estrutural básica do carvão ativado está bastante próxima da estrutura da grafite pura, a qual é constituída por camadas de hexágonos fundidos, entrelaçados um ao outro por fracas forças de Van der Waals, ficando essas camadas unidas entre si pela ligação carbono-carbono. Porém, no carvão ativado, devido ao seu processo de preparação (formas de ativação), associado às impurezas, esta estrutura sofre uma desorganização, não ficando, tão organizada quanto no grafite, devido à temperatura de carbonização e ativação^[34].

O carvão ativado possui átomos de carga neutra, átomos de superfícies, os que participam de fato do fenômeno de adsorção e os átomos de “ponta” ou de “canto” que são muito reativos, reagindo até com metais^[32,33]. As primeiras e mais tradicionais ideias da estrutura do carvão ativo, consiste numa rede de formação isotrópica, especialmente homogênea, de poros cilíndricos, semelhante a uma esponja rígida porosa. Os tipos de carvão ativado conhecidos diferem apenas por suas propriedades de textura microporosa, mas possuem semelhanças em termos da química de superfície^[34].

O processo de ativação de materiais carbonáceos, ocorre com o desenvolvimento de seus poros, podendo ser com a gaseificação oxidante do material ou com a utilização de um agente químico adequado, de modo que, suas propriedades dependem dos materiais precursores e do método de ativação, se por processos físicos ou químicos^[33-35]. A Figura 3.4 ilustra, de forma esquemática, as três possibilidades de poros no carvão ativado.

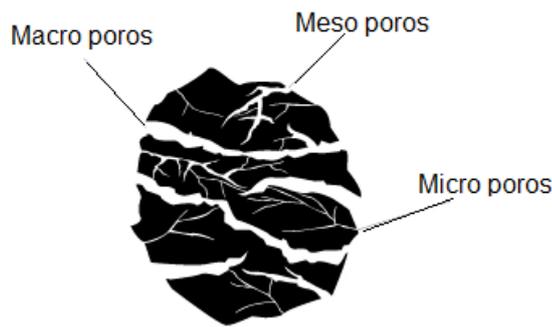


Figura 3.4: Representação dos macro, meso e micro poros no carvão ativado^[36].

A ativação por processo físico envolve a carbonização ou pirólise da matéria-prima a uma temperatura mais elevada sob uma atmosfera inerte, imediatamente seguida por uma oxidação utilizando um agente de ativação, tal como o gás carbônico, ar ou vapor. Já a ativação por processo químico, ocorre com a saturação do precursor com agentes desidratantes, tais como os hidróxidos de metais alcalinos (NaOH e KOH) ou com os ácidos fosfórico, sulfúrico e nítrico, além da possibilidade da utilização de alguns sais, cloreto de zinco, carbonato de potássio e carbonato de sódio, que possam funcionar em reações ácido-base^[35].

Sabe-se que dependendo do tipo do precursor e do processo de ativação empregados, as características porosas, tais como tamanho médio dos poros, volume microporoso específico, área superficial e densidade do material, sofrem variações. Além disso, vários esforços vêm sendo aplicados na possibilidade de alteração do tamanho dos poros, quer seja alargando-os ou reduzindo-os, com propósitos de se obter uma desejada textura porosa sob medida. Porém, com tudo isso, a nanoestrutura do carvão ativado ainda tem muito o que se investigar, principalmente em termos da morfologia de seus poros e da estrutura de suas paredes porosas^[34].

Além dos processos de obtenção de carvão, por pirólises, ainda em escala laboratorial, a partir da técnica *nanocasting*, consegue-se obter materiais carbonáceos meso e microporosos, partindo-se de materiais inorgânicos, tais como, sílica mesoporosa e MOFs^[37]. A não muito tempo Xu *et al.* prepararam materiais porosos de carbono com base na carbonização direta da MOF-5, constituindo mais uma alternativa de obtenção de material carbonáceos e compósitos^[38].

Os carvões ativados podem ser produzidos a partir de uma série de materiais lignocelulósicos, como: carvão, madeira, cascas, caroços, açúcares, etc. Apresenta uma estrutura complexa com diferentes tamanhos de poros, uma variedade de grupos funcionais na superfície, impurezas e irregularidades^[39].

Vários heteroátomos (principalmente a base de oxigênio e nitrogênio) são encontrados na matriz de carbono, esses átomos, principalmente o oxigênio, tanto são detectados sozinhos como presentes na forma de carbonilas, carboxilas, fenóis, hidroxila, enóis, etc, de modo que suas propriedades adsorptivas são determinadas não somente por sua área superficial total, mas também, por sua estrutura interna porosa associada à presença de grupos funcionais na superfície do material^[39]. O CA pode ser modificado através de tratamento térmico, oxidação e impregnação com vários compostos orgânicos e inorgânicos^[40].

As superfícies de materiais carbonáceos são compostas não apenas de átomos de carbono, mas também pelos átomos mencionados anteriormente, e em alguns casos o enxofre, como também já foram encontrados átomos de fósforo e cloro. Estes grupos de superfícies influenciam tanto nas suas características, as quais podem ser modificadas através de tratamento térmico, oxidação e saturação com compostos orgânicos e inorgânicos, quanto na reatividade deste sólido. Considera-se que os orbitais π dos heteroátomos possam se sobrepor com os orbitais do carbono, formando novos orbitais moleculares, ligantes e não ligantes, que estendem-se ao longo de cada camada do grafeno, desta forma, a contribuição do heteroátomo na formação destes orbitais, favorecem ao aparecimento de cargas negativas no sistema, ficando as cargas positivas deslocalizadas sobre o mesmo^[35].

Deste modo, o grafite, devido à sua estrutura relativamente simples tem sido bem utilizado como um material modelo em termos adsorptivos para diferentes moléculas^[41], tendo seus parâmetros de sorção governados pelo tamanho, distribuição e volumes de poros com o(s) grupo(s) funcional(is) presente(s) na área superficial, possuindo esta, total influência, em termos de características, do método de preparação utilizado para o carvão^[35].

O carvão ativado, além de ser hidrofóbico possui uma microporosidade variável e é um adsorvente afonérico, podendo adsorver de modo significativo um adsorbato que esteja em solução aquosa, ignorando a presença das moléculas de água do

meio, desde que sua superfície esteja relativamente livre de grupos oxigenados. No entanto, a questão central para a adsorção de íons de um meio aquoso é o entendimento dos mecanismos pelos quais as espécies iônicas se ligam à superfície do carbono. É concordante que processos de sorção com o carvão ativo seja controlada basicamente por interações físicas e químicas, de modo que tanto os microporos quanto as propriedades ácido-base da superfície tenham papel essencial no mecanismo do processo^[41].

Pode-se considerar três possibilidades de mecanismos pelos quais os íons, sejam eles metálicos ou não, conseguem ser removidos a partir de uma solução aquosa pelo carbono, sejam elas^[35,41]:

- I) Por processo eletrostático, troca iônica, quando as interações adsorvato-adsorvente são totalmente dependentes da existência de grupos funcionais nas superfícies do carbono;
- II) Pelo estreitamento dos microporos, aumentando a potencialidade adsorptiva, de modo que, a interação pode ser suficientemente forte para adsorver e reter íons;
- III) Pela natureza anfotérica da superfície do carbono, interagindo tanto com ácidos quanto com bases de diversos graus.

Não resta menor dúvidas que a funcionalidade, principalmente pela presença do oxigênio, na superfície do carbono é definitivamente importante na remoção de espécies iônicas.

O aspecto anfotérico do carbono em relação a sua capacidade adsorptiva, quanto ao grau de dureza dos grupos ácidos e básicos envolvidos no processo como adsorbato é bastante relevante. É trazido pela literatura que ácidos “duros” (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Be^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Co^{3+} , Ce^{4+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Cl^{3+} , Cl^{7+} , I^{5+} , I^{7+} , etc) seriam adsorvidos pelos átomos de “ponta” dos grupos funcionais de superfície. Já os ácidos “moles” (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , I_2 , etc) são adsorvidos sobre as camadas de grafeno, as quais a extensão da adsorção é uma consequência da área superficial^[35].

De forma geral, a compreensão do fenômeno adsorptivo de íons metálicos em solução aquosa, não é trivial, e alguns fatores podem controlar as extensões desse processo, como por exemplo, levar em consideração o tipo de íon metálico disponível na solução (seu caráter e dimensão), conhecer e determinar a concentração do soluto e a derivada isotérmica, o pH e a temperatura do meio, as origens do carvão ativo, bem como sua área superficial e porosidade, levando em consideração a composição química dessa superfície, observando eventuais heteroátomos que possam estar ligados dentro do grafeno ou em seu plano^[41,42].

É concordante, na literatura sobre o assunto, que a sorção de compostos orgânicos em carvão ativo é controlada basicamente por interações físicas e químicas, em que tanto os microporos quanto as propriedades ácido-base da superfície tem papel essencial no mecanismo do processo^[40].

Em comparação com outros materiais porosos, os carvões talvez tenham uma empregabilidade mais atrativa como um material adsorvente, pelas suas características, tais como a sua excelente seletividade para moléculas planares, sua elevada hidrofobicidade, extensa área superficial, típica na adsorção de moléculas com peso molecular entre 45 e 130 Da^[33], e a grande resistência ao calor e à corrosão, sem falar na possibilidade do controle de seus mesoporos, destinados para adsorção de moléculas volumosas, como polímeros, corantes, vitaminas, bactérias, dentre outras^[34].

Carbonos porosos ou simplesmente carvão ativado são adsorventes empregados tanto em usos industriais quanto domésticos, pela sua versatilidade. Seu uso no tratamento de águas contaminadas por corantes, já é utilizado há séculos, enquanto novas possibilidades de aplicação, tais como armazenamento de gás natural para o setor automotivo, armazenamento de gás hidrogênio para células de combustíveis e armazenamento de CO₂ para sistemas de refrigeração, ainda precisam ser melhor otimizados.

Para tanto, faz-se necessário investigar-se ainda mais outros desenvolvimentos tecnológicos para esse adsorvente, que garantam carvões ativados “adaptados”, no que diz respeito ao tamanho médio dos poros, suas distribuições e informações sobre o volume microporoso específico^[34], de modo que, a preocupação com as dimensões de seus poros é de grande importância, tendo em vista suas

possibilidades em adsorver substâncias em fase líquida e gasosa, além de sua alta capacidade adsorviva, quando o mesmo possui uma elevada percentagem de mesoporos, fato este que vem chamando muita atenção^[43].

Materiais de carbono nanoestruturados têm atraído muita atenção por causa de seus usos extensivos, como por exemplo, empregados como suportes de catalisadores, em capacitores elétricos de dupla camada (EDLCs), célula de combustível, dentre outros^[37]. Uma variedade de métodos têm sido empregados na preparação de materiais microtexturais de carbono, ou seja, carbonos altamente porosos, tendo como exemplo, separação a laser, arco elétrico, decomposição de vapor químico (CVD), a modelagem nanométrica (*nanocasting*), já comentada acima, além dos convencionais métodos de ativação química ou física^[44], toda essa incessante busca de obtenção desse material, tem por base essas amplas potencialidades de aplicações.

3.3.2 Polímeros de Coordenação

Um Polímero de Coordenação contém íons metálicos ligados (coordenados) a estruturas orgânicas, mais comumente chamadas de ligantes estruturais, constituindo uma rede polimérica. Este sistema deve ser definido pelas ligações de coordenação^[45] metal-ligante, a qual repete-se uni ou bidimensionalmente ao longo dos eixos cristalográficos desta rede, como também pela conectividade entre os centros metálicos ao longo dos eixos cristalinos, podendo ocorrer através de toda a estrutura do ligante orgânico ou simplesmente centradas nos átomos doadores de elétrons^[4648].

O termo Polímero de Coordenação, embora não seja recente é o mais bem difundido, mais utilizado do que, por exemplo, as designações sólidos híbridos porosos, compostos híbridos orgânico-inorgânicos e redes híbridas de coordenação^[49].

O avanço desta Química de Coordenação vem proporcionando várias arquiteturas a partir de uma variedade de “blocos” de construção moleculares pelas

diferentes possibilidades de interações entre eles. O direcionamento do crescimento desses blocos de construção pode ser considerado a chave para o sucesso, no que se refere aos aspectos arquitetônicos do material sólido ao qual se pretende desenvolver e aplicar ^[50].

A seguir, Figura 3.5, ilustra-se algumas possibilidades, em 1D e 2D, formada pela conexão de ligantes orgânicos e centros metálicos. Já se sabe que as características do material obtido é função da estratégia de síntese empregada que tem como critério de partida a robustez de algumas subunidades de coordenação utilizada, repercutindo no motivo supramolecular como um todo. Um átomo ou um complexo molecular que forma duas ligações compreende uma unidade estrutural de um composto unidimensional. Consequentemente subunidades moleculares com duas ligações livres, representadas por dois pontos conectados, vão combinar para formar cadeias moleculares unidimensionais ^[51].

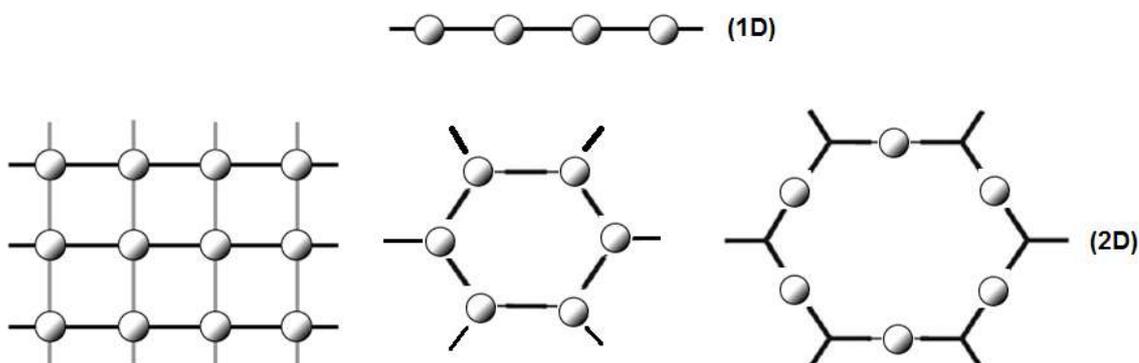


Figura 3.5: Design de estruturas em 1D e 2D resultantes da conexão entre ligantes orgânicos e íons metálicos (adaptado da referência [51] e [52]).

A área de estudos dos Polímeros de Coordenação constituem um campo interdisciplinar, com origens na Química Inorgânica e na Química de Coordenação (Química Supramolecular), a qual tem se expandido rapidamente, agora também sendo interesse da Indústria Química e das Ciências Médicas^[45,50,51]. Esses interessantes sólidos porosos, PC, constituem uma importante classe para a Química, pelas suas extensas versatilidades e possibilidades em comparação com os sólidos porosos “clássicos”^[51], carvão ativado por exemplo. Um dos grandes

desafios em relação a esses polímeros está na necessidade de funcionalizar os poros dessas estruturas, afim de se potencializar ainda mais suas propriedades^[50].

Polímeros de Coordenação constitui uma importante área de materiais porosos (escala nanométrica), encabeçando uma nova categoria na classificação convencional desses sistemas, de modo que até a década de 1990 existiam essencialmente apenas os materiais inorgânicos e os à base de carbono. Essa terceira categoria apresenta uma ampla vantagem especialmente por serem regulares, terem alta porosidade, superiores a do carvão ativo e das zeólitas, e serem altamente arquitetáveis^[50]. A Figura 3.6 ilustra as três matrizes principais de materiais porosos.

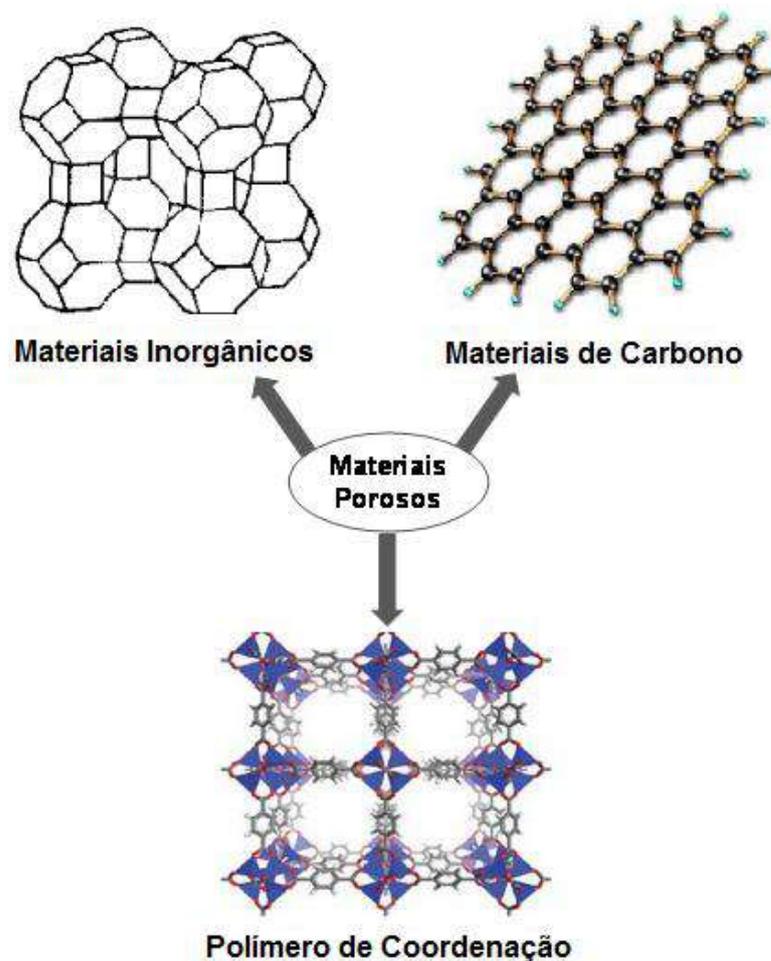


Figura 3.6: Classes dos principais Materiais Porosos (adaptado da referência [50])

Importante comentar que chamou-se de principais matrizes porosas, na Figura supracitada, pelo fato de que a partir destas, outras novas classes podem ser originadas, como por exemplo os compósitos, as ZIFs e as estruturas em 3D, abordadas no tópico seguinte.

Com o crescimento dessa área, o Grupo do Professor Yaghi obteve polímeros microporosos com potencialidades de serem funcionalizados^[50], bem como polímero de coordenação poroso com capacidade de troca aniônica, assemelhando-se com a capacidade natural de algumas zeólitas^[53], testando tais estruturas em adsorção de moléculas hóspedes^[50,54], tendo em 1997 relatos de adsorção gasosa à temperatura ambiente^[55], assim como encontram-se estudos, como o de Fujita *et al.*, que testou propriedades catalíticas com essas estruturas em 2D^[50].

Na síntese dos Polímeros de Coordenação, além dos componentes centrais de partida, metal e ligante(s) orgânico(s), existem alguns auxiliares, tais como ligantes de bloqueio, contraânions, moléculas hóspedes ou até mesmo moléculas que podem funcionar como “*template*” para a estrutura polimérica (*template molecules*). Importante mencionar que a escolha do metal e do(s) ligante(s) empregados na síntese, devem está pautadas nas suas capacidades de coordenação^[50], ou seja, como eles conseguirão disponibilizar no espaço esses componentes químicos, apontando para uma ou outra geometria e conseqüentemente para as propriedades correspondentes.

As geometrias mais conhecidas para esses Polímeros são: Linear, em forma de “T” ou “Y”, tetraédrica, quadrado planar, pirâmide quadrada, bipiramidal-trigonal, octaédrica, trigonal-prismática, bipiramidal-pentagonal, bem como suas formas distorcidas, todas essas possibilidades são decorrentes do estado oxidativo do metal empregado na síntese^[50].

Metais de transição são, por bastante, empregados nas sínteses desses polímeros pelo fato de serem conectores versáteis^[50], ou seja, permitem uma série de possibilidades coordenativas, decorrentes das mais variadas disposições espaciais que podem ser favorecidas pelas condições de sínteses e precursores utilizados. O crescente emprego de metais lantanídeos nessas sínteses deve-se também às várias formas estruturais obtidas desses sistemas, como também a uma série de outras propriedades relacionadas com a luminescência e a topologia de

rede, já sendo bastante estudado para aplicações adsorptivas, em catálises heterogêneas, sensores, marcadores químicos e biológicos^[56,57].

3.3.3 Metal-Organic Framework- MOF

Um cenário relativamente novo da Química Inorgânica com ênfase na Química Supramolecular permite uma atuação determinante nas Ciências de Materiais, Ciências Médicas e nas Engenharias. Tal panorama é justificado pela introdução da classe de materiais com propriedades e características peculiares, e vasta potencialidade de aplicações. Os Polímeros de Coordenação, mencionados no tópico 3.3.2 desta Tese, e agora os *Metal-Organic Frameworks*, mais conhecidos pelo acrônimo “MOF” intitulam esta área científica crescente e interdisciplinar.

Importante se faz mencionar que esta linha de pesquisa, respaldada na Química Supramolecular, começou a ser desenvolvida em 1996 e tem mostrado resultados muito interessantes e produtivos, podendo ser compreendida como a Química dos Arranjos Moleculares e das Ligações Intermoleculares, estando interessada nas entidades de grande complexidade que resultem de associações de duas ou mais espécies químicas unidas por forças intermoleculares^[58,59].

As forças intermoleculares são as que levam à formação de estruturas supramoleculares, podendo ocorrer por transferência ou compartilhamento de elétrons, bem como por atrações entre espécies químicas (átomos, moléculas ou íons), sendo denominadas, por exemplo, de interações iônicas, ligações de hidrogênio, interações doador-aceptor (ácido-base de Lewis), dentre outras. Complexos *host-guest* fundamentam-se necessariamente nessas forças, assim como o controle de estados de agregação estrutural, constituindo, desta forma, o que atualmente entende-se por *crystal engineering*, sucedendo-se por formações estruturais espontâneas (*self-assembly*)^[58,59].

Segundo Jean-Marie Lehn, a Química Supramolecular é uma generalização da Química de Coordenação, e se distingue por três níveis de organização estrutural, sendo a estrutura primária (a nível molecular), a estrutura secundária (associação

molecular), fundamentando-se nas interações intermoleculares como formadoras das entidades supramoleculares, e a estrutura terciária, a qual resulta do empacotamento cristalino das entidades supramoleculares.

Dentro do contexto da supramolecularidade ou, mais especificamente, dos compostos de coordenação, as MOF devem ser destacadas por oferecerem grandes potencialidades, o que as tornam particularmente atraentes para as pesquisas de materiais porosos. Estas estruturas podem ser obtidas por diversos métodos de sínteses, são multifuncionais, possuem grande área superficial, são nanoporosas e muitas vezes possuem uma elevada resistência mecânica e térmica, além de possuírem uma significativa estabilidade química bem como uma curiosa regularidade e uniformidade no tamanho de seus poros^[60].

Com os trabalhos de Robson^[53,61] e Yaghi^[62,63], essa classe de material poroso, MOF, tem se desenvolvido muito, principalmente em virtude da versatilidade química apresentada por esses sistemas, suas propriedades físico-químicas (área superficial, morfologias de poros, variedades estruturais e composições)^[64-67] e aplicações, em comparação ao carvão ativado, por exemplo.

No final da década de 1990, Yaghi et al. obtiveram a MOF-5, a qual é constituída pelo ácido 1,4-benzenodicarboxílico (1,4-BDC) conectado a tetraedros de ZnO_4 , resultando numa rede cúbica 3D de elevada área superficial ($2.900 \text{ m}^2/\text{g}$)^[68]. A necessidade de buscar novos materiais com elevadas áreas superficiais, fez com que rapidamente a utilização do ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) fosse responsável pela síntese do CuBTC (HKUST-1), apresentando uma área de superfície de $2.100 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[69]. Outro sistema (CrBDC) surgente nesse contexto, com $1.500 \text{ m}^2/\text{g}$, mais conhecido por MIL-53, também foi desenvolvido. Os sistemas supracitados, representados na Figura 3.7, podem ser considerados como os mais difundidos da classe desses materiais, as MOFs^[70].

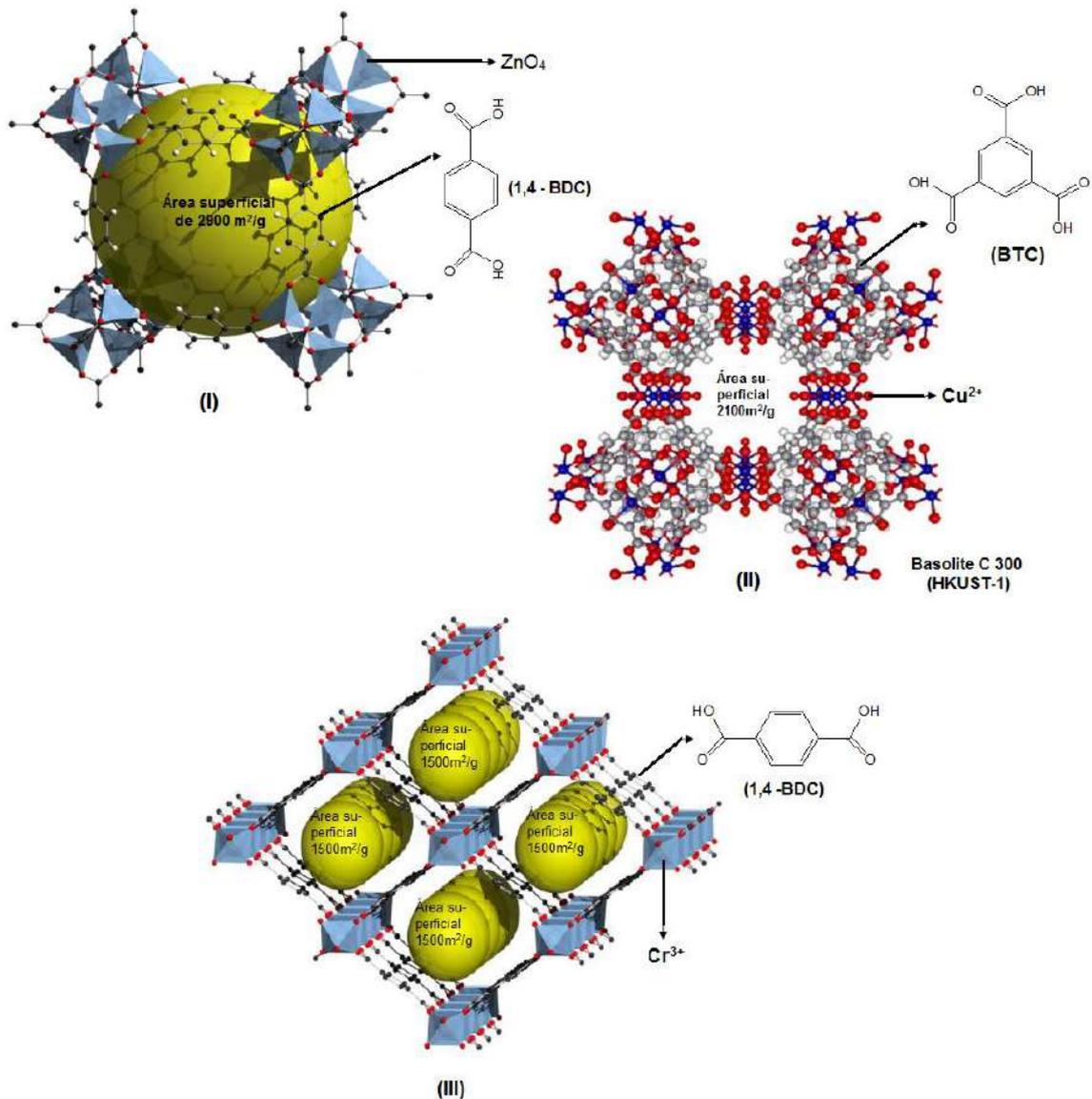


Figura 3.7: Redes de Coordenação (MOFs) mais difundidas na Literatura (Adaptado da referência 71)

Indispensável faz-se notar que a presença do grupo carboxila permite vários modos de coordenação, conforme observado na Figura 3.8, favorecendo a uma diversidade estrutural dessas redes de coordenação, como também as amplas possibilidades de funcionalização do anel aromático, propiciando até modificações estruturais nos sólidos já obtidos.

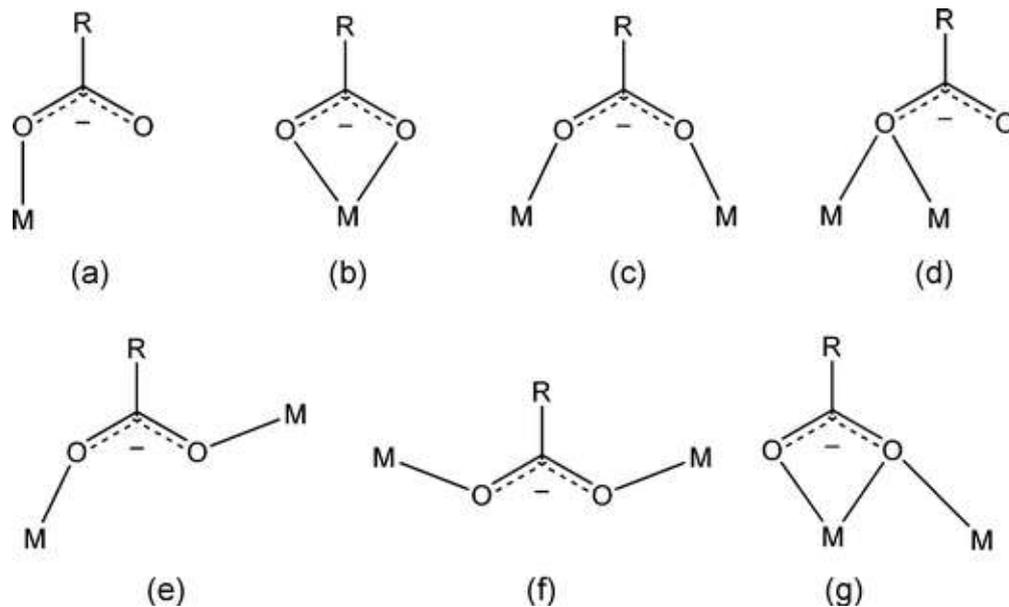


Figura 3.8: Alguns modos de coordenação do grupo carboxila. (a) monodentado, (b) quelato, (c) bidentado ponte (syn-syn), (d) ponte oxo, (e) bidentado ponte (syn-anti), (f) bidentado ponte (anti-anti), (e) oxo-quelato. (Referência 70 *apud* Referência 72).

Percebe-se que as subunidades orgânicas constitutivas da estrutura, ligantes químicos, oferecem várias possibilidades arquitetônicas no arranjo do sólido a ser sintetizado, visto que muitas funções orgânicas não apenas apresentam vários modos de ligação com os cátions metálicos, como também inserem as interações moleculares que respondem consideravelmente na formação composto^[71].

Para uma MOF ser obtida é preciso que existam interações sinérgicas entre os participantes do processo, ou seja, os modos de coordenação devem ser favoráveis ao(s) ligante(s) orgânico(s), associado as possíveis geometrias assumidas pelo íon metálico, nessa perspectiva, os parâmetros de síntese (pH, temperatura, concentração, tempo reacional, etc), irão contribuir, ou até mesmo definir no tipo de estrutura almejada. Os tipos de sínteses, como também suas condições de realização, atrelada a uma boa escolha dos materiais de partida, podem prover realmente a um resultado desejado^[70]. É lógico prever-se que a dimensionalidade da célula unitária numa MOF, pode variar em função das condições sintéticas, como também das interações intermoleculares que respondem pelo empacotamento cristalino resultante, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e

empacotamento envolvendo elétrons π , são imprescindíveis na compreensão da montagem do sistema metalorgânico^[71,73].

A distribuição espacial dos componentes de uma MOF, fundamentam-se em sequências contínuas “metal-ligante” nas três dimensões cristalográficas, quase sempre resultando nos mais diversos tipos de sólidos porosos, com seus respectivos poros em forma de cavidades, canais ou espaços interlamelares. São por essas características também, que sínteses visando esses sistemas vêm despertando relevantes interesses, essencialmente pela capacidade dessas estruturas conseguirem abrigar moléculas hospedeiras nesses espaços vazios^[73], conforme já ilustrado na Figura 3.7.

Conforme seja a forma de interação entre a molécula hóspede e a MOF, classificam-se esses hospedeiros em 1^a, 2^a e 3^a geração^[74]. A Figura 3.9, esquematiza os diferentes comportamentos adsorptivos e desorptivos dessas estruturas frente aos hóspedes. Em alguns casos, 1^a geração, o processo de desorção colapsa a MOF, enquanto que nas de 2^a geração a porosidade é permanente mesmo quando na saída, remoção, das moléculas hóspedes. Curioso se faz as da 3^a geração, por apresentarem flexibilidade à chegada e saída de moléculas hóspedes e porosidade permanente, neste caso, ocorre literalmente uma adaptação da MOF para com a molécula a ser adsorvida.

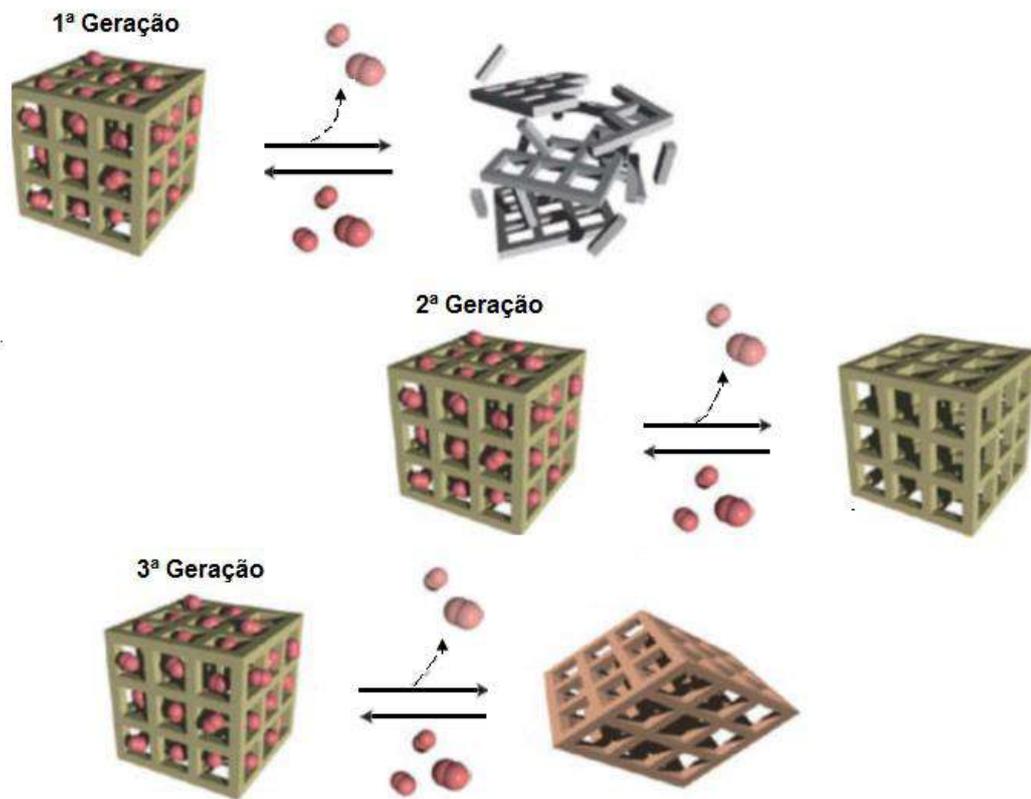


Figura 3.9: Gerações de MOFs, na relação hópede-hospedeiro^[74]

Esses sólidos porosos podem constituir saídas para aplicações laboratoriais e industriais importantíssimas como por exemplo, em processos adsortivos, na separação e armazenamento de gases combustíveis, em catálises, como marcadores químicos e biológicos, carreadores de fármacos, sensores químicos, nas sínteses de novas drogas quirais, dentre muitas outras aplicações^[60,64,65].

Devido a grande preocupação com o meio ambiente, questões relacionadas à poluição ambiental, aquecimento global e melhorias no aproveitamento energético, motivam cada vez mais pesquisas nessa seara, empregando-se as MOFs com fins adsortivos, principalmente para gases. Materiais perigosos, tais como, NO_x , SO_x , CO_x , H_2S , COVs, metais pesados, medicamentos, produtos de cuidados pessoais, corantes, dentre outros, são causas de preocupação em termos de suas remoções do ambiente, em razão do grau de toxicidade dos mesmos^[75].

Como consequência dessa preocupação ambiental, recentes estudos têm sido realizados sobre adsorção/separação de componentes gasosos e líquidos com

MOFs, tendo em vista que a sorção superficial é considerada uma técnica muito robusta, sendo normalmente de baixo custo, com uma ampla gama de aplicações, de fácil operação, oferecendo uma certa facilidade de regeneração do material adsorvente, e com o advento das MOFs, possibilidades de materiais com *design* específicos para o que pretende-se sorver, torna-se muito importante^[75].

Os primeiros trabalhos nessa perspectiva, concentraram-se na adsorção do combustível metano, por essa substância ser muito importante e ao mesmo tempo perigosa para o meio ambiente, contribuidora do efeito estufa. Contudo, boa parte dos artigos vêm trazendo muito mais sobre captura do dióxido de carbono, vilão do efeito estufa, e sobre o armazenamento do gás-combustível hidrogênio^[67 - 77].

É sabido que um bom desempenho de um material adsorvente está relacionado com a sua área superficial (quanto maior, melhor), tamanho e formato de seus poros e canais, boa estabilidade térmica^[78], e preferencialmente que apresente baixo custo. MOFs com ligantes orgânicos neutros não são muito interessantes para este tipo de aplicação, tendo em vista que, uma vez os poros ocupados permanentemente por contraíons, diminui a área disponível para a adsorção, sobretudo nos sítios metálicos. Por conseguinte, a possibilidade de se obter um material adsorvente adaptável, MOF-3ª geração, à molécula a ser sorvida, é bastante promissora nesse âmbito^[79].

As MOFs são versáteis, principalmente, do ponto de vista dos sítios de adsorção, e essa versatilidade pode ser melhor favorecida por reações pós-sintéticas, peculiar para esses sistemas de redes de coordenação. Compreende-se por pós-síntese, reações que proporcionem algum tipo de modificação estrutural de alguns dos participantes do processo, após a sua obtenção. Nos trabalhos de Chen e Wang, por exemplo, é abordado modificações em grupos funcionais de ligantes orgânicos ou até mesmo a possibilidade de introdução de grupos funcionais. A adição de grupos orgânicos ao longo da cadeia do ligante, pode contribuir positivamente no desempenho da adsorção, pelo fato dessa inserção disponibilizar sítios mais funcionalizados para um adsorbato ^[80,81].

Percebe-se desta forma, que as MOFs representam uma promissora e ampla categoria de materiais, com uma infinidade de aplicações e possibilidades arquitetônicas. Constata-se também tal relevância pelas buscas avançadas, na *ScienceDirect*, refinadas pelas palavras, MOF, *Metal-Organic Frameworks* e Novos Materiais Metalorgânicos (*New Metalorganic Materials*), encontrando-se 21.314, 81.280 e 18.486 artigos relacionados respectivamente^[82], todas essas buscas concernentes ao ano de 2017.

3.3.4 Terminologia de Polímeros de Coordenação e Metal-Organic Frameworks, pela recomendação da IUPAC

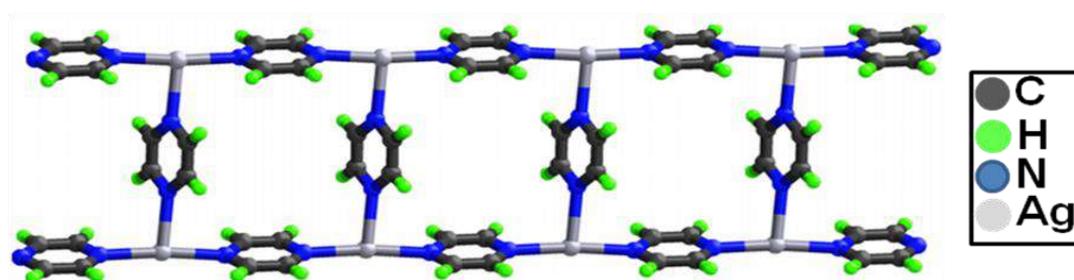
É notado que de certa forma ainda ocorrem eventuais confusões no entendimento da classificação dessas estruturas (Compostos de coordenação, Polímeros de Coordenação, Redes de Coordenação Metal-Organic Frameworks e seus derivados) principalmente no que se refere as suas terminologias, por parte dos próprios grupos de pesquisa envolvidos com obtenções, modificações e aplicações desses materiais^[83,84].

Algumas interpretações para estas classes de compostos, quando não claramente explicitadas e bem caracterizadas experimentalmente, podem receber nomenclaturas e abreviaturas não muito consistentes com o real sistema em questão, estes equívocos são agravados pelo rápido desenvolvimento deste grupo de substâncias o qual gerou um novo vocabulário. Para isto o Grupo de Pesquisa de Redes de Coordenação da IUPAC recomenda alguns critérios classificatórios para tais sistemas^[83].

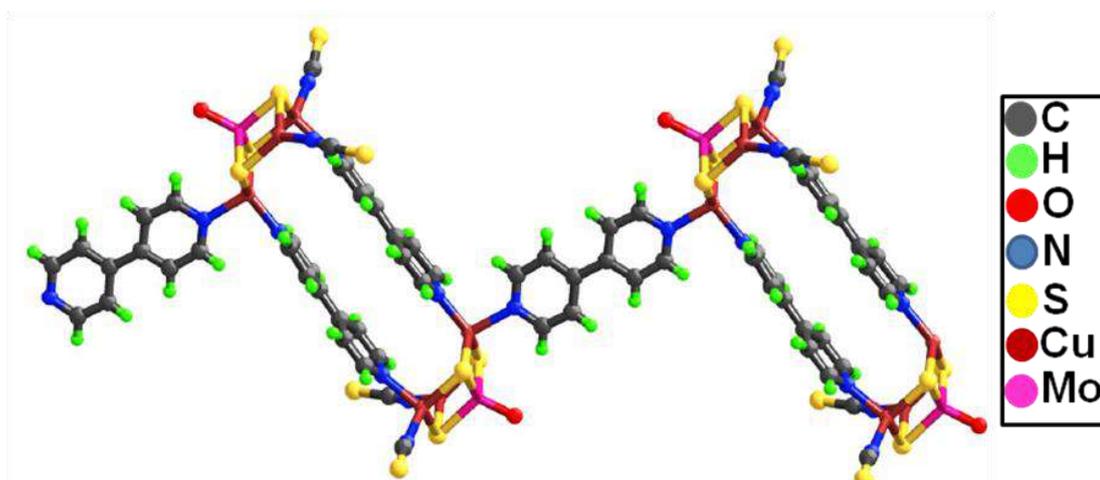
É bem verdade que inicialmente a classe “Polímero de Coordenação” foi primeiramente apontada para essas redes híbridas. Importante se faz comentar, que pelas recomendações da IUPAC-2013, dependendo do grau de extensão do Polímero de Coordenação, nos casos que se empreguem íons carboxilatos, na forma de um seu sal, as três dimensionalidades (1D, 2D ou 3D) podem ser aceitas no entendimento da sua classificação. Percebe-se que a visão de sistemas

poliméricos deste Órgão Regulador, IUPAC, é bem mais abrangente que a concepção utilizada entre os Químicos e Engenheiros^[83,84].

Pode-se compreender que um composto de coordenação tem seu metal e seu ligante associado numa única dimensão, porém quando os mesmos estão dispostos através de ligações cruzadas (*cross-links*), na forma de uma sequência anelar (*loops*), ou em aspiral (*spiro connections*), conforme observa-se na Figura 3.10, pode-se resultar em conformações 2D ou 3D, sendo agora classificados como uma Rede de Coordenação, não deixando, preferencialmente, de ser denominados por Polímeros de Coordenação. Deve-se, portanto, ressaltar o fato de que a IUPAC reconhece esses dois termos, não como sinônimos, mas na condição das Redes de Coordenação constituir um subgrupo dos Polímeros de Coordenação.



(a)



(b)

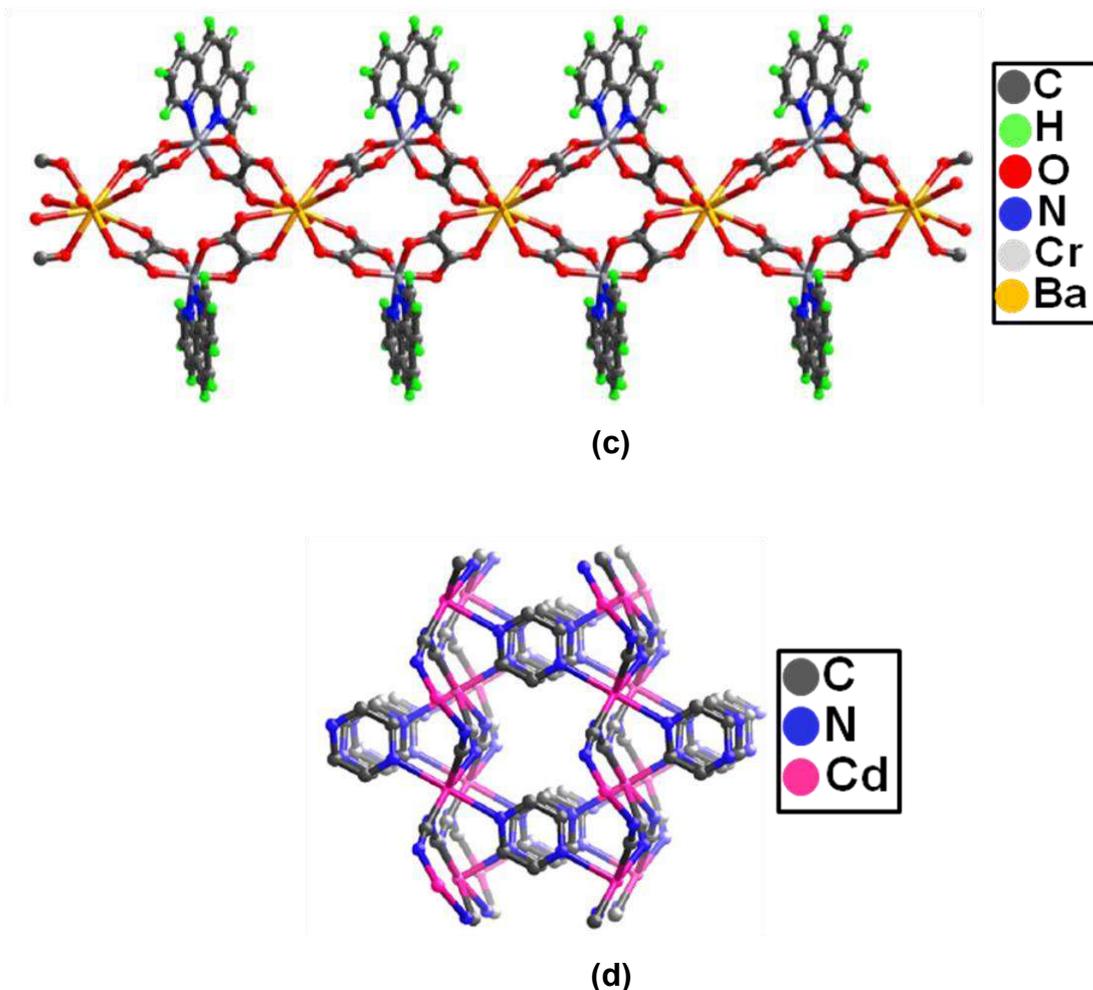


Figura 3.10: (a) Rede de Coordenação *cross-links*, (b) Rede de Coordenação *loops*, (c) Rede de Coordenação *spiro connections* e (d) Rede de Coordenação – 3D, a qual também é um Polímero de Coordenação. (Adaptado das referências 85-87).

Pelo fato destes sólidos híbridos poderem apresentar dimensionalidades, 1D, 2D e 3D^[88], a *Pure Appl. Chem* vem propondo classificações em cima destes arranjos. De modo que, tudo se inicia pelos compostos de coordenação os quais podem originar os Polímeros de Coordenação, tendo dimensões 1D, 2D e até mesmo 3D, porém as MOFs e seus derivados usualmente são classificadas como Redes de Coordenação Sólidas 3D, não necessariamente cristalina, com propriedades porosas^[83,89].

Do mesmo modo que o termo MOFs é bem disseminado, auto-definido pelas palavras; Metal, Orgânico e Rede estrutural, bastante empregado pelos grupos de pesquisas, outros acrônimos são bem utilizados como, por exemplo, para MOF

Isoreticulares (IRMOF), para MOF Microporosas (MMOF), para MOF Aniônicas (Anionic-MOF), dentre outros. Todas essas abreviaturas vêm sendo empregadas no intuito de identificar algumas especificidades das séries que estejam relacionadas com as MOFs de um modo geral. Percebe-se que esses acrônimos fundamentam-se nos antigos hábitos utilizados na classificação das Zeólitas, utilizando-se três letras, as quais indicam a origem da classe do sólido, seguidas por números [84]. Percebe-se como esses acrônimos vêm ganhando cada vez mais importância e espaço, inclusive fora do público da Química Inorgânica, embora existam um pequeno número de pesquisadores que desaprovam esse termo, achando-o supérfluo e redundante[89].

Na Figura 3.11, observa-se uma estrutura a qual inicialmente não tenha sido considerada como uma MOF e sim como um Polímero de Coordenação-2D, um exemplo do Grupo de Kitagawa, já sendo aceito tal sistema, também como uma MOF[90].

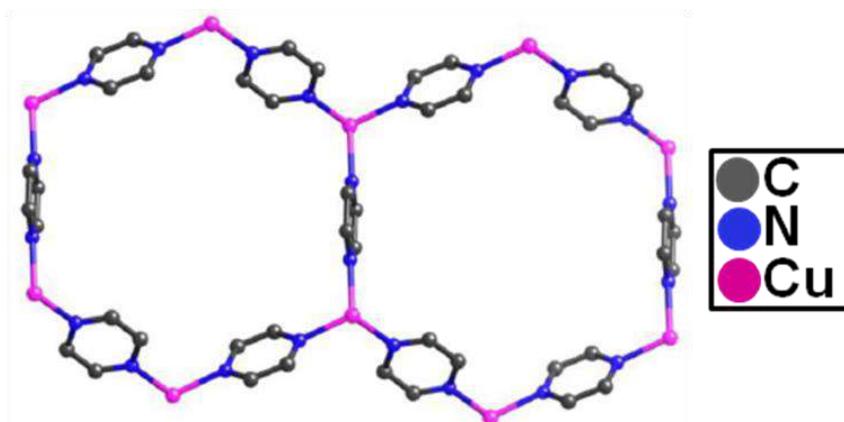


Figura 3.11: Rede de Coordenação que pode ser denominada como um Polímero de Coordenação 2D ou como um *Metal-Organic Framework* (adaptado da referência 90).

Percebe-se desta forma que a IUPAC não se mostra rigorosa quanto aos termos empregados para um sistema de coordenação, este Órgão apenas desencoraja a expressão “Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico”, tendo em vista não parecer acrescentar precisamente qualquer valor, ou seja, permite uma vaga compreensão estrutural, embora por vezes fosse utilizado para designar as MOFs.

A recomendação pelos termos Polímero de Coordenação e Metal-Organic Framework, realmente são mais endossadas pela IUPAC, por constituir uma especificação mais precisa e necessária, embora tais termos não sejam mutuamente excludentes, mas usados para enfatizar diferentes aspectos de seus materiais^[83].

Compreende-se que uma estrutura polimérica híbrida satisfaça muito bem ao entendimento do contexto das MOFs, ainda sim, sendo bastante corriqueiro utilizar-se algumas siglas e/ou apelidos para denominar esses sistemas, tais como^[83] $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1)^[91], metalorgânico com crômio (III) coordenado em ponte com o ligante tereftalato (MIL-101)^[92], complexo poliédrico de cobre (NOTT-140)^[93], códigos respaldados no local de origem seguido de um número^[83].

O Grupo de Pesquisa do BSTR respalda-se no critério utilizado para empregar um termo, em função da dimensionalidade (1D, 2D ou 3D), cristalinidade e porosidade, fazendo menção, com mais frequência, às MOFs, quando realmente a estrutura é sólida, 3D e porosa.

3.4 Sistemas Macrocíclicos – Curcubiturilas

Os éteres coroa, foram os primeiros a serem utilizados como ligantes macrocíclicos no desenvolvimento da Química Supramolecular^[94,95]. Estes tipos de ligantes são tipicamente de cadeias orgânicas fechadas, podendo conter um ou mais anéis dentro de uma mesma estrutura. Heteroátomos doadores de elétrons, como por exemplo, o oxigênio e o nitrogênio, que são os mais comuns, estão sempre integrando esses ciclos^[96]. Esses ligantes têm demonstrado boa seletividade e/ou especificidade com diversas espécies químicas, tais como cátions metálicos, de modo que essa interação pode alterar sensivelmente as suas propriedades físicas e químicas^[96]. Essa classe de ligantes permitiu uma série de aplicações, tais como, remoção e separação seletiva de íons^[97], catalisadores^[98], dispositivos conversores de luz^[99], sistemas hópede-hospedeiro^[100], dentre outros. A Figura 3.12 ilustra algumas estruturas de macrocíclicos.

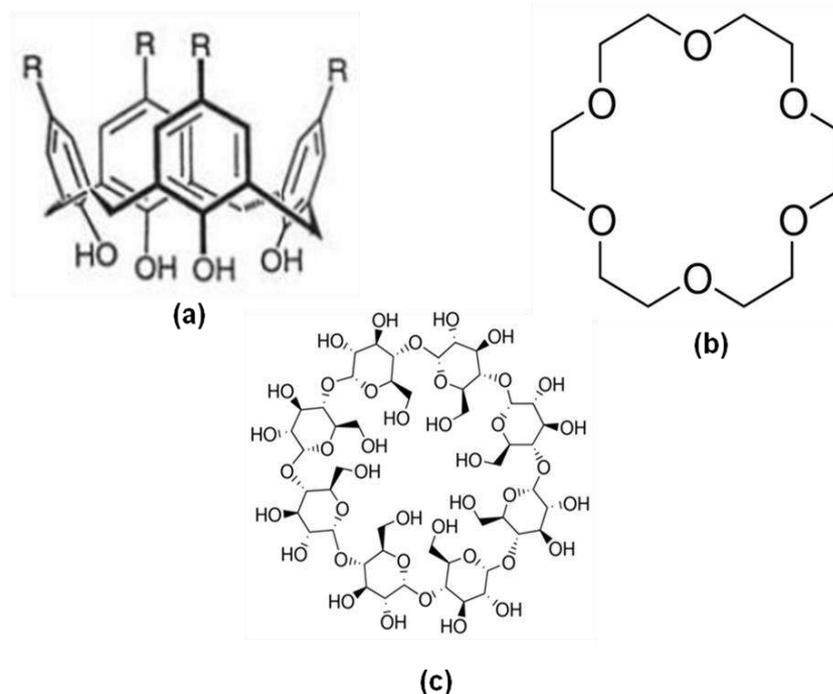


Figura 3.12: Estruturas macrocíclicas. (a) Calixareno, (b) éter coroa e (c) ciclodextrina, principais macrocíclicos relatados na literatura.

Oligômeros fenólicos cíclicos, com 4 a 14 unidades aromáticas ligadas, constituem a estrutura macrocíclica dos calixarenos, sendo os mais estudados o calix[4]arenos, pelas suas características de semi-rigidez da sua cavidade, a qual permite uma razoável modulação para atuarem como molécula receptoras^[101,102]. A denominação por calixareno vem da palavra “calix”, pela semelhança desse tipo de molécula com um vaso. Típicos dessas estruturas macrocíclicas, os calixarenos, possuem cavidades hidrofóbicas que podem alojar moléculas menores ou íons, estando incluídas na classe de moléculas “*host-guest*” (hóspede-hospedeiro). Por suas estruturas e características, juntamente com os éteres coroas e as ciclodextrinas, essas estruturas podem funcionar como receptores muito promissores no estudo da Química Supramolecular^[103,-105], com possibilidades de serem utilizados em sensores moleculares e catálise, por exemplo^[105,106].

Em 1967, Charles Pedersen descobriu os éteres coroa, compostos cíclicos formados por um anel e vários grupamentos éter, com 12 ou mais átomos em sua cadeia fechada, tendo como os mais comuns, os oligômeros do óxido de etileno, com o etilenoxi (-CH₂CH₂O-) funcionando como o monômero da estrutura, mais conhecidas por macrociclos. Essas moléculas chamaram muita atenção por

conseguir dissolver compostos inorgânicos iônicos em solventes apolares, tal importância foi tão significativa que Pedersen recebeu premiações nesse segmento, em 1987, pela notável contribuição na área da Química Supramolecular. Novas investigações se sucederam, permitindo aplicar essas estruturas em um novo tipo de catálise, chamada de Catálise de Transferência de Fase, a qual esses macrociclos conseguem acelerar reações de sais inorgânicos em compostos orgânicos, pela forte interação dos éteres coroa com cátions, deixando o ânion livre para reagir^[107,108].

Os tetrâmeros ($n = 4$), pentâmeros ($n = 5$) e o hexâmeros ($n = 6$), são os éteres coroa mais importantes dessa série. Essas estruturas ligam-se fortemente a certos cátions com formação de complexos, essencialmente pelo fato dos oxigênios estarem situados equidistantemente um do outro, facilitando a coordenação com o íon metálico no centro do anel, tendo sua parte externa ao ciclo a predominância de um caráter hidrofóbico^[109].

Em 1903, Frans Schardinger classificou as ciclodextrinas, como resultantes da degradação do amido pela ação da Enzima *Amilase Ciclodextrina Glicosil Transferase*, produzida pelo Microorganismo *Bacillus Macerans*, o qual rompe um segmento da hélice da cadeia do amido e uni as duas porções terminais do restante da molécula em uma única estrutura cíclica, tendo suas estruturas estabelecidas apenas em 1942. As ciclodextrinas são um tipo de carboidratos complexos, constituídas por unidades de glicose, alfa-D-glicopiranoose, com estruturas semelhantes a um tronco de cone. Com a modificação enzimática é possível obter a ciclização de seis, sete ou oito partes de glicose, dando origem a alfa, beta e gama ciclodextrinas. As hidroxilas primárias dessas moléculas concentram-se na parte mais estreita do tronco, ao passo que as hidroxilas secundárias encontram-se na parte mais larga, conforme ilustrado na Figura 3.13. As hidroxilas das extremidades tornam essas moléculas solúveis em água, pela possibilidade de estabelecimento de formação de ligações de hidrogênio com o solvente. Por outro lado, o interior da cavidade é delimitado pelo alinhamento dos hidrogênios C(3)-H e C(5)-H e pelo oxigênio da ligação éter C(1)-O-C(4), o que lhes confere caráter hidrofóbico^[110].

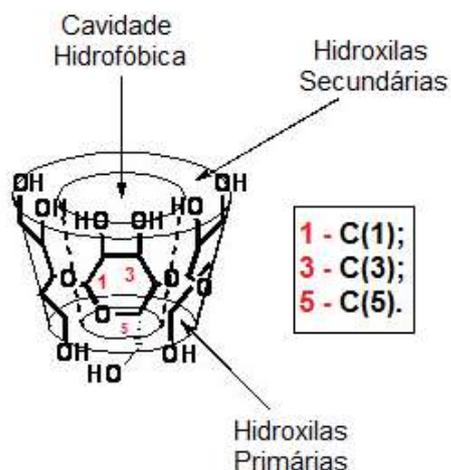


Figura 3.13: Representação esquemática da estrutura funcional da ciclodextrinas (Adaptado de Silva, C.F.)^[111]

Um aspecto relevante para essas estruturas macrocíclicas, são as hidroxilas, carbonilas, os heteroátomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre presentes em algumas dessas moléculas, capazes de interagirem facilmente, por meio de ligações de hidrogênio com outras espécies químicas, além de suas capacidades de protonação e desprotonação, as quais conseguem estabilizar os macrociclos em questão^[112], como pode-se observar na Figura supracitada.

Uma emergente classe de macrocíclicos são as curcubiturilas, caracterizadas estruturalmente pela primeira vez por *Freeman* em 1981^[113], muito embora sua síntese já tivesse sido reportada em 1905 por *Behrend*^[114]. A reação entre a glicolurila e o formaldeído mediada por ácido clorídrico, Figura 3.14, resultou em um produto cristalino incolor cuja estrutura de monocristal indica uma estrutura hexamétrica cíclica formada por unidades glicolurilas unidas por grupos metileno^[115].

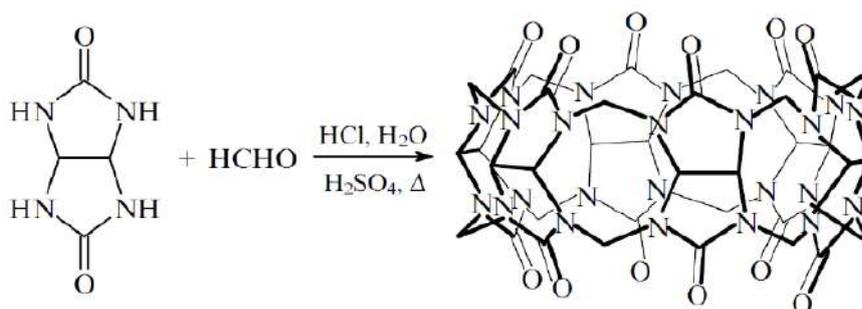


Figura 3.14: Esquema de reação da síntese clássica das curcubiturilas.

O nome empregado deriva das “cucurbitáceas”, espécie de abóbora, devido à similaridade com a sua estrutura^[114-116] e a abreviação usada é CB[n] (n = número de unidades contidas no anel), utilizada para designar de forma genérica uma estrutura desse tipo. A Figura 3.15 mostra a estrutura de algumas CB[n] encontradas na literatura.

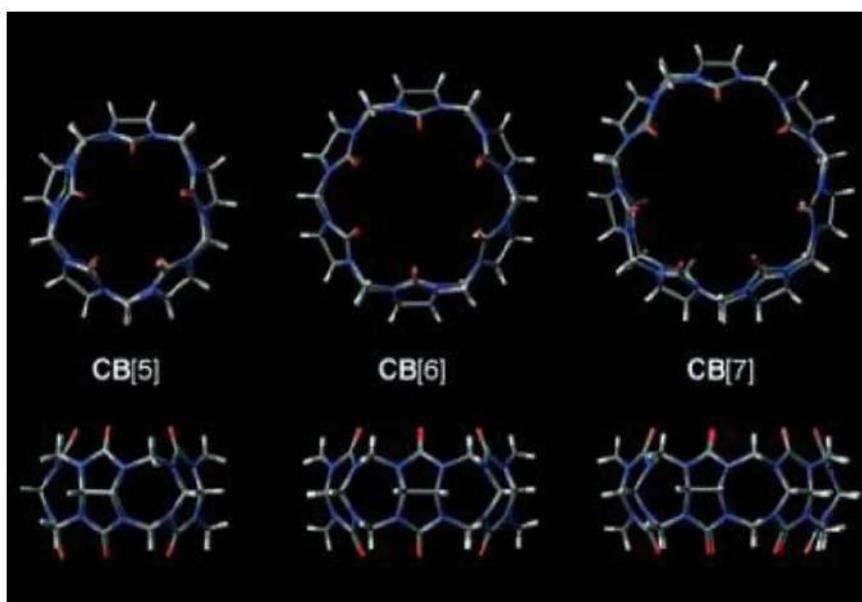


Figura 3.15: Estruturas das curcubiturilas (C = cinza; H = branco; O = vermelho; N = azul)^[116]

A primeira estrutura sintetizada por *Freeman* foi o CB[6], porém já foram sintetizados os análogos de 5 a 11 membros também^[114-116]. Genericamente, as curcubiturilas têm uma cavidade intrínseca e grupos carbonilas orientados para fora formando um ambiente hidrofílico externo e hidrofóbico no interior da estrutura semelhante às ciclodextrinas^[116]. A estrutura das CB[n] é altamente simétrica sendo seu grupo pontual de simetria D_{6h} ^[115].

Os métodos de síntese de CB[n] têm sido bastante estudados, permitindo o controle dos parâmetros de modo a obter estruturas com diferentes tamanhos de cavidade, aumentando ou diminuindo o número de unidades anelares. Os principais procedimentos experimentais foram desenvolvidos por *Day*^[117], *Kim*^[118], *Diederich*^[119] e *Isaacs*^[120] baseando-se na reação entre o glicolurila e uma solução aquosa de formaldeído ou paraformaldeído catalisada por ácido sulfúrico ou ácido

clorídrico, sob aquecimento. As reações normalmente produzem uma mistura de oligômeros que são separados normalmente em virtude de suas diferentes solubilidades em água e metanol^[115-119], sendo os oligômeros ímpares mais solúveis em água^[120].

A Figura 3.16 ilustra as curcubiturilas com n de cinco a oito, levando em consideração aspectos referentes à suas geometrias e seus oxigênios carbonílicos. Em termos da geometria, observa-se que o tamanho variável dos macrociclos, em função do número de carbonilas, reflete na rigidez da estrutura e na sua simetria, e em termos dos oxigênios carbonilados, nota-se a facilidade dessas estruturas funcionarem como aceptores altamente direcionáveis no estabelecimento das ligações de hidrogênio.

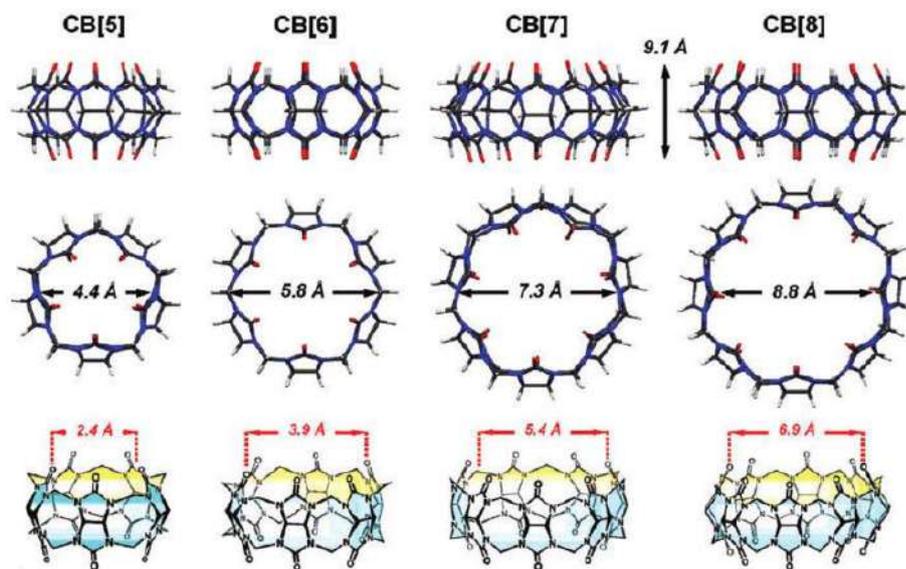


Figura 3.16: Esquema das estruturas moleculares das CB[5] a CB[8] (Adaptado de Bardelang, D. *et al.*^[121])

A Figura supracitada permite a noção dos diâmetros internos livres de Van der Waals dessas estruturas, mostrando as sessões mais largas e estreitas do macrociclo, assim como a Tabela 3.2 traz as principais propriedades físicas e estruturais das CB[n].

Tabela 3.2: Propriedades estruturais das cucurbiturilas mais estudadas ^[115,116,120]

	Abertura da cavidade (Å)	Diâmetro interno (Å)	Volume (Å ³)	Massa molar (g/mol)	Solubilidade em H ₂ O (mM)
CB[5]	2,4	4,4	82	830	20-30
CB[6]	3,9	5,8	164	996	0,018
CB[7]	5,4	7,3	279	1163	20-30
CB[8]	6,9	8,8	479	1329	< 0,01
CB[10]	10	11,5	870	1661	--

Embora a estrutura desses macrociclos tenha sido elucidada há apenas 30 anos, existe um crescente interesse devido ao vasto campo de estudo. Atualmente, existe um grande número artigos de revisões destacando as propriedades estruturais, mecanismos de reação, caracterizações e aplicações^[114-116,120,122-127]. Deste modo, a maior parte das pesquisas de todos os macrociclos abordados aqui, têm como ponto de destaque a Química “hospede-hospedeiro”^[127].

3.5 Novas perspectivas de materiais porosos

3.5.1 Compósitos

Várias pesquisas têm focado no desenvolvimento de novos materiais, como por exemplo, os compósitos^[128;129]. Esses materiais possuem propriedades bem peculiares, cossante às propriedades orgânicas e inorgânicas, e potenciais condições de aplicação. Melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e químicas, constituem um grande avanço para determinados fins, associado às várias possibilidades sintéticas, decorrentes de combinações de matrizes poliméricas

flexíveis ou não com partículas que podem está em escala nanométrica (1-500 nm)^[128].

A concepção de Materiais Híbridos, com precursores nanométricos, ganhou importância significativa no final do século XX, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área do conhecimento, hoje reconhecida como “Nanociência e Nanotecnologia”, correspondendo não tão somente a sínteses de novos materiais, mas muitas vezes à modificações das propriedades dos componentes utilizados como precursores dos compósitos. Investigações com MOFs e nas nanomorfologias do carbono, como por exemplo, os nanotubos, grafeno e nanofibras tem chamado muita atenção devido a uma vasta possibilidades de aplicações (sorção, catálise, carreadores de fármacos, armazenamento de gases, sensores e etc), assim motivando muitas pesquisas na melhoria das propriedades desses materiais^[129].

Os compósitos são geralmente formados por duas fases, a primeira é conhecida como matriz, a qual deve ser contínua e de maior fração volumétrica na mistura, envolvendo desta maneira à segunda fase, a qual é chamada de fase dispersa ou simplesmente carga. Com isso, classificam-se os compósitos tradicionalmente em três categorias principais, agrupados de acordo com a natureza da matriz. A primeira classe é a de compósitos de matriz metálica (CMM), a segunda classe é a de compósitos de matriz polimérica (CMP) e por fim, a terceira classe trata-se de compósitos de matriz cerâmica (CMC)^[130].

Essas fases apresentam diferentes propriedades químicas e físicas, as características de um material desse tipo são resultantes das propriedades individuais de seus constituintes. Os participantes de um compósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica, orgânica/orgânica^[131] ou ainda, os inéditos sistemas inorgânicos/metalorgânicos, discutidos neste trabalho, os quais, ora são constituídos pela matriz carbonácea (carvão ativo) e por redes de coordenações, ora por essa mesma matriz e por uma estrutura macrocíclica, mais à frente abordada.

Os compósitos também podem ser classificados de acordo com as características geométricas e espaciais das partículas que se encontram na fase dispersa, podendo esses dois fatores exercerem influências nas suas propriedades.

As propriedades das fases constituintes, suas quantidades relativas e a geometria da fase dispersa, a qual é influenciada pela forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas, podem responder pelas propriedades dos compósitos^[132].

Segundo a IUPAC define compósito, como sendo um material multicomponente (distintos domínios de fases) que compreenda diferentes regiões, evidentemente não gasosas, em que ao menos uma dessas seja contínua (matriz), tratando-se de uma classe de materiais multifásicos, nos quais as suas fases constituintes devam ser quimicamente diferentes e estejam separadas por uma interface distinta^[133]. Os compósitos, por sua vez, exibem as propriedades de ambas as fases que os constituem, de tal maneira que se pode obter uma melhor combinação de suas propriedades^[132].

A própria natureza se encarrega de produzir estes materiais híbridos, sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambientes, com processos envolvendo interações eletrostática, ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals^[134], existindo uma perfeita sinergia e arquitetura entre seus componentes. Alguns (nano)compósitos de ocorrência natural podem ser citados, como por exemplo, o nacre, ossos, dentes e conchas de alguns moluscos^[131].

As duas principais estratégias, no estabelecimento das interações químicas/físicas entre os componentes dos compósitos, podem ser consideradas a que se relaciona com a passivação orgânica da superfície das partículas inorgânicas e a que consiste na inserção prévia de um monômero hidrofílico na cadeia polimérica^[135, 136]. De modo que na perspectiva deste estudo torna-se mais evidente, pelas propriedades e características do carvão ativado, a incorporação por adsorção das redes de coordenação nos poros dessa matriz utilizada decorrentes de interações intermoleculares, como por exemplo, as forças de van der Waals.

(Nano)compósitos poliméricos são constituídos por (nano)partículas inorgânicas e por polímeros orgânicos, representando uma nova classe de material, com atividades melhoradas quando comparados a outros sistemas congêneres^[137]. Modificações na superfície das (nano)partículas inorgânicas tem despertado muito interesse nestas investigações, por produzirem excelentes integrações e uma melhoria na interface entre as (nano)partículas e as matrizes poliméricas^[138, 139].

A investigação de novas preparações de sistemas do tipo- nanocompósitos orgânico-inorgânico - vem sendo alcançada na maioria das vezes pela inoculação de partículas inorgânicas em estruturas poliméricas ou pela adição de nanopartículas modificadas em matrizes de polímeros, visando à obtenção de materiais com melhores propriedades^[140].

As estratégias de sínteses para os (nano)compósitos de matriz polimérica é uma área relativamente recente e uma das classificações que tem sido aceita baseia-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânica/orgânica. Segundo esta classificação distingue-se a Classe I para os híbridos que possuem ligações fracas entre os componentes (ligações de Vander Waals, pontes de hidrogênio ou interações eletrostáticas) e a Classe II para os que apresentam ligações fortes entre a fase inorgânica/orgânica (ligações covalentes ou iônicas). A fronteira entre essas duas classes é, no entanto tênue, ocorrendo materiais que apresentam características comuns às duas categorias^[131].

A preparação de (nano)compósitos de matriz polimérica pode ser abordada segundo três estratégias principais, sendo a primeira descrita por uma mistura simples dos componentes, a segunda pela síntese das nanopartículas *in situ*, e a terceira pela polimerização da matriz *in situ*^[131], conforme ilustrado de modo esquemático na Figura 3.17.

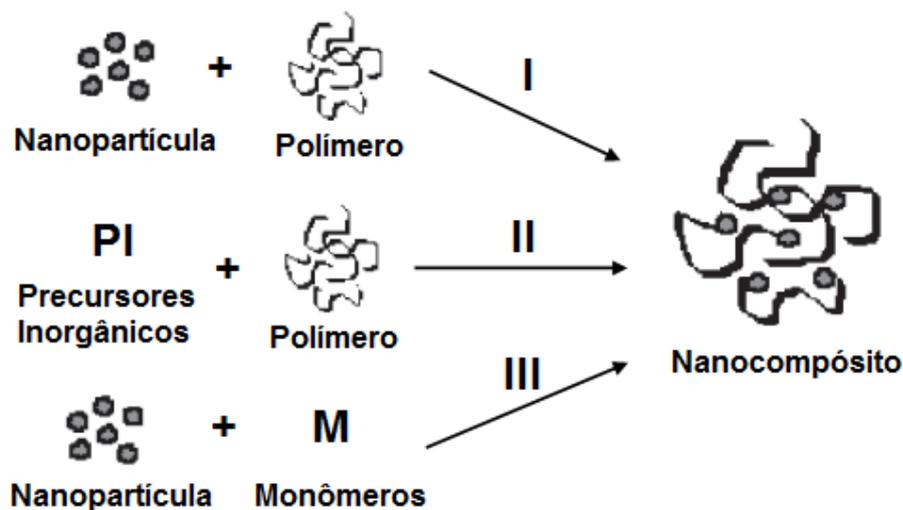


Figura 3.17: Possibilidades de sínteses de nanocompósitos. (Adaptado de A.C.C. Esteves *et al.* ^[131])

Por vezes é usado mais do que um método na preparação de um mesmo nano(compósito). A intercalação, por exemplo, consiste na inserção de um dos componentes na estrutura do outro e pode ser aplicada de diferentes formas. Na inserção do polímero em espaços vazios da estrutura do sólido inorgânicos, considera-se a mistura simples (Estratégia I), já se os monômeros forem intercalados e posteriormente polimerizados, considera-se a polimerização *in situ* (Estratégia III)^[141].

Para melhorar a capacidade adsortiva das MOFs ou dos (nano)compósitos, por exemplo, é necessário a otimização do tamanho e formatos dos poros, de modo que, várias abordagens em relação a construção, modificações e inclusão, ou até mesmo de melhoramento de sítios estruturais vêm sendo bastante discutidas. Para tanto, a possibilidade de aprimoramento das características porosas pode ser o preenchimento parcial dos poros (com moléculas hóspedes) do adsorvente, com um outro material, desde que este, não seja volátil e possua uma certa afinidade com o material de partida (hospedeiro)^[141].

No Artigo de revisão intitulado por *Metal-organic framework composites*, discute-se amplamente as tendências e o crescimento significativo no desenvolvimento dessa classe de materiais compósitos à base de MOFs, classificando cada sistema em função de suas composições, porosidades, funcionalidades específicas e morfologias, mostrando-se desta maneira, as inúmeras vantagens que essa nova variedade de material representa^[142].

Todas essas possibilidades de compósitos fundamentam-se em incorporações, quer sejam de materiais funcionais em MOFs, quer sejam de MOFs incorporadas nesses materiais, conforme pode-se observar na Figura 3.18. Essa grande abordagem relatada por esse artigo de revisão dividi estas incorporações basicamente quanto a três perspectivas, estando esta Tese, interessada nas investigações de sistemas pertencentes à terceira perspectiva, sendo elas^[142]:

- (1) MOFs usadas como suportes (matrizes) contendo materiais nanométricos incorporados;
- (2) MOFs incorporadas por MOFs, mais comumente conhecidas por estruturas *core-shell*, onde tanto se consegue modificar suas propriedades

porosas, quanto é possível adicionar uma nova função para a MOF, sem que suas características particulares sejam alteradas;

(3) MOF crescido / depositado em duas ou três dimensões de substratos sólidos



Figura 3.18: Possibilidades de compósitos à base de MOF e materiais funcionais.

O preenchimento parcial dos poros do adsorvente com moléculas hóspedes vem correspondendo a uma boa otimização em termos de potencialidades do material, mesmo que ainda haja redução dos poros da estrutura hospedeira, tal incorporamento, podem fornecer sítios de adsorção adicionais. Na publicação intitulada por: Incorporação de carvão ativado nos poros da MOF-MIL 101 (Cr) para armazenamento de hidrogênio, de Somayajulu Rallapalli *et al.*, observaram-se que a inserção do carvão nos poros da MOF em diferentes quantidades (10-40 mg) em condições hidrotermal, constitui uma nova possibilidade de composição de materiais adsortivos^[141]. De fato, não se trata de qual seria o melhor sistema: MOF incorporadas nos poros do carvão ativado ou carvão ativado incorporados nos poros da MOF, mas, de investigações mais aprofundadas em termos da aplicação pretendida para os compósitos obtidos.

Como se pode perceber, vem sendo objetivo e foco de estudos a nuance das MOF em termos de propriedades, incluindo o aumento e controle da funcionalidade dos sítios metálicos expostos, bem como a dopagem dessas estruturas com íons alcalinos e de transição. Da mesma forma para as morfologias de nanocarbono, as

várias estratégias desenvolvidas de encapsulamento de moléculas, polímero, metais, nanopartículas metálicas e até óxidos já vem sendo incorporados^[129].

Estudos a respeito das morfologias das MOF e dos nanocarbonos vêm sendo bem explorado, porém como sistemas separados. Apesar de avanços e tentativas na construção de novas estruturas híbridas, como por exemplo, MOF-nanocarbono, tais interesses constituem diferentes estratégias para melhorias na capacidade de sorção desses híbridos. O encapsulamento de uma MOF por uma nanofibra de carbono – CNF, representando-se por [MOF@CNF], para indicar esse híbrido material, já se tornou uma realidade. Estes arranjos, MOF-nanocarbonos, ainda precisam ser bem mais compreendidos, em termos de suas interações estruturais, para constituírem, de fato, um material versátil, uma vez que a maioria dos híbridos são misturas físicas e demandam por interações químicas adequadas entre as contrapartes individuais, para se obter efeitos sinérgicos^[129].

A incorporação de MOFs em nanofibras só se tornou possível pela estrutura nanométrica vazia e estável dos CNFs, os quais funcionaram como uma moldura, atuando como um “recipiente de carbono” de grande diâmetro e com capacidade de encapsulação, sendo ainda estudos com essa concepção pouco explorados. Os parâmetros experimentais conseguidos por Pradip Pachfule *et al.*, a respeito de um seletivo confinamento nanométrico, unidimensional e altamente cristalino, de uma MOF nas cavidades internas e nas superfícies externas de um material de nanocarbono, tem despertado bastante interesse de pesquisa, principalmente no que se refere as suas caracterizações (XPS, PXRD-temperatura variável e TGA), de modo que permita se deixar mais evidente os tipos de interações que possam existir nesses sistemas^[129].

O grande interesse nas investigações dos compósitos dar-se principalmente em termos de suas possibilidades de sínteses, por métodos físicos e químicos, bem como nas modificações das superfícies dos sistemas resultantes^[140]. Em função dos materiais empregados na síntese do compósito, várias possibilidades estruturais de superfície podem ser obtidas, como também em termos de suas reatividades e biocompatibilidades para determinadas aplicações^[131,134].

Percebe-se que o crescente número de publicações versando sobre estes materiais, está sempre seguindo no que diz respeito a sua preparação,

caracterização e aplicação. Sabendo-se que não é trivial a compreensão dos mecanismos de formação desses híbridos^[143,144], bem como das interações que ocorrem a nível das interfaces envolvidas, aqui no caso, a inorgânica/metalorgânica, tendo em vista que esse tipo de interação entre sistemas ainda tem muito a ser investigado.

São várias as possibilidades de aplicações desses sistemas híbridos, podendo ser empregados, por exemplo, em catálises, dispositivos eletrônicos e ópticos, como fase estacionária em separações cromatográficas, membranas híbridas resistentes ao fogo, no tratamento de águas, nas industriais têxteis, na distribuição de medicamentos, em embalagens de alimentos e até no tratamento de células tumorais. Sem falar na possibilidade de utilizá-los como biomateriais, na medicina clínica, pela sua biocompatibilidade^[140].

Chama-se atenção dos compósitos à base de carvão ativado, tanto pelo fato de está sendo estudado nesta tese, quanto pelo aspecto do carbono possuir vários alótropos (grafite, fulerenos, nanotubos e diamante) com diferentes microtexturas e graus de grafitação e dimensionalidade, variando de 0D a 3D, e poder existir nas forma de pó, fibras, espumas, tecidos e dos próprios compósitos, isso faz com que essa matriz seja muito atraente para muitas aplicações^[142].

Grafeno e nanotubos de carbono (CNTs), tem se mostrado como uma favorável combinação tanto em termos de suas propriedades, as quais estão presentes no plano do grafite, quanto pela sua elevada área superficial. Por outro lado, os nanotubos de carbono são bem ordenados, podendo ser de parede única (SWCNTs), com diâmetros na ordem de 0,4-2nm, ou de múltiplas paredes (MWCNTs), com diâmetro variando de 2 a 100 nm. Ambos possuem uma elevada resistência à tração, peso ultra-leve, e excelente estabilidade química e térmica. As boas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do grafeno e dos nanotubos de carbono, fazem com que eles sejam bons materiais nanoestruturados para serem empregados nos compósitos à base de MOF^[142].

Esta nova classe de compósitos de MOF, a qual reuni nanocarbonos com materiais inorgânicos funcionais, resultantes de uma combinação de propriedades individuais, vem sendo mais destinada em aplicações sustentáveis, tanto em termos energéticos, quanto a problemas ambientais. Até o momento, inúmeros compósitos

de MOF-nanocarbono tem sido intensivamente explorados para diversas aplicações, e já vem sendo produzidos com êxito a partir do carvão ativado, monólitos de carbono, óxido de grafeno e CNTs^[142].

Fato interessante trata-se da incorporação de MOF em materiais porosos de carbono, sendo mais específico, incorporação de MOF nos mesos e macroporos do carvão ativado, os quais a partir da linha desenvolvida pelo Laboratório BSTR, já são considerados como uma das mais promissoras opções de sistemas para aplicações em adsorções, principalmente pela sua alta estabilidade térmica, química, alta capacidade adsortiva, fácil capacidade regenerativa e custo de obtenção relativamente baixo^[145].

Estudos recentes têm revelados que essa incorporação de MOF nos poros do carvão ativado, demonstram que são sistemas que melhoram as propriedades da adsorção do carvão, pela otimização das características estruturais desse material compósito resultante. A primeira aplicação desse material compósito desenvolvido, foi na adsorção de um dos mais tóxicos pesticidas registrado, conhecido com o nome de *aldicarb*. Testes biológicos do compósito Tb-MOF@CA foram realizados em camundongos, revelando que em meio ácido, as quantidades médias de *aldicarb* adsorvida observada *in vitro*, em 10 minutos, fora de 46% e 41% para o carvão ativado e Tb-MOF, respectivamente^[145].

O valores foram muito menores em comparação com os 78% e 77% para o compósito Tb-MOF@CA, contendo 40% e 50% de carvão ativado, o que é obviamente, um resultado importante em casos de envenenamento, porque este compósito começa a remover o *aldicarb* no estômago, em ambiente ácido, reduzindo significativamente o risco dessa substância tóxica entrar no íleo e em seguida, alcançarem os tecidos mais profundos do intestino. Os estudos sobre as lesões provocadas pelo *aldicarb* demonstraram que o tratamento com o compósito constituído com 50% de carvão ativado, mantiveram a integridade dos tecidos totalmente, indicando a eficaz ação de proteção desse novo material^[145].

Nota-se facilmente que os materiais trazidos por essa pesquisa abordados nos tópicos 3.3.2, 3.3.3 e agora neste, já desencadeam na literatura promissoras aplicações, pela sua significativa capacidade luminescente, no caso de algumas MOFs^[88,146-149], e de alguns compósitos. Certamente, a aplicação desses materiais

como potenciais sensores moleculares e novos materiais sólidos adsorventes, irá ganhar cada vez mais atenção nas pesquisas, como é o interesse deste presente estudo.

Percebe-se desta maneira, que esta classe relativamente nova representada aqui, pelos compósitos e demais híbridos, emergiram como cristalinos porosos com múltiplas funcionalidades. Grandes esforços vêm sendo destinados, na última década, em novas sínteses desses híbridos, bem como na ampliação de suas aplicações, especialmente no que se refere à adsorção seletiva de alguns corantes^[37].

3.6 Método Hidro(Solvo)térmico

O Método Hidro(Solvo)térmico, refere-se às vias Hidrotérmica e a Solvotérmica. Por ambos fundamentar-se nos mesmos princípios termodinâmicos, escrever-se-á, daqui pra frente, tal método com a abreviação das palavras a que se refere esta técnica.

Investigações a respeito de sínteses Hidro(Solvo)térmicas, já vêm sendo bastante discutidas e aplicadas, pelos seus satisfatórios rendimentos. A síntese de MOF é usualmente conduzida em fase líquida, com o solvente puro ou mistura de solventes. Este método sintético geralmente consiste na mistura de soluções contendo o metal e o componente orgânico, com ou sem ligantes auxiliares. O emprego de moléculas rígidas, sistemas aromáticos conjugados, por exemplo, é usualmente preferido por favorecer a formação de estruturas cristalinas, porosas e estáveis. Os processos via solventes, têm como principal desígnio garantir uma solubilidade necessária entre as partes envolvidas (metal e estrutura orgânica), favorecendo ao crescimento do sólido, a medida que a barreira da solubilidade dos precursores de partida, presentes no mesmo solvente, pode ser minimizada pela pressão e temperatura^[150].

O método Hidro(Solvo)termal, inicialmente foi bastante empregado nas sínteses das zeólitas, mas, atualmente sua utilização para obtenção de redes de

coordenação, se faz cada vez mais crescente. As condições de processamento desse método abordado, ajuda na redução da viscosidade da água ou do solvente empregado, aumentando a extração por difusão e, portanto, favorece ao crescimento dos sólidos, fato este, que tal método se mostra eficaz, para a formação de uma boa qualidade de cristais (estruturas, tamanhos e quantidades). O método utilizado e as condições empregadas estão diretamente relacionadas com a obtenção e qualidade do cristal resultante. Relata-se até então, que diferentes métodos empregados podem suceder à diferentes produtos, ainda que se utilize os mesmos precursores^[50,151,152].

Diversos estudos têm sido realizados em relação às sínteses de compostos supramoleculares, pelas várias estratégias conhecidas, tendo em vista as variadas e curiosas topologias cristalinas resultantes, as quais são mais ou menos favorecidas por um ou por outro método empregado, bem como a grande potencialidade em termos de aplicações desses materiais funcionais^[153].

Sem dúvidas alguma, os métodos hidrotérmico e solvotérmico (com outros solventes, como por exemplo DMF e DMSO), são os mais difundidos. Tais técnicas, processam-se em sistemas fechados e submetidos a temperaturas específicas, ou seja, valores termométricos que sejam superiores à temperatura de ebulição do solvente empregado^[154]. Dominantemente, esses métodos acontecem em intervalos de 120°C e 260°C, com autogeração da pressão, ocasionando, quase sempre, na obtenção dos cristais^[155].

Importante se faz mencionar que a Técnica Hidro(Solvo)térmica, permite a síntese de estruturas cristalinas termodinamicamente não favoráveis, em temperatura ambiente, por se obter durante o processo fases metaestáveis, as quais de modo enérgico, os reagentes são forçados a buscarem novos arranjos estruturais que consigam resultar nas mais simples, as mais complexas redes de coordenação^[155].

A Técnica Hidro(Solvo)térmica respalda-se numa série de parâmetros experimentais, quer sejam químicos quanto termodinâmicos, tais como, pH do meio, natureza do solvente, tempo de reação, temperatura de reação, bem como nos precursores orgânicos e inorgânicos envolvidos no processo^[154]. A compreensão específica de como cada um desses parâmetros influenciam diretamente na

formação do sólido, realmente não constitui uma tarefa fácil, tendo em vista, o modo particular que cada uma dessas variáveis atuam no processo, como também as diversas formas de interações sinérgicas entre os parâmetros citados, e entre os precursores empregados^[60,156,157]. Esta Técnica favorece uma série de possibilidades reacionais *in situ*, como por exemplo, oxidações, reduções e hidrólises^[155].

Este método tem como base a preparação de uma mistura racional que posteriormente é transferida para um reator de teflon, o qual trabalha no interior de um recipiente de aço, necessitando ser levado para uma estufa ou forno programável na temperatura desejada, em função do solvente empregado, com autogeração da pressão, a qual pode variar de 10 a 100 atm. Como anteriormente mencionado, este Método de síntese é até o momento o mais usado exatamente pela sua eficiência no crescimento cristalino com rendimentos consideráveis, tendo como seus inconvenientes, a necessidade de se usar elevadas temperaturas e o longo tempo de reação, comumente alguns dias^[158]. A Figura 3.19 demonstra os itens empregados no Processo.

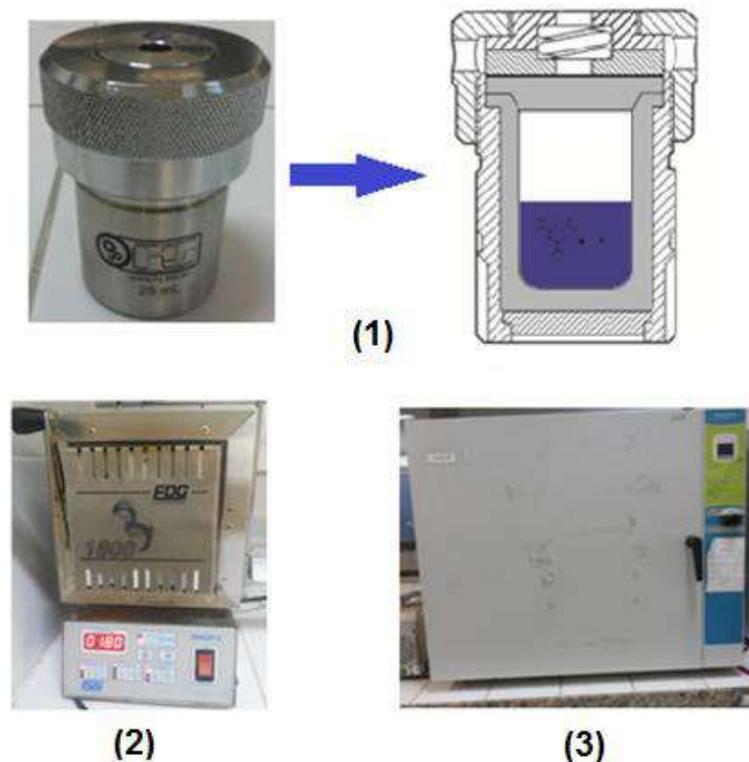
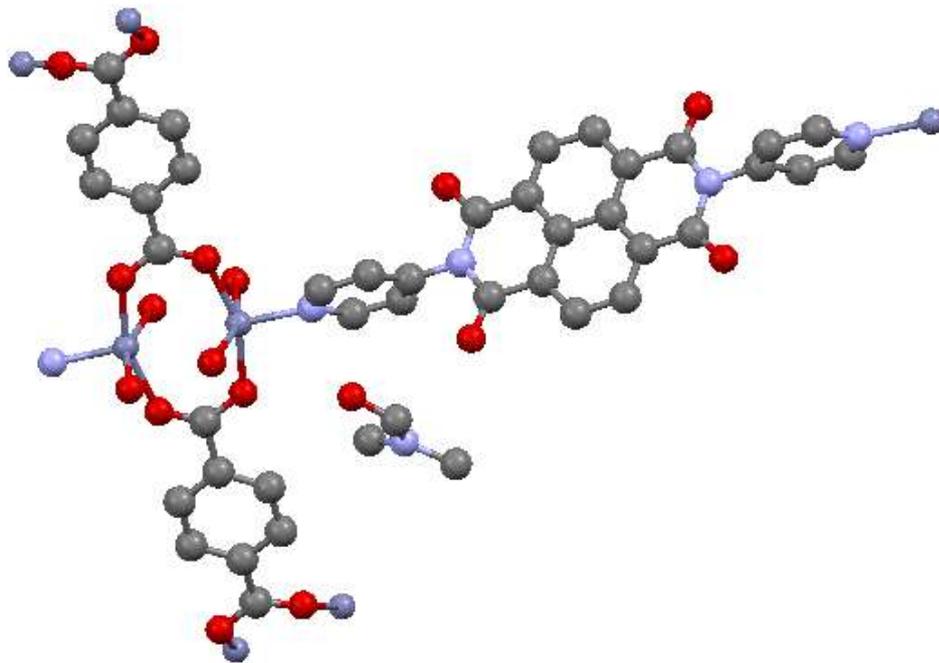


Figura 3.19: Instrumentação necessária para Sínteses Hidro(Solvo)térmicas: O reator de teflon, com sua perspectiva interna (1), Forno Programável (2) e Estufa (3).

As rotas sintéticas empregadas na obtenção das MOFs e/ou compósitos, sejam por micro-ondas, precipitação, mecanoquimicamente, eletroquimicamente, sonoquimicamente, dentre outras, podem ser empregadas, algumas dessas com a vantagem em relação ao método Hidro(Solvo)térmico, no que se refere ao tempo de reação para a obtenção das estruturas, porém mostram-se com uma certa desvantagem quanto a qualidade dos cristais formados. Todas essas técnicas são bastante discutidas e difundidas, mesmo tendo ainda motivos de muitas investigações para se explicar os mecanismos que ocorrem durante os processos. Várias são as condições de sínteses, diversas são as possibilidades na construção de uma rede, obtendo-se, desta maneira, as estruturas das mais simples as mais complexas, com as mais diversas topologias, formas e aplicações^[146,150,153-155,159,160].

4. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS DOPADOS COM ÍONS LANTANÍDEOS DERIVADOS DO N,N-di(4-piridil)-1,4,5,8-naftalenotetracarboxililamida (dpNDI), EMPREGADO COMO SENSOR ÓPTICO



4.1. Introdução

Distinguir diferentes tipos de moléculas a partir de sensores moleculares, não é uma tarefa fácil, e constitui uma importante aplicação biotecnológica, principalmente nos monitoramentos ambientais. A rede de coordenação já relatada na literatura, $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_n$ (BDC = 1,4-benzenodicarboxilato, dpNDI = N'N'-di(4-piridil)-1,4,5,8-naftalenodiimida), destaca-se pelo fato de ter sua estrutura flexível, diante da interação de uma molécula hóspede, através de processos adsortivos. Nesse sentido, sensores químicos podem detectar uma molécula específica frente a outras, como uma estratégia de decodificação molecular em um domínio conhecido por *host-guest*, o que significa do inglês, hóspede-hospedeiro^[161].

A investigação no sentido de se potencializar os sinais emissivos de detecção dessa rede ao adsorver um monoaromático, a partir da utilização do íon európio, Eu^{3+} , como uma sonda desse sistema, é premissa nesta Tese, com base nas definidas e conhecidas propriedades espectroscópicas desse cátion. Para isto, realizaram-se dopagens em diferentes percentuais (0,1%, 0,5%, 1%, 2% e 5%) do lantanídeo, nas sínteses solvotermiais.

Ainda que de modo preambular, é trazido neste Capítulo à possibilidade de se dopar essa rede, com íon európio, observando-se inicialmente uma melhor resposta espectroscópica frente a alguns monoaromáticos testados. Resultados importantes serão apresentados nos Tópicos subsequentes, os quais poderão ser bastante úteis nas próximas análises realizadas, ao passo que este estudo for avançando e constatando se esta estrutura metalorgânica contendo um íon sonda, numa certa percentagem, contribuirá com melhores resultados ou não, na identificação de moléculas hóspedes aromáticas com semelhantes estruturas e propriedades físicas.

4.2. Aplicações da MOF $Zn_2(Ln)_x(BDC)_2(dpNDI)_n$ como sensor óptico

Propriedades desejáveis na detecção de sistemas *host/guest* vêm sendo encontradas nas MOFs, por causa das suas diversificadas características em relação às outras classes de materiais. Vários estudos exploram as potencialidades dessas redes de coordenação como dispositivos, a fim de serem aplicadas como sensores químicos (quimiossensores)^[162,163].

É sabido que a necessidade de detecções cada vez mais sensíveis e seletivas de gases e analitos em fase vapor ou em fase líquida, se faz cada dia mais profícua em diversas áreas, como por exemplo, em gestões de processos industriais, aplicados nas detecções de ameaças químicas, diagnósticos medicinais, no controle de qualidade alimentar, auxiliando na segurança de trabalho e no monitoramento ambiental^[164].

A maioria dos sensores comercializados depende da absorção e/ou reação com moléculas de analitos através de materiais poliméricos orgânicos ou filmes de semicondutores inorgânicos. Para esses tipos de sensores químicos, geralmente precisa-se monitorar as mudanças elétricas, foto físicas ou as propriedades mecânicas desses filmes. As magnitudes de suas respostas dependem essencialmente da concentração do analito, bem como das características e propriedades químicas e físicas, tais como acidez, basicidade, capacidade de doar ou receber elétrons e da capacidade de absorção e expansão do material. É nítido que uma variedade de sensores químicos tem sido comercializado com sucesso, porém existe a necessidade de melhoria dos mesmos^[164].

A seleção de redes de coordenação para serem aplicadas como sensores, precisa contemplar algumas propriedades importantes para uma boa otimização de seu desempenho e que, afinal possam ser destinadas como quimiossensores. Para isso a sensibilidade, seletividade, o tempo de resposta, estabilidade do material e a capacidade de reutilização, precisam ser levadas em consideração. A detecção direta de um analito na própria estrutura do sorvente simplifica bastante o processo, podendo ser considerado como sistemas portáteis, aplicações como esta já tem sido relatada, inclusive de uso por parte das forças armadas, como sensores de gases^[165,166].

A sensibilidade depende do método de transdução de sinal, da força de ligação do analito com a MOF e da sua dinâmica de transporte no seu interior. O sinal máximo observável deve depender, em parte, da capacidade de sorção da MOF. Várias estratégias para obtenção de redes porosas têm sido descritas, levando em consideração fatores como o impedimento espacial e o formato da rede, a síntese da MOF e o emprego de ligantes volumosos que sejam resistentes termicamente e fotoluminescentemente. Estudos apontam que poros uniformes e pequenos absorvem moléculas de analitos, gás ou vapor, mais fortemente que estruturas com poros mais alargados, aumentando com isso a sensibilidade de resposta do sensor^[164].

MOFs constituídas pelos cátions zinco ou cádmio com ligantes cromóforos, tem a tendência de absorverem luz no visível ou na região do U.V., podendo ser empregadas como quimiossensores, fato já trazido pela literatura, podendo-se incluir também nessa perspectiva, a presença de íons lantanídeos nesses sistemas, os quais podem funcionar muito bem como um emissor luminescente devido ao efeito antena^[164].

Com base no fundamento das ligações de hidrogênio e nas interações π - π , percebe-se que a forma mais comum de obtenção de sinal de transdução em MOFs, dar-se a partir de processos adsorptivos de moléculas hóspedes que sejam capazes de promoverem tais interações entre seus orbitais, com os orbitais da rede de coordenação que esteja atuando como o hospedeiro^[167].

O Estudo apresentado neste Capítulo, baseou-se nas possibilidades de se utilizar a rede $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})_n]$, a qual já é conhecida como um sensor molecular de transdução fotoluminescente, na detecção de monoaromáticos, pela boa capacidade cromófora de seus ligantes, porém a investigação no sentido de se potencializar ainda mais os sinais espectroscópicos dessa rede, a partir da utilização do Eu^{3+} como sonda luminescente desse sistema, em diferentes percentagens, visando a possibilidade desse lantanídeo melhorar o sinal de resposta na identificação de monoaromáticos, foi interesse dessa exploração.

4.3. Materiais e Métodos

4.3.1. Reagentes

Todas as sínteses foram realizadas usando reagentes de grau analítico adquiridos comercialmente sem purificação prévia, listados na Tabela A.4.1 disposta no Anexo 1 desta Tese, exceto a preparação do ligante N,N'-di (4-piridil) -1,4,5,8-naphthalenodiimida, o qual necessitou de uma purificação, tanto do próprio material obtido, quanto na secagem do DMF utilizado.

4.3.2. Síntese do ligante dpNDI

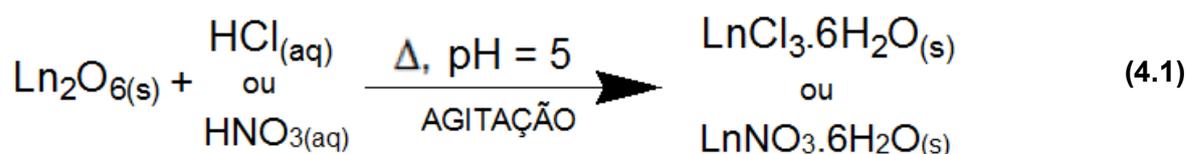
A secagem do dimetilformamida (DMF), obtendo-o anidro, adequado para a sua utilização nesse processo, ocorreu com a adição do hidreto de cálcio (CaH_2), em atmosfera inerte (balão de 100 mL com septo conectado a uma linha de argônio) e sob agitação por um período de 12 horas. Cessada a agitação, destilou-se, a vácuo, e recolheu-se o destilado em um balão de igual capacidade, contendo uma certa quantidade de peneira molecular. Comenta-se ainda que, a secagem do solvente DMF, é bastante abordada na literatura, conhecido como: procedimento padrão de secagem, o qual, resumidamente, consiste na destilação a vácuo com o hidreto de cálcio em atmosfera inerte.

Adicionou-se a um balão de 100,0 mL, 880,0 mg (9,32 mmol) do 4-aminopiridina e 1,0 g (3,73 mmol) do 1,2,4,5 – Benzenotetracarboxílico dianidrido- d_2 , em 25,0 mL de DMF seco (o processo de secagem aplicado ao dimetilformamida será explicitado no parágrafo a seguir). Após estas adições, submeteu-se tal mistura reacional sob refluxo em atmosfera de argônio, por um período de 24 horas. Nos primeiros minutos de reação, a solução apresentou-se límpida. Cerca de 2 horas de refluxo, percebeu-se a formação de um precipitado, o qual corresponde à formação do produto. Sua purificação, deu-se com o resfriamento sob agitação em água e gelo, seguido de uma filtração dessa fase precipitada formada no balão. Em

seguida, lavou-se o filtrado com uma solução, na proporção de 1:1 de diclorometano (CH_2Cl_2) e acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), fornecendo 1,35 g de um sólido marrom escuro (98% de rendimento)^[161].

4.3.3. Preparação dos Cloretos e Nitratos de Lantanídeos

A conversão dos óxidos de európio e térbio em seus respectivos cloretos e nitratos (LnCl_3 e $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}), é um procedimento já bastante utilizado no BSTR, que fundamenta-se na reação química descrita pela Equação 4.1.



A adição de uma pequena quantidade, em torno de 3 a 5 mL, de água destilada ao óxido do lantanídeo de partida para dissolvê-lo um pouco, deixando-o com aspecto de “pasta branca” facilita a reação com o ácido clorídrico ou ácido nítrico concentrado.

Na capela do Laboratório, adiciona-se lentamente o ácido clorídrico ou nítrico P.A, pelas paredes do recipiente, com uma pipeta de *Pasteur*, ao béquer com o óxido ligeiramente dissolvido, até que o sistema torne-se transparente, sob aquecimento e agitação magnética. As várias gotas do ácido clorídrico ou nítrico ao sistema até a sua transparência, solubilização, garantem que o óxido seja convertido no seu respectivo cloreto ou nitrato de lantanídeo.

As várias adições ininterruptas de água destilada, sob contínuo aquecimento e agitação ao sistema garantem a eliminação do excesso de ácido acrescido, tendo como consequência a subida do pH do meio, medido a cada acréscimo de água com papel indicador universal. A agitação magnética tem uma imprescindível atribuição nessa conversão, garantir a homogeneidade do material, promovendo um maior

contato óxido/ácido. O término deste processo acontece quando o pH do sistema está em torno de 5-6. Acrescenta-se um pouco de etanol, ainda sob aquecimento e agitação, para uma maior secagem, seguido do acondicionamento deste sólido branco resultante em dessecador com sílica gel hermeticamente vedado.

4.3.4. Síntese da MOF – $\{[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_4(DMF)_n\}$

Em um reator de aço inoxidável com recipiente interno de teflon, tipicamente utilizado no BSTR (Figura 4.1), foram adicionados 10,0 mL de DMF, seguido de 30,0 mg (0,1 mmol) do $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 16,6 mg (0,1 mmol) do ácido 1,4-benzenodicarboxílico (1,4- H_2BDC) e 42,0 mg (0,1 mmol) do ligante dpNDI, devidamente pesados na balança analítica e colocou-se o recipiente de teflon, bem vedado, no corpo do invólucro de aço, vedando-o completamente. Após este procedimento, levou-se o reator para o forno programável (ou estufa).

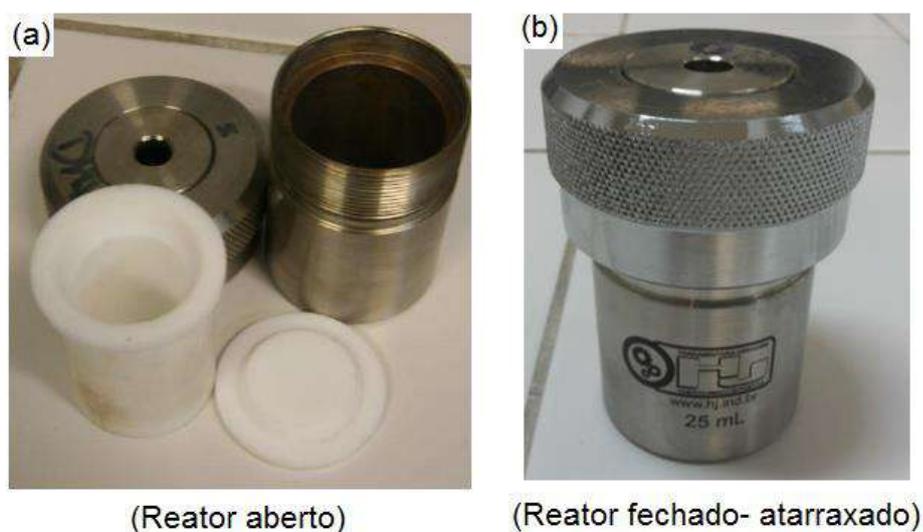


Figura 4.1: Reator empregado nas sínteses hidrotermais, (4.1.a) reator desatarraxado com visualização do teflon e (4.1.b) reator pronto para ser levado ao forno.

Priorizou-se o forno programável, pela maior precisão do tempo e da taxa de aquecimento, promovendo assim, um melhor alcance em termos de velocidade do aumento da temperatura. A reação processou-se com taxas de

aquecimento/resfriamento de 10°C/min, em um período de 3 dias, 72 h, à 95°C. O forno e a estufa utilizados podem ser vistos na Figura 4.2.

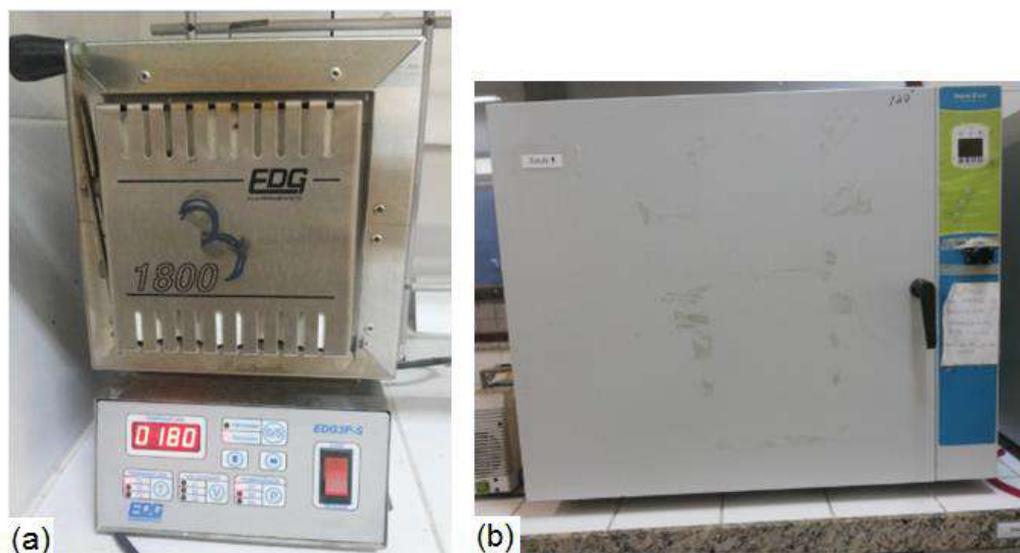


Figura 4.2: (a) Forno programável, com controle do tempo de permanência e da taxa de aquecimento; (b) Estufa comum, com temperatura desejada fixada.

Após este tempo de permanência no forno, retirou-se o reator do mesmo, deixando-o resfriar ainda mais, em condição ambiente, na bancada do Laboratório. Retirou-se o produto formado do reator (cristais em formatos cúbicos, ligeiramente amarelados), separado por filtração simples, lavando-se várias vezes em DMF, recolhendo-o em um eppendorf para posteriores caracterizações.

4.3.5. Síntese da MOF – $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_n$.

Os cristais obtidos, descritos no Tópico supracitado, foram secos a 120°C, numa estufa sob vácuo por um dia, resultando nessa MOF sem DMF, a qual foi removida para um novo eppendorf e levadas para as devidas análises de caracterizações.

Avaliando-se, especialmente os difratogramas, da rede obtida, descrita acima, pôde-se, então, seguir tal metodologia, agora com a introdução de íons lantanídeos, Eu^{3+} e Tb^{3+} , obtendo-se sistemas dopados em diferentes concentrações em mmols.

4.3.6. Preparação da solução de nitrato de európio

Pelo fato das dopagens realizadas com o íon európio, descritas a partir do item a seguir, utilizar quantidades muito pequena de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, preparou-se uma solução em DMF deste soluto, num balão de 10,0 mL, partindo-se de 3 mg ($6,726 \cdot 10^{-3}$ mmol), quantidade esta, já possível de se pesar na balança analítica, obtendo-se uma solução de concentração $6,7265 \cdot 10^{-4}$ mol/L. A partir desta solução “estoque”, foram-se retirando, com auxílio de uma pipeta automática, valores em microlitros, correspondentes às percentagens de dopagens planejadas do íon lantanídico, percentagens estas calculadas em mmol. Tais volumes retirados, foram transferidos para um outro balão volumétrico de 10,0 mL de capacidade, aferindo-os com DMF até a sua marcação. Desta maneira, esses 10,0 mL de solução contendo o íon európio foram postos nos reatores de inox e teflon, correspondendo ao solvente do sistema, tendo como etapas subsequentes à adição dos outros precursores empregados.

4.3.7. Sínteses das MOF – $\{[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})] \cdot 4(\text{DMF})_n\}$ / dopada com 0,1%, 0,5%, 1,0%, 2,0% e 5,0% de Eu^{3+}

Todas as sínteses de dopagens da rede $\{[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})] \cdot 4(\text{DMF})_n\}$ nas referidas concentrações mencionadas, deram-se seguindo os mesmos passos apresentados no Tópico 4.2.6, porém agora também retirando-se certas quantidades da solução estoque, em função do teor do lantanídeo empregado. A Tabela 4.1 exhibe os volumes, em mL, e as quantidades em mmol, que foram retiradas da solução estoque de nitrato de európio, correspondente à equivalência para cada percentagem empregada.

Retirando-se com auxílio de uma pipeta automática a quantidade equivalente a determinada dopagem, transferiu-se para um balão volumétrico de 10 mL, completando-se até a sua aferição com DMF. Após a sua homogeneização, transferiu-se esses 10 mL para o reator de teflon, seguindo-se da adição dos 30 mg (0,1 mmol) do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 16,6 mg (0,1 mmol) do ácido 1,4-benzenodicarboxílico (1,4- H_2BDC) e dos 42 mg (0,1 mmol) do ligante dpNDI, devidamente pesados na balança analítica. Vedando-se completamente o reator de inox com a mistura reagente, levou-o para o forno programável ou estufa, permanecendo por um período de três dias a uma temperatura de 95°C.

Tabela 4.1: Quantidades empregadas do íon Eu^{3+} na dopagem da rede $\{[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})].4(\text{DMF})_n\}$

$\{[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})].4(\text{DMF})_n\}$		
Dopagem de Eu^{3+} (%)	Volume (mL)	Quantidade (mmol)
0,1	0,15	10^{-4}
0,5	0,74	$5 \cdot 10^{-4}$
1,0	1,49	10^{-3}
2,0	2,97	$2 \cdot 10^{-3}$
5,0	7,43	$5 \cdot 10^{-3}$

4.3.8. Síntese da MOF – $\{[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})].4(\text{DMF})_n\}$ / Pós-dopada com 2,0% de Eu^{3+}

Para a obtenção da rede pós-dopada, procede-se conforme a metodologia descrita no Tópico 4.2.4. Findando os três dias de reação, com a formação dos cristais de $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})_n$ na solução mãe, adiciona-se ao sistema

remanescente 2,97 mL ($2 \cdot 10^{-3}$ mmol) da solução de nitrato de európio, agita-se um pouco o reator, veda-o completamente, retornando a sua permanência sob aquecimento de 95°C, por mais três dias na estufa ou forno.

4.3.9. Testes das redes – $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})]_n$ /dopadas com Eu^{3+} , na identificação por transdução, via fluorescência, de aromáticos

Num frasco de vidro de 10 mL (tipo frasco de penicilina), nas condições ambiente, adicionou-se uma quantidade da MOF dopada, espalhada de maneira uniforme no fundo do referido frasco. Em seguida, adicionou-se tolueno, até que recobrisse completamente o material sólido (MOF) espalhado. Vedando-se bem o frasco com tampa e papel parafilme, deixou-se por um período de 24 h, em cima da própria bancada de trabalho.

O passo seguinte foi levar a amostra, após seca nas condições ambiente, para o fluorímetro, a qual foi fixada no porta amostra do equipamento, iniciando-se as leituras espectroscópicas do sistema.

4.4. Resultados e Discussão

Investiga-se neste estudo a relevância do emprego de íons lantanídeos (íons sonda), na dopagem da rede cristalina $Zn_2(BDC)_2(dpNDI)_n$, avaliando-se possíveis mudanças espectroscópicas, em função da coordenação do Eu^{3+} com as carbonilas presentes na estrutura do ligante piridínico, a fim de favorecer uma melhor detecção luminescente, via adsorção, de moléculas monoaromáticas de estruturas e propriedades físicas semelhantes. Algumas caracterizações desse estudo estão expostas nos tópicos a seguir, necessitando de mais ensaios fluorimétricos, para que se possa averiguar com mais detalhes o reconhecimento de moléculas hóspedes dessa natureza.

4.4.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho e RMN

A Figura 4.3 ilustra os espectros de infravermelho dos dois ligantes empregados (ácido 1,4-tereftálico e o ácido N,N-di(4-piridil)-1,4,5,8-naftalenotetracarboxilamida- dpNDI), como suas respectivas coordenações com o íon zinco, discutindo-se, em seguida, os aspectos mais relevantes dos mesmos.

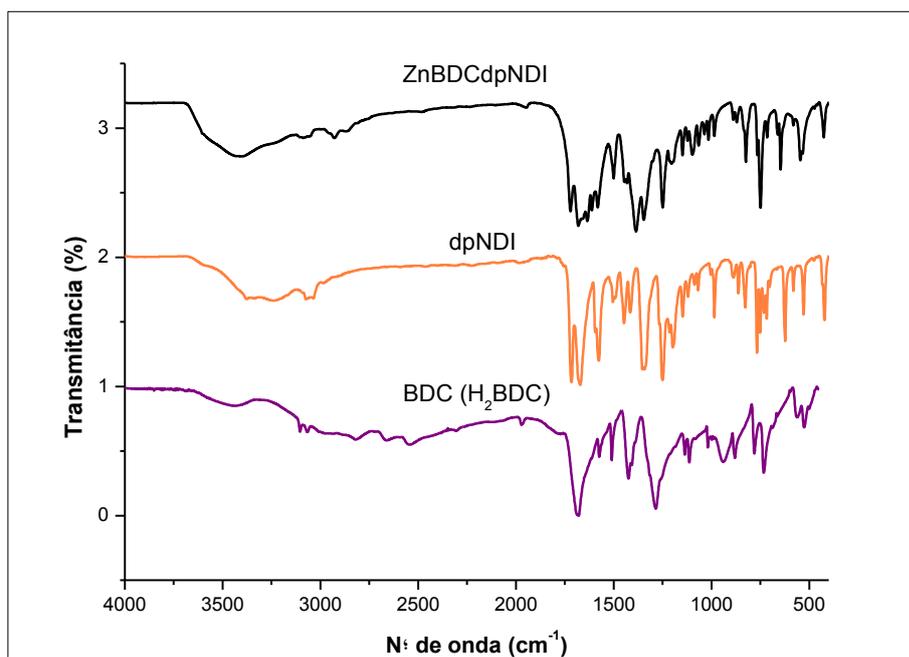


Figura 4.3: Espectros de absorção no infravermelho dos ligantes empregados, e suas coordenações com o íon Zn^{2+} .

O ligante BDC tem como características próprias no infravermelho o estiramento $=C-H$ e $C-H$ (sp^2) acima de 3.000 cm^{-1} , como também a pequena banda próxima a 2.000 cm^{-1} , correspondente à substituição na posição para do anel. Além disso, o estiramento da carbonila se faz presente em torno de 1.679 cm^{-1} , como também o estiramento referente ao $C-O$ com intensidade média, por volta dos 1.284 cm^{-1} . Importante considerar a região de absorção de estiramento $C=C$ do anel aromático no intervalo de 1.475 a 1.600 cm^{-1} do espectro. Percebe-se também um dobramento $=C-H$ fora do plano, típica dessas estruturas.

Quanto ao ligante dpNDI, infere-se a pronunciada banda em 3.242 cm^{-1} , referente a deformação axial do $C-H$ do anel aromático, acompanhada da região em 3.049 cm^{-1} , correspondente ao estiramento $C-H$ (sp^2) dos anéis benzênicos. As intensas bandas em 1.716 cm^{-1} e em 1.671 cm^{-1} podem estar associadas às absorções de estiramentos de anel, relacionadas ao estiramento $C-O$ de amidas cíclicas. Importante ressaltar que a banda em 1.576 cm^{-1} , possivelmente correlaciona-se com a deformação axial $C-C$ e $C-N$ existentes na estrutura do N,N -di(4-piridil)-1,4,5,8-naftalenotetracarboxilamida, enquanto que a região de 1.250

cm^{-1} a 1.340 cm^{-1} , evidenciam tanto as deformações axiais quanto as angulares de sistemas aromáticos.

De modo que, percebe-se que no espectro de infravermelho da rede de coordenação com o íon zinco, fazem-se presentes as bandas correspondentes tanto do ligante BDC, quanto do dpNDI, corroborando que ambos estejam ligados, constituindo uma única estrutura molecular.

A Figura 4.4 ilustra os espectros de infravermelho da rede já abordada, bem como a mesma dopada a 2%, em mmol, com o íon térbio e com o íon európio. Pode-se notar a preservação das bandas existentes, uma vez que esses cátions coordenam-se de maneira semelhantes com as carbonilas da rede de zinco, além de que, nesse intervalo comum de análise (faixa compreendida entre 4.000 a 400 cm^{-1}), não seria possível a observação das bandas relativas às coordenações com os íons metálicos.

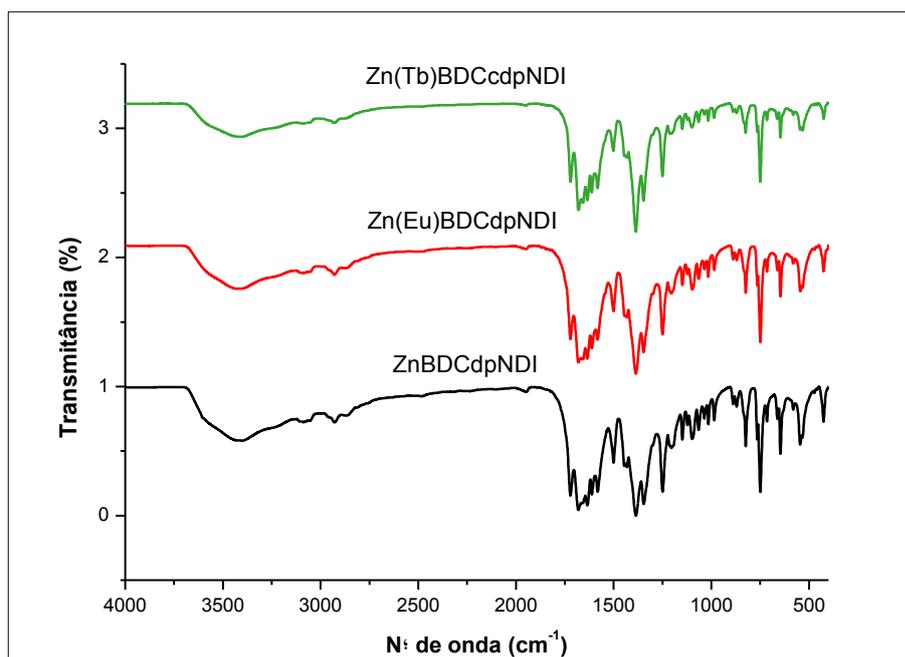


Figura 4.4: Espectros de absorção no infravermelho da rede $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})_n$, com relação a mesma dopada, empregando-se os íons Tb^{3+} e o Eu^{3+} .

A Figura 4.5 mostra o espectro de RMN de próton (^1H), realizado em ácido trifluoracético e triclorometano deuterado, na proporção de 1:1. No espectro observa-se os sinais referentes aos prótons mais próximos dos heteroátomos

piridínicos, destacados pelo número um, localizados em 9,12 ppm, seguidamente dos hidrogênios dos anéis condensados, marcados pelo número três, localizados em 9,03 ppm, vindo em seguida dos outros prótons do anel piridínico, grafados pelo número dois, identificado em 8,31 ppm. Nota-se ainda a presença de mais dois picos, os quais correspondem ao tricloro metano deuterado em 7,26 ppm, e ao diclorometano, localizados em 5,27 ppm, enfatizando-se que todos os sinais estão de acordo com o esperado na literatura^[168]. Disponibiliza-se o espectro de RMN de ¹³C desse ligante sintetizado, na Figura A4.1 do APÊNDICE A deste Capítulo.

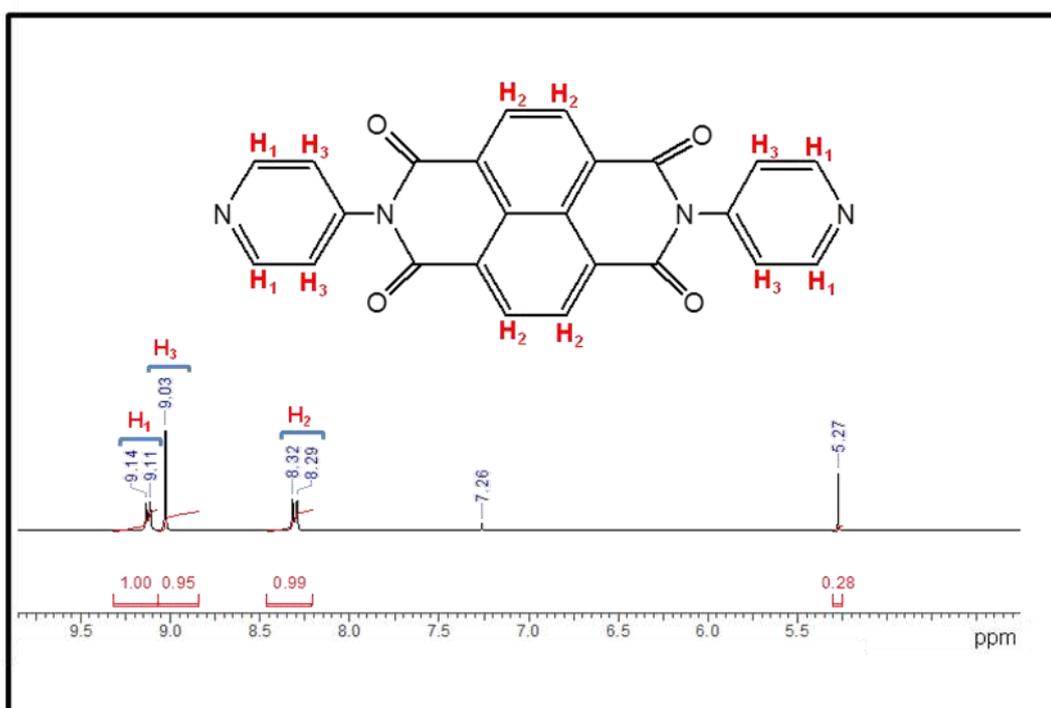


Figura 4.5: Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹H do dpNDI em CDCl₃/CF₃COOH.

4.4.2. Análise Termogravimétrica

A Figura 4.6 mostra as curvas de análise térmica da MOF e seus precursores. O procedimento foi realizado em atmosfera inerte, mostrando-se, como já conhecido na literatura, que o ligante H₂BDC em estado sólido decompõe-se em praticamente duas etapas, a que está relacionada com a perda de água, chegando por volta dos

178°C, ocorrendo a partir dessa temperatura a degradação da parte orgânica, até 600°C^[169]. Quanto ao ligante dpNDI, infere-se na sua análise termogravimétrica, que a remoção das moléculas de DMF ocorrem a 170°C, e que esse ligante orgânico é estável até 400°C, devido a rígida estrutura. Em relação à rede $Zn_2(BDC)_2(dpNDI)_n$, o comportamento é análogo a decomposição termogravimétrica do ligante piridínico já conhecido^[161], e a mesma dopada a 5% não se distancia deste perfil. Vale ressaltar que não se obteve informações significativas que nos permitissem inferir a respeito do mecanismo de decomposição, sendo necessárias futuras investigações neste sentido.

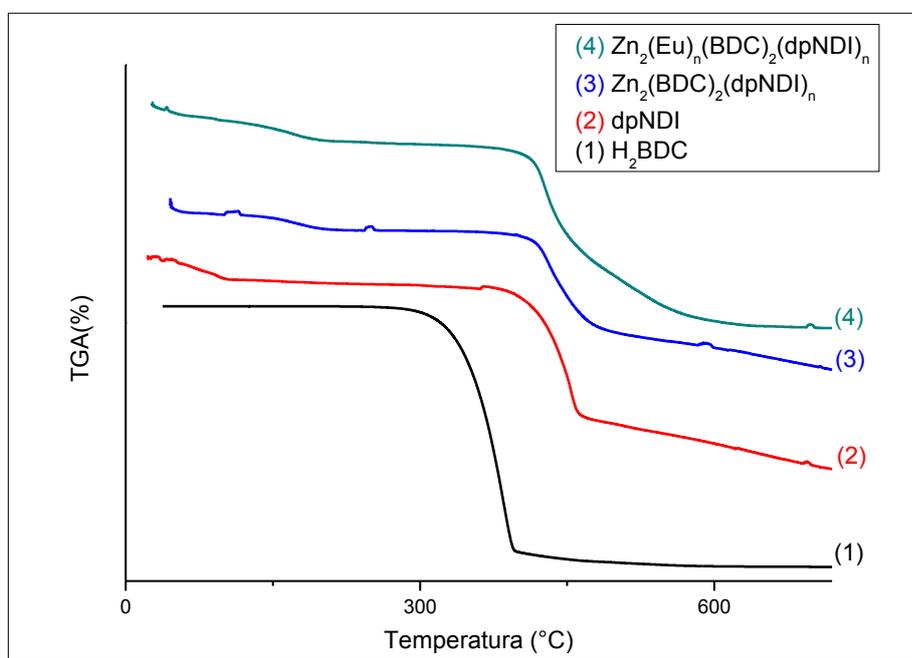


Figura 4.6: Curvas Termogravimétricas, em atmosfera de N_2 , dos precursores e da MOF sem e com dopagem de 5%.

4.4.3. Espectroscopia de luminescência das MOF

Foram medidas as propriedades luminescentes da rede de coordenação $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)_n]$ em estado sólido à temperatura ambiente, uma vez que o composto apresenta bons grupos cromóforos e os processos de excitação e emissão puderam se concentrar nos próprios ligantes. No espectro de excitação, observa-se quando se monitora a emissão em 440, 577 e 586 nm, bandas largas,

centradas em 240 a 560 nm, que de acordo com a literatura, relaciona-se às transições π - π^* dos ligantes, BDC e o dpNDI, presentes na MOF, conforme ilustrado na Figura 4.7. Para $\lambda_{Em} = 440$ nm, ao menos três bandas centradas em 410, 377 e 325 nm são visualizadas, já para λ_{Em} iguais a 577 e 586 nm, observa-se apenas uma única banda centrada em 511 nm.

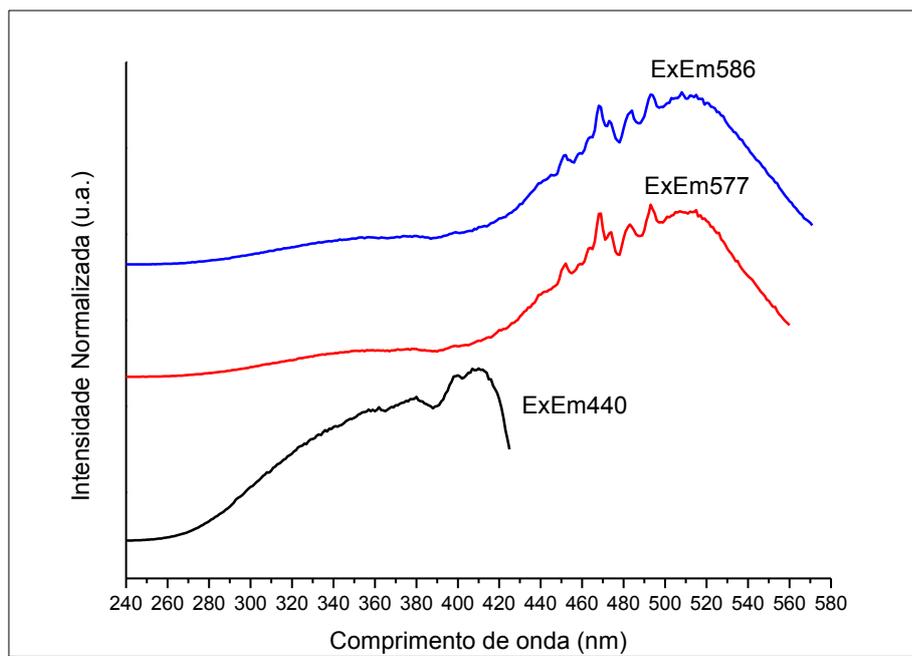


Figura 4.7: Espectros de excitação, monitorando a emissão da MOF sólida e nas condições ambientes.

Para o espectro de emissão, excitando-se em 410 nm, observa-se uma banda centrada em 440 nm. Esse mesmo comportamento é observado com λ_{Ex} iguais a 325 nm, 360 nm e 377 nm, onde se observa uma banda larga na região de 400 a 500 nm, centrada em 440 nm. O espectro de emissão obtido, excitando-se em 511 nm, proporciona o surgimento de uma nova banda entre 525 a 700 nm, centrada em 586 nm, conforme pode ser observada na Figura 4.8. Essas duas bandas relacionam-se com a transição π - π^* , podendo claramente ser indicativas dos dois ligantes orgânicos, cromóforos, presentes nessa rede estudada, o BDC e o dpNDI, acreditando-se que a banda em 350-500 nm esteja relacionada ao ligante BDC.

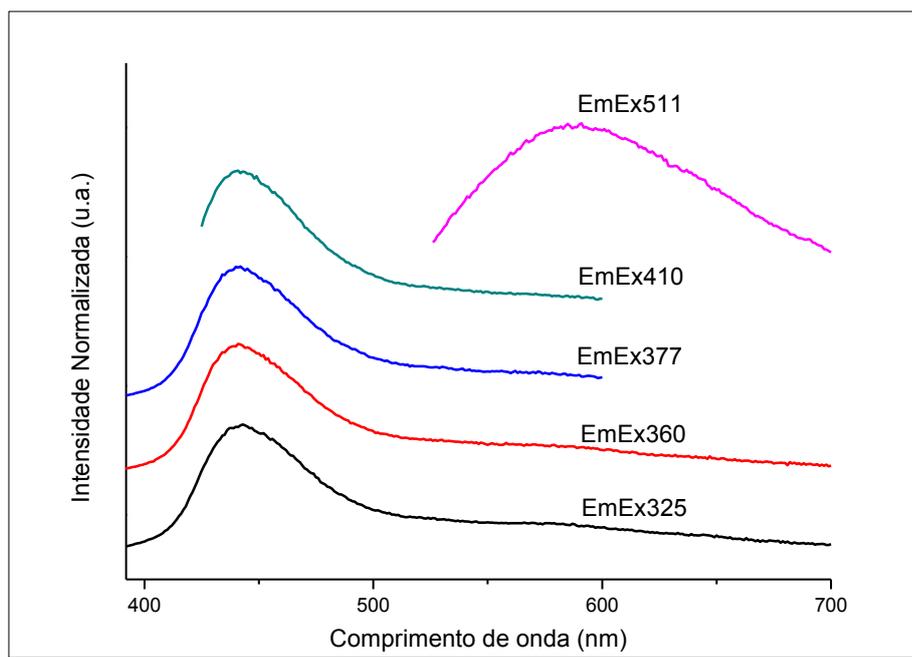


Figura 4.8: Espectro de emissão da rede $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_n$, monitorando a excitação da MOF sólida e nas condições ambientes.

O estudo da espectroscopia de fotoluminescência para esses sistemas dopados (0,1%; 0,5%; 1%; 2% e 5%), permite a visualização dos distintos comportamentos nos espectros de excitação e emissão das amostras, os mesmos estão disponíveis no APÊNDICE A, relacionados a este capítulo, apresentados ao final desta tese.

De maneira geral, observam-se nos espectros de excitação bandas largas, na região de 240-550 nm, identificadas na MOF sem dopagem, as quais são atribuídas aos ligantes da mesma. Os espectros de emissão dos sistemas dopados a 0,1% e 1%, mostram o mesmo comportamento da MOF não dopada, permitindo-os a visualização dois ligantes constituintes da rede. Na região entre 550-720 nm é observado em todas as percentagens à presença das linhas intra $4f^6$, típicas do íon Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ com $J = 0, 1, 2, 3, 4$), os quais podem ser visualizados nos espectros dispostos no APÊNDICE A desta Tese (Figs. A4.2, A4.3, A4.5, A4.6, A4.8, A4.9, A4.14 e A4.15).

Observa-se na Figura 4.9, os espectros de excitação, monitorando sua emissão em 615 nm, com relação ao comportamento do íon európio em função das diferentes percentagens empregadas nos sistemas dopados. Verifica-se que com o

aumento do percentual utilizado na MOF, a região compreendida entre 240 nm a 400 nm, centrada em 300 nm, sofre uma intensificação de banda, indicando a melhor faixa para a sensibilização do íon lantanídeo.

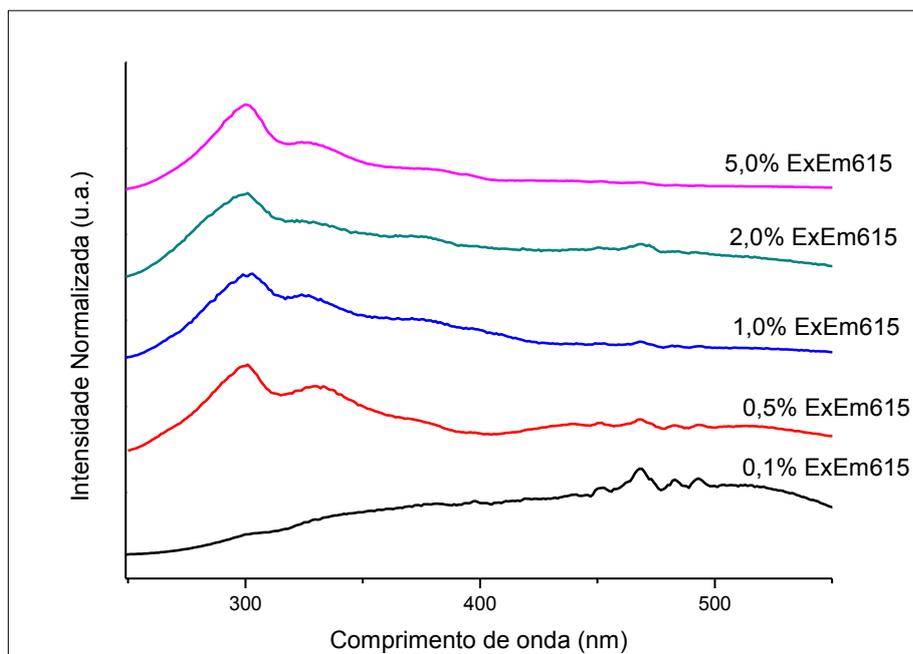


Figura 4.9: Espectros de excitação, com monitoramento λ_{Em} em 615 nm, em função das diferentes percentagens de dopagens.

Verifica-se a partir dos espectros de emissão, Figura 4.10, que a MOF dopada a 0,1%, embora mostre claramente as bandas dos ligantes existentes na rede, as linhas dos sinais do íon Eu^{3+} são pouco intensas. À medida que a percentagem de lantanídeo nos sistemas vai aumentando, as linhas características do európio ficam mais evidenciadas em relação às bandas dos ligantes. O mesmo padrão espectroscópico das linhas do Eu^{3+} fazem-se presentes nas dopagens de 0,5% a 2%, apontando para um mesmo ambiente de coordenação desse cátion frente a essas variações percentuais.

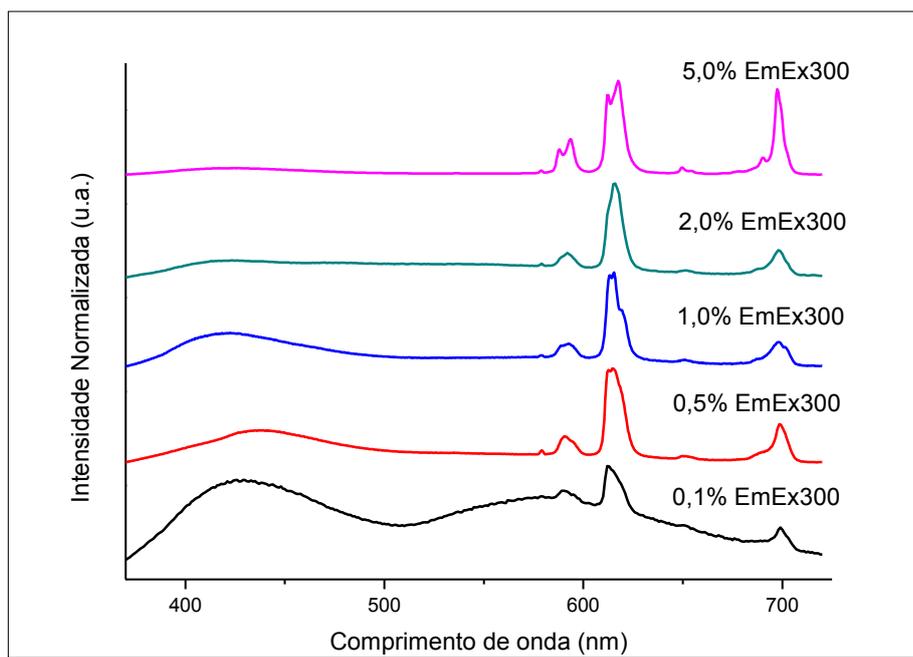


Figura 4.10: Espectros de emissão, com monitoramento λ_{Ex} em 300 nm, em função das diferentes percentagens de dopagens.

Fato curioso pode ser observado no espectro de emissão para a rede dopada a 5%, o qual aponta para uma alteração na relação de intensidade entre as linhas emissivas do íon európio, fato este, que pode está relacionado com alterações na simetria entorno do íon Eu^{3+} [170]. As Figuras A4.22 e A4.23, disponível no APÊNDICE A, ilustra a comparação entre os espectros de emissão a 1% e 5%. A alteração na simetria do lantanídeo pode ser observada através da relação de áreas integradas das transições ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$, com valor igual a 3,39, a 1% de dopagem, e nas transições ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$, de valor igual a 3,33, dopada a 5%, o que dá indícios de alguma mudança na simetria de coordenação do íon Eu^{3+} .

É sabido que, uma das informações que pode ser extraída a partir de uma intensidade pronunciada da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, a qual ocorre através do mecanismo de dipolo elétrico, é em relação à indicação da simetria de coordenação do íon lantanídeo. Nos espectros de emissão (Figuras A4.22 e A4.23 do APÊNDICE A) podemos observar um pico simétrico e de baixa intensidade para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, indicando que, possivelmente, há apenas um único sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Além de que, o fato da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ter sido a mais intensa, pode indicar um ambiente de baixa simetria. Pela associação da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ com

a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, das redes dopadas com 1% e 5%, leva a crer que o cátion lantanídeo deve estar ocupando um sítio com simetria C_n , C_{nv} , C_s com possíveis distorções em sua direção (C_{3h} ou D_{4h}), e que o sistema com 1% de Eu^{3+} , em relação ao de 5% desse mesmo cátion, indica ter uma simetria ainda mais baixa, apontado pelo maior valor absoluto da razão entre as áreas das transições indicadas.

Em virtude de ter-se ajustado o modelo exponencial com a aproximação da função matemática, $y = y_0 + A_1 e^{-(x-x_0)/t_1} + A_2 e^{-(x-x_0)/t_2}$, uma biexponencial, não é possível a separação das componentes de emissão de cada sítio, fato este, que não calculou-se aqui a eficiência quântica do sistema, uma vez que a utilização de um possível valor médio, implicaria em erros grosseiros.

Embora a manutenção da estrutura cristalina da MOF ocorra em todas as dopagens, verificada nos DRXs mais adiante apresentados, os espectros fluorimétricos da rede com 5% de európio se mostra alterado em relação aos demais, levando a crer que o ambiente de coordenação do íon lantanídeo na rede tenha se modificado nesse percentual, fato relevante para investigações mais minuciosas. Na Figura A4.24 do APÊNDICE A, encontra-se o espectro de emissão da rede a 1% e 5%, com suas respectivas transições.

Observa-se, a partir dos espectros de emissão da Figura 4.10, que as mais nítidas manutenções da simetria do íon Eu^{3+} na rede abordada, percebidas pelas melhores definições de linhas espectrais desse íon sonda, dão-se com 0,5; 1,0 e 2,0% de dopagens. Devido a isto, escolheu-se testar a MOF no teor de 1%, uma vez que se encontra entre os dois limites (mínimo e máximo das melhores definições) de dopagens, para os cinco sistemas sintetizados (0,1%, 0,5%, 2% e 5%), como norteador para as sondagens da dopagem mais ideal, em análises frente à molécula de tolueno.

A Figura 4.11 ilustra uma comparação entre os espectros de excitação, monitorando a emissão em 577 nm, para o sistema sem DMF e sem európio, e em 612 nm tanto para a rede dopada a 1% com európio e sem DMF, para a rede dopada no mesmo percentual do cátion lantanídeo e na presença do DMF, quanto para a sua pós-síntese, empregando-se a mesma quantidade, 1%, do cátion dopante. Percebe-se um comportamento muito semelhante para os sistemas

dopados com európio, na presença e na ausência do solvente de síntese, DMF, mesmo por via pós- sintética.

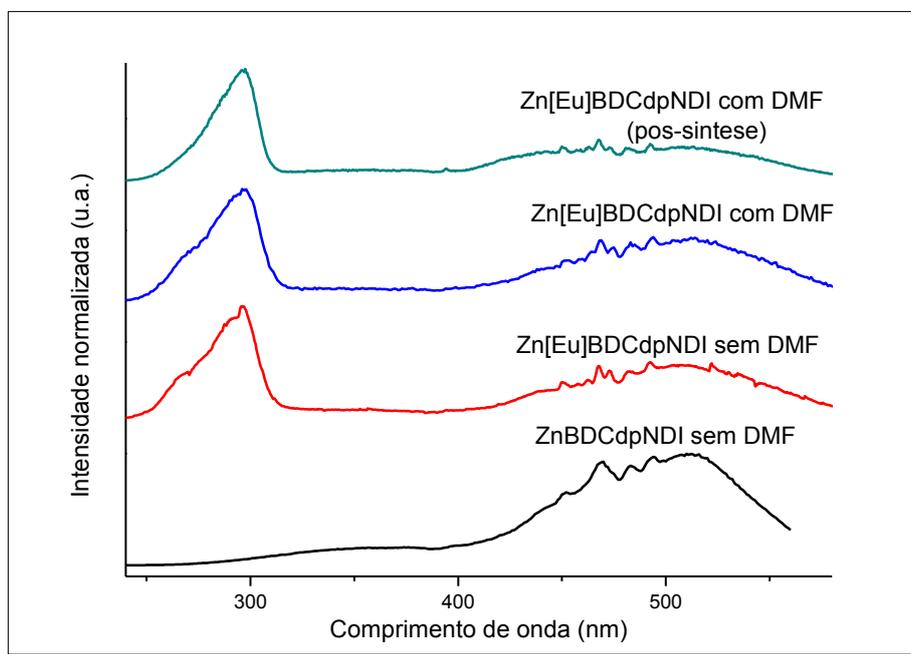


Figura 4.11: Espectros de excitação, com monitoramento λ_{Em} em 577 nm para a rede sem DMF e Eu^{3+} , e λ_{Em} em 612 nm para as redes com 1% de Eu^{3+} .

Os espectros de emissão, exibidos na Figura 4.12, tiveram suas excitações monitoradas em 325 nm, exclusivamente para o sistema $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_n$ sem DMF, e os demais, $[Zn_2(Eu)_n(BDC)_2(dpNDI)]_n$, foram monitorados em 297 nm. Aspectos semelhantes são percebidos nas transições do íon európio dos sistemas dopados a 1%, tanto na ausência quanto na presença do DMF, até mesmo na sua pós-síntese. Pelo fato do zinco não possuir emissão espectroscópica relevante, comparada ao európio, o espectro de emissão na ausência desse lantanídeo, permite a visualização de uma larga banda, centrada em 440 nm, correspondente aos ligantes da rede.

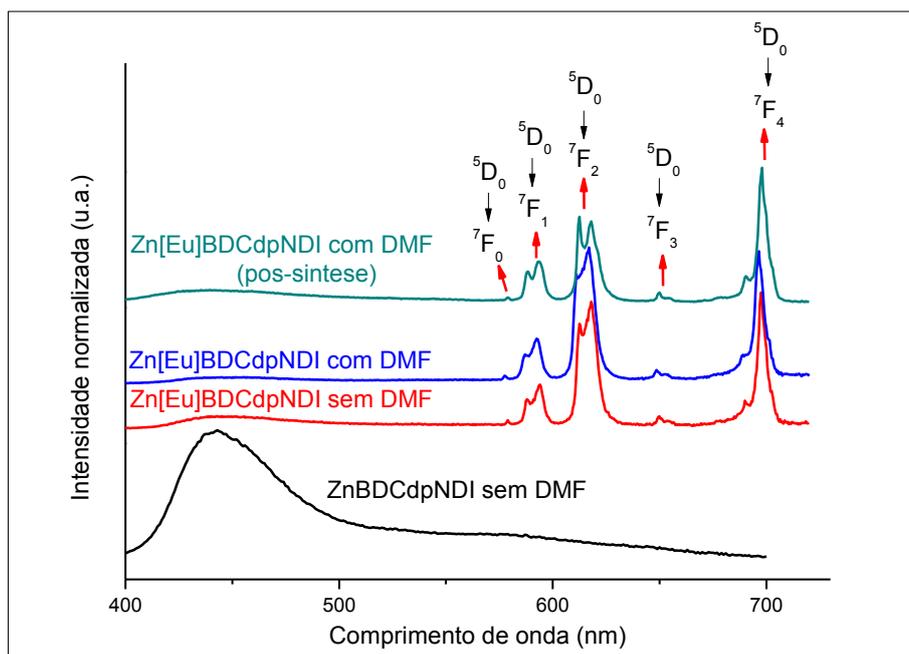


Figura 4.12: Espectros de emissão, com monitoramento λ_{Ex} em 325 nm para a rede sem DMF e Eu^{3+} , e λ_{Ex} em 297 nm para as redes com 1% de Eu^{3+} .

A Figura 4.13, exibe os espectros de excitação, com monitoramento em 516 nm, e o espectro de emissão, com um comprimento de onda de excitação em 325 nm, da rede $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]_n$ na presença do tolueno, estando a banda de excitação centrada em 403 nm e a banda de emissão em 524 nm. Aspectos análogos com seus respectivos espectros de excitação e emissão na ausência do DMF são observados.

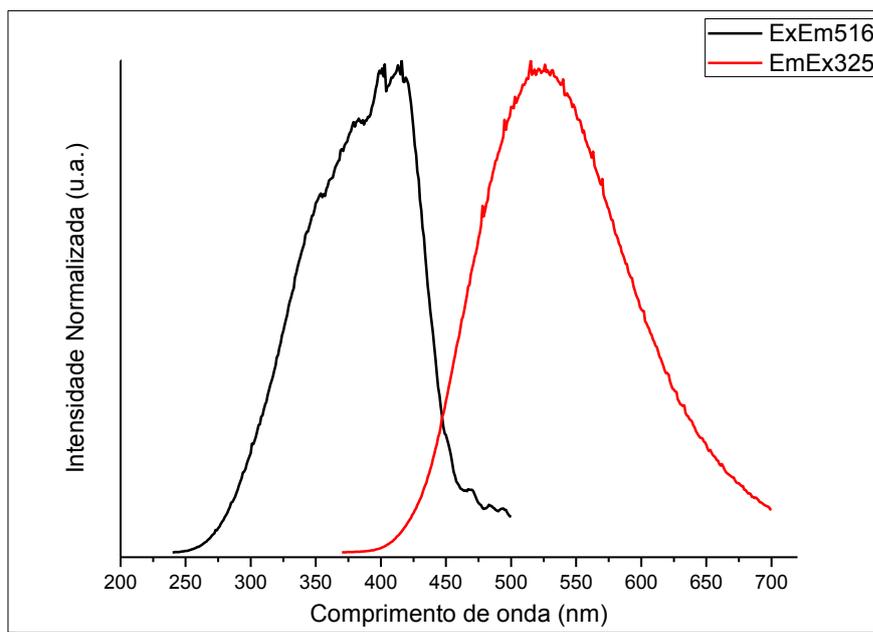


Figura 4.13: Espectros de excitação e emissão da rede sem Eu^{3+} , com monitoramento λ_{Em} em 516 nm e λ_{Ex} em 325 nm, respectivamente na presença do tolueno.

Observam-se na Figura 4.14, os espectros de excitação, monitorando a emissão em 612 nm para a rede, $[\text{Zn}_2(\text{Eu})_n(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})]_n$, dopada com 1% do íon európio com e sem DMF, e em 618 nm na presença do adsorvato tolueno. Verifica-se que não há praticamente diferença alguma, entre os espectros com e sem DMF, o que não se verifica quando a rede está incorporada por moléculas de tolueno, notando-se em 412 nm, a larga banda espectral referente ao monoaromático substituído, enquanto que para a rede sem o adsorvato, na presença ou não do DMF, a primeira banda é identificada em torno dos 298 nm, bem como a larga banda que aparece a partir dos 423 nm.

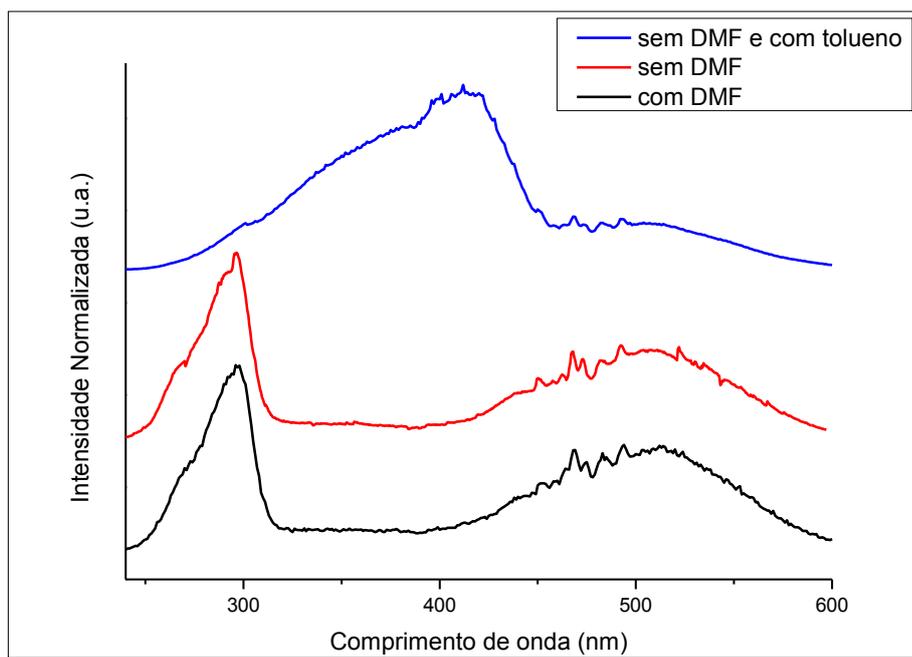


Figura 4.14: Espectros de excitação, com monitoramento λ_{Em} em 612 nm para a rede com e sem DMF, e λ_{Em} em 618 nm para a MOF com o tolueno.

Observam-se na Figura 4.15, os espectros de emissão, excitando-se em 297 nm para a rede, $[Zn_2(Eu)_n(BDC)_2(dpNDI)]_n$, dopada com 1% do íon európio com e sem DMF, e em 301 nm para este mesmo sistema sem moléculas do solvente, DMF, porém na presença do adsorvato tolueno empregado. Verifica-se que praticamente não há maiores diferenças, entre os espectros com e sem DMF, o que não se verifica quando a rede está incorporada por moléculas de tolueno, notando-se em 507 nm, a larga banda espectral referente ao monoaromático substituído, e as transições mais pronunciadas do európio ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-2}$ e 4), localizadas em 593 nm, 618 nm e em 698 nm, respectivamente, fazendo-se presentes nessa emissão.

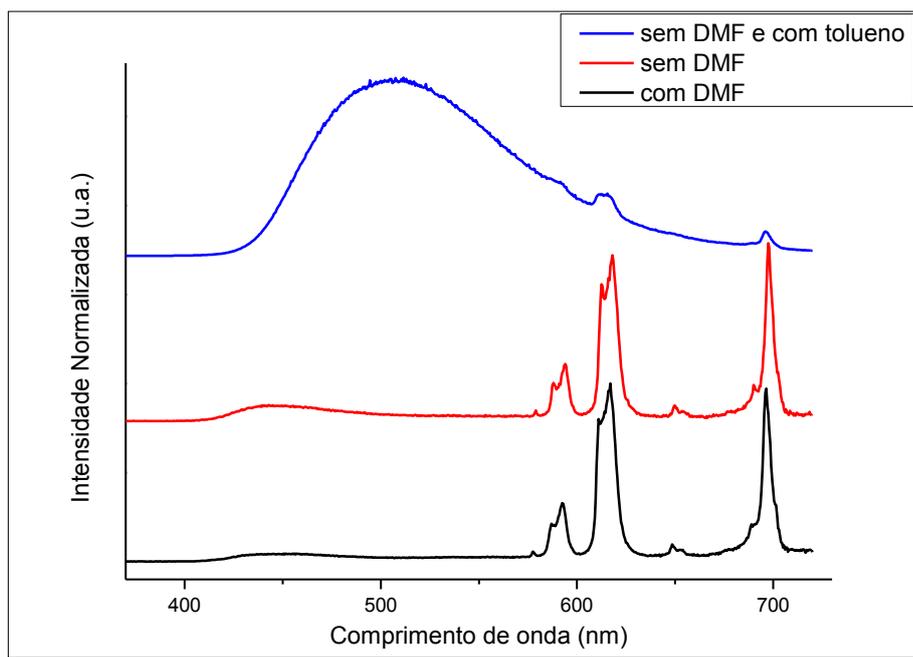


Figura 4.15: Espectros de emissão, com monitoramento λ_{Ex} em 297 nm para a rede com e sem DMF, e λ_{Ex} em 301 nm para a rede com o tolueno.

Com relação à medida do tempo de vida de emissão, a curva de decaimento da rede $[\text{Zn}_2(\text{Eu})_n(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})]_n$ na presença do DMF, Figura 4.16, pôde ser descrita como uma exponencial, com um tempo médio de vida de 0,87 ms. A curva de decaimento do $^5\text{D}_0$ do íon európio presente na rede descrita, foi obtida monitorando-se o comprimento de onda de excitação em 297 nm e o de emissão em 618 nm à 300K.

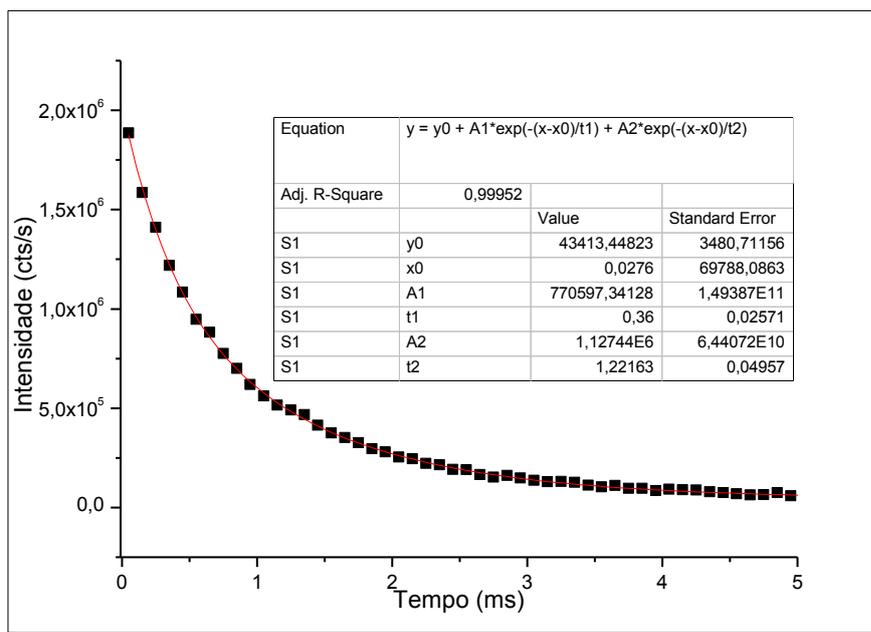


Figura 4.16: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 1% na presença do solvente, DMF.

A Figura 4.17, exibe a curva de decaimento da rede $[Zn_2(Eu)_n(BDC)_2(dpNDI)]_n$ na ausência do DMF, descrita também como uma exponencial, com um tempo médio de vida de 0,89 ms. A curva de decaimento do 5D_0 do íon európio presente na rede descrita, foi obtida com os mesmos comprimentos de onda de excitação e emissão citados acima, à 300K.

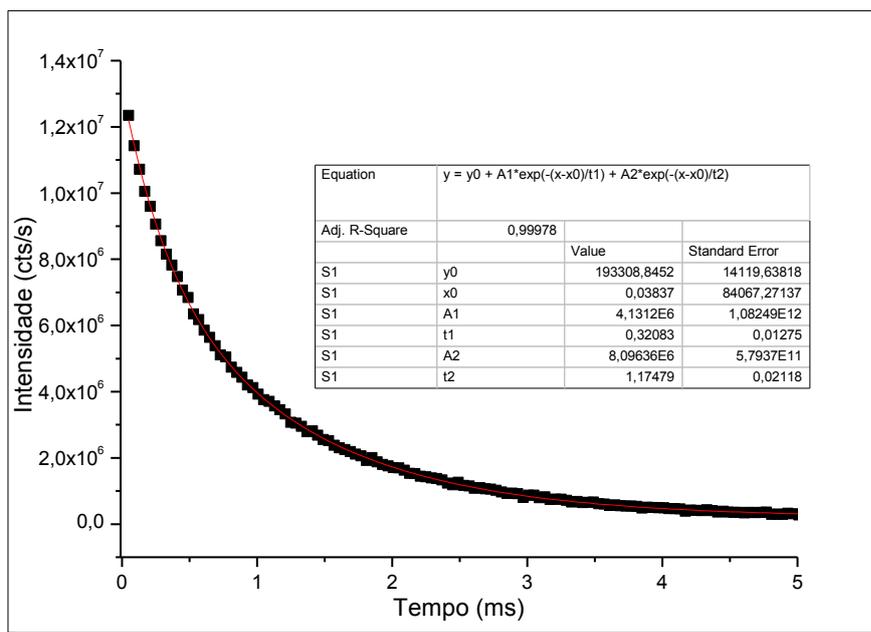


Figura 4.17: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 1% e na ausência do solvente, DMF.

A curva de decaimento da rede $[\text{Zn}_2(\text{Eu})_n(\text{BDC})_2(\text{dpNDI})]_n$ na ausência do DMF e na presença do tolueno (Figura 4.18), foi medida com uma tempo médio de vida igual a 0,79 ms. A curva de decaimento do $^5\text{D}_0$ do íon európio presente na rede descrita, foi obtida com os mesmos comprimentos de onda de excitação e emissão dos demais decaimentos abordados acima, à 300K.

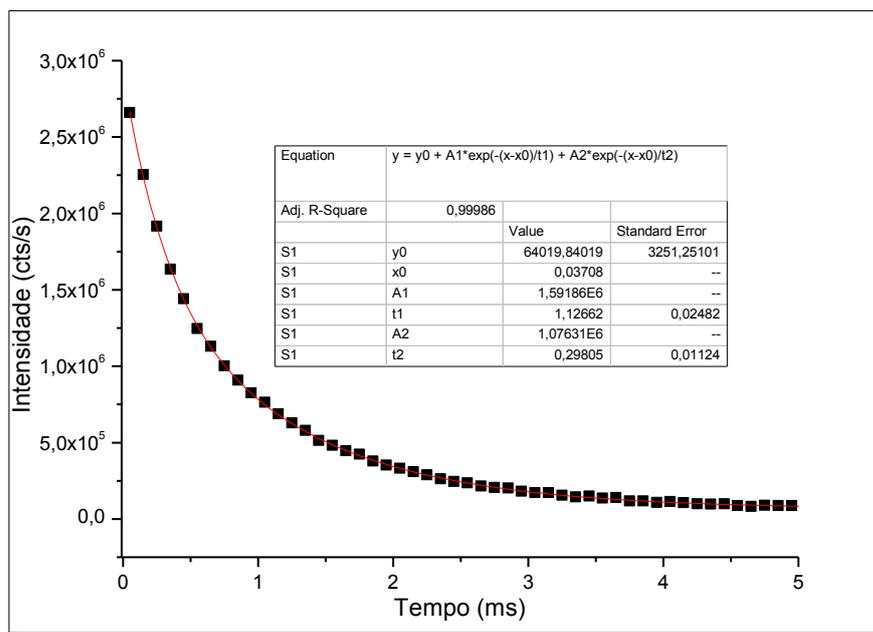


Figura 4.18: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 1% na presença do tolueno.

Encontra-se disponível no APÊNDICE A desta Tese (Figs. A4.4, A4.7, A4.10, A4.13 e A4.16), os tempos de vida das redes dopadas com o íon Eu^{3+} , nas diferentes percentagens (0,1%, 0,5%, 1%, 2% e 5%), sem DMF, monitorando-se o comprimento de onda de excitação em 300 nm e o de emissão em 615 nm à 300K, bem como, os vários tempos de vida (Figs. A4.17-A4.21), da rede dopada à 5%, em diferentes comprimentos de onda de excitação e emissão.

4.4.4. Difração de raios-X de pó

A difração de raios-X de pó do composto apresentada na Figura 4.19 confirma a alta cristalinidade do composto, devido aos picos bem definidos. A análise comparativa do padrão de difração obtido experimentalmente e calculado da estrutura anteriormente publicada, com DMF incorporados nos poros dessa rede, mostra uma íntima correlação entre as mesmas, o que nos permite afirmar que a fase obtida corresponde à encontrada na literatura^[161]. Em ambos os casos, a

orientação de maior intensidade é o plano (201), com a permanência das intensidades relativas, sem a existência de picos adicionais.

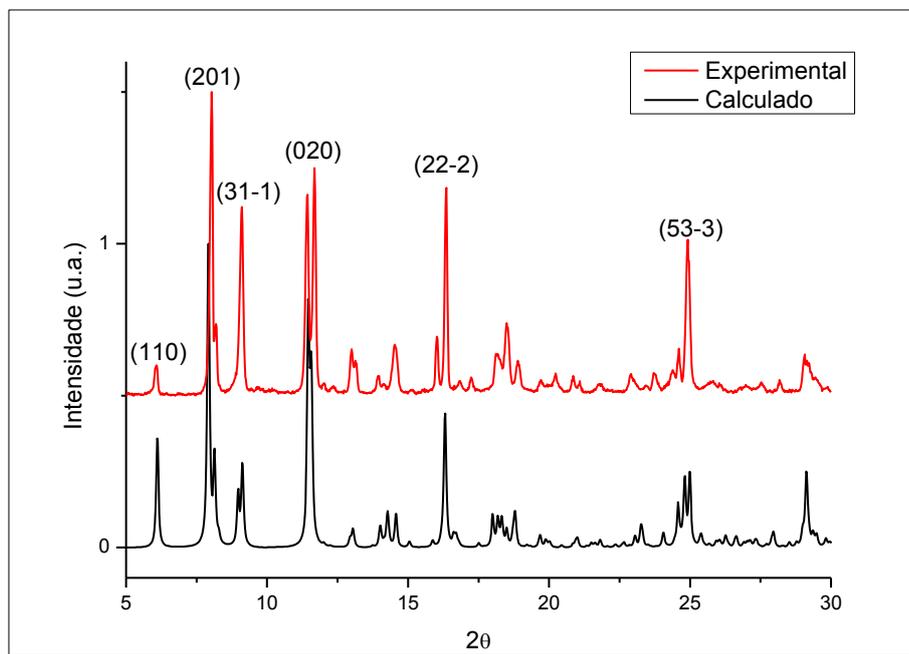


Figura 4.19: Difratogramas experimental e calculado da rede $Zn_2(BDC)_2(dpNDI)_n$ destacando os principais planos de difração.

A maioria dos ligantes nas MOFs contém subunidades aromáticas que podem luminescer mediante a incidência de luz UV ou a excitações no visível (tipicamente no azul – 480 nm), não é de se admirar o grande número de MOFs constituídas com ligantes aromáticos, pelo fato de contribuírem para uma boa capacidade fotoluminescência^[171,172].

O fato de alguns ligantes orgânicos possuírem uma certa fotoluminescência, muitas vezes não é suficiente para determinadas aplicações com base nessa propriedade advinda apenas do ligante, porém a possibilidade de uma rede de coordenação porosa constituída por um ligante que consiga interagir eletronicamente com uma molécula adsorvato, favorecendo consideravelmente a essa propriedade, é algo que se investiga bastante. Porém, a grande dificuldade para tal, dar-se por limitações dessas redes, muitas vezes não terem seletividade química suficiente para a interação favorável de orbitais, isso quando não há uma perda na intensidade do sinal da fluorescência ou fosforescência na resposta à sorção de moléculas do analito^[173,174].

Os requisitos finais do tempo de resposta rápido do sensor de regeneração são dependentes da cinética e termodinâmica de sorção. Aproveitar as propriedades luminescentes das MOFs pode ser uma boa estratégia na detecção de moléculas sorvidas, tanto identificadas pelas mudanças específicas no espectro de luminescência quanto pelas formações de novas bandas fóton emissivas. A grande dificuldade de se aplicar MOFs como quimiossensores está, essencialmente, no sinal da transdução. A maioria dos sensores, envolvendo redes de coordenação, que tem sido relatado é baseada na diminuição da luminescência de íons lantanídeos, ou dos cromóforos aromáticos usados como ligantes. Nesses casos a MOF teria duas funções, a de receptor e a de transdutor, isto é, tanto reconhece moléculas quanto produz (emite) um sinal^[175-177].

Além de se tentar conciliar as propriedades luminescentes de uma MOF que venha a ser aplicada como um sensor molecular investiga-se cada vez mais, a possibilidade de se aumentar a sensibilidade espectroscópica de detecção de uma molécula de adsorvato. Com esse fim, a tentativa de se introduzir na rede $Zn_2(BDC)_2(dpNDI)_n$, uma determinada quantidade do cátion európio, mesmo que ainda pequena, como as percentagens em mmol empregadas, as quais variaram de 0,1 a 5%, tem-se grandes indícios que esse metal possa conseguir atuar como uma sonda óptica, permitindo melhores sinais de identificação de monoaromáticos.

A Figura 4.20 exhibe os difratogramas da rede já então mencionada, com as diferentes percentagens de dopagens, obtida em DMF. Observa-se que todos os sistemas se mostram bem correspondentes, principalmente a 0,1%, 1%, 2% e 5%, apontando para arranjos isoestruturais, enquanto que a 0,5%, não apresenta o pico grafado por asterisco, mas um outro de menor intensidade que o antecede. Fato curioso é percebido que a presença do cátion európio, faz surgir os picos destacados, localizados ente os planos (31-1) e o (020).

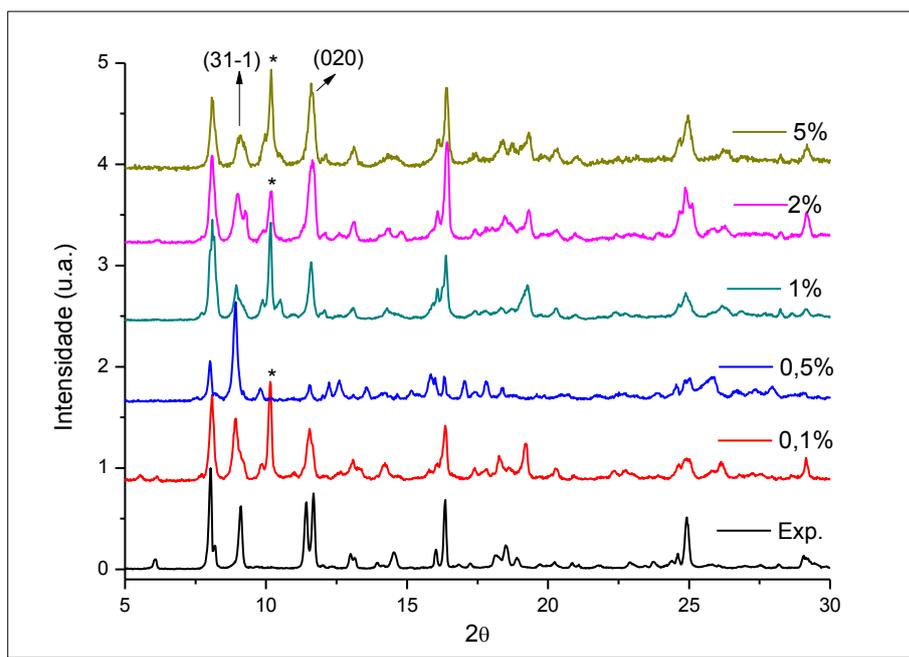


Figura 4.20: Difratogramas das redes dopadas em relação à experimental.

Destaca-se também a observação da possibilidade de uma “pós-dopagem” desse sistema, percebendo-se a preservação das bandas no difratograma, exceto para a grafada com um asterisco, a qual também se faz presente na rede obtida pela síntese solvotermal a 0,5%, conforme ilustrado na Figura 4.21.

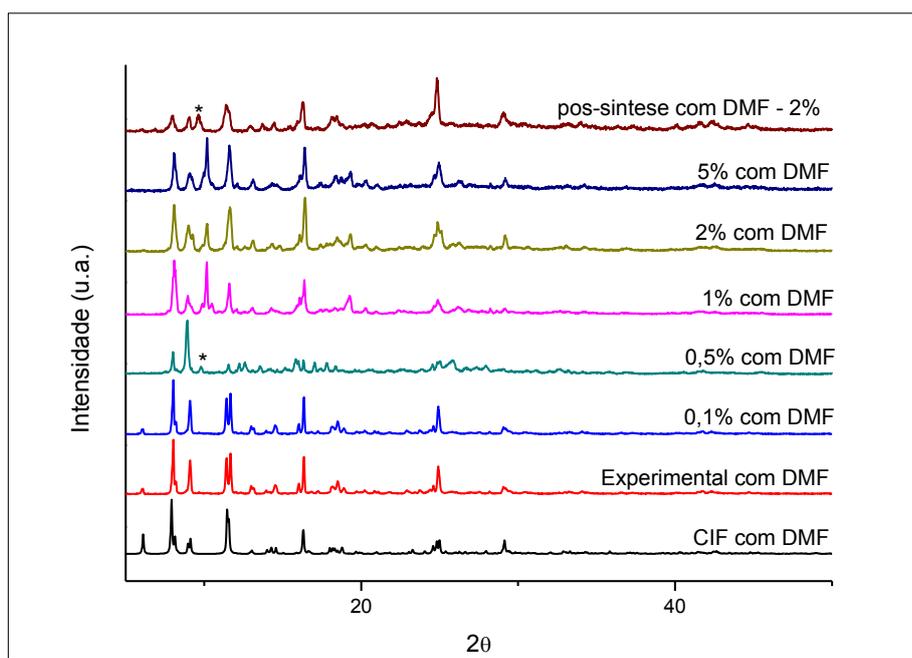


Figura 4.21: Difratogramas da rede $Zn_2(BDC)_2(dpNDI)_n$ dopada e da sua pós-síntese.

A difração de raios-X de pó da rede em tela, sem a presença do DMF, encontra-se na Figura 4.22. Percebe-se a permanência da sua alta cristalinidade. A análise comparativa do padrão de difração obtido experimentalmente e calculado dessa estrutura mostra uma boa correlação entre as mesmas, o que nos permite afirmar que a fase obtida após a extração das moléculas de DMF, corresponde à encontrada na literatura^[161]. Em ambos os casos, a orientação de maior intensidade é o plano (020), com a permanência das intensidades relativas, sem a existência de picos adicionais.

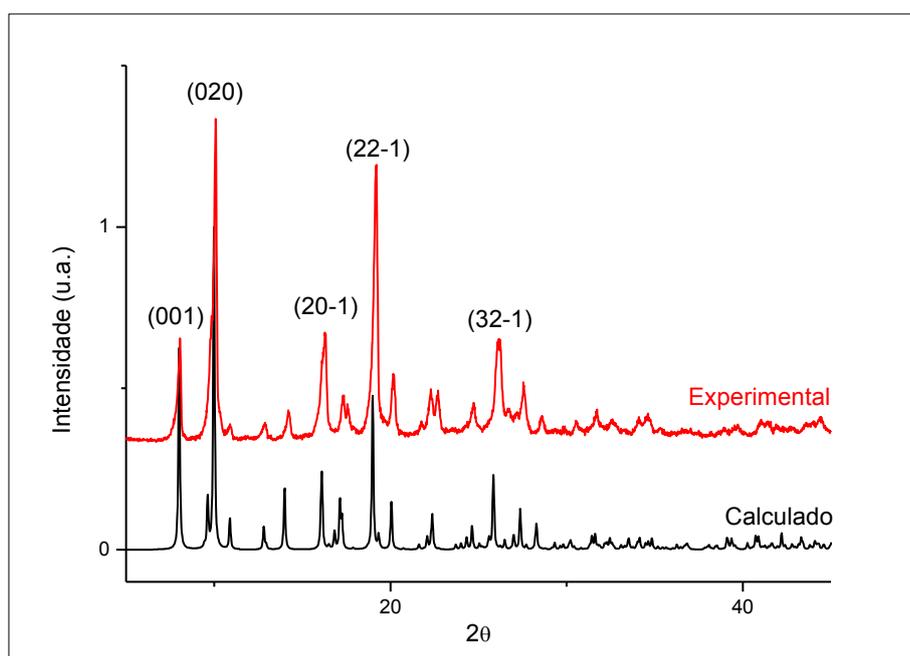


Figura 4.22: Difratogramas experimental e calculado da rede $Zn_2(BDC)_2(dpNDI)_n$, sem DMF, com destaques dos principais planos de difração.

Os difratogramas dos sistemas dopados, sem DMF, podem indicar fases diferentes, tanto para algumas percentagens quanto em relação à rede sem dopagem. Percebe-se que as estruturas a 0,1% e 0,5% são semelhantes, e as dopadas a 1, 2 e 5%, são coincidentes, apresentando fases distintas em relação ao seu padrão de difratograma calculado, conforme pode-se observar na Figura 4.23. Investigações espectroscópicas, mais minuciosas, precisam ser realizadas, para uma melhor compreensão com relação aos deslocamentos e surgimentos de novos picos, à medida que o DMF é retirado dos poros da MOF.

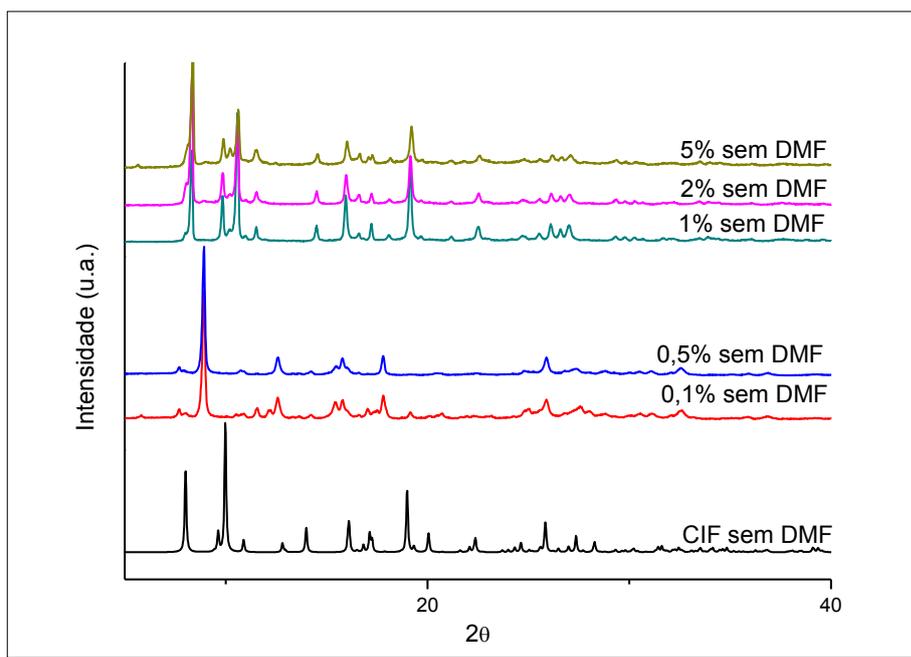


Figura 4.23: Difratomogramas das redes dopadas em relação à sua estrutura calculada.

Existem MOF com reduzida capacidade luminescente, mas com potencialidades de ser empregada como sensor óptico, desde que essa rede de coordenação consiga promover uma resposta espectroscópica mediante a sorção de moléculas hóspedes, o que restringe sua aplicação, pois não são todas as moléculas que podem funcionar como um hóspede, para isto faz-se necessário que estas possuam uma boa capacidade doadora ou receptora de elétrons para que possam ativar o sistema sensor [175-177].

A princípio, qualquer propriedade que mude em função do hóspede, pode ser medida como um sinal de detecção. Já é sabido que a espectroscopia de fluorescência está muito bem estabelecida, e os limites de detecção podem atingir o mesmo nível molecular [178,179].

Testes preliminares de adsorção com tolueno podem indicar que a presença deste solvente nos poros da rede, principalmente em relação às MOFs a 2 e 5%, tende a orientar para uma estrutura cristalina correspondente ao seu padrão de DRX. O sistema dopado a 1%, distinguiu-se por praticamente um pico adicional, marcado com um asterisco, conforme observa-se na Figura 4.24.

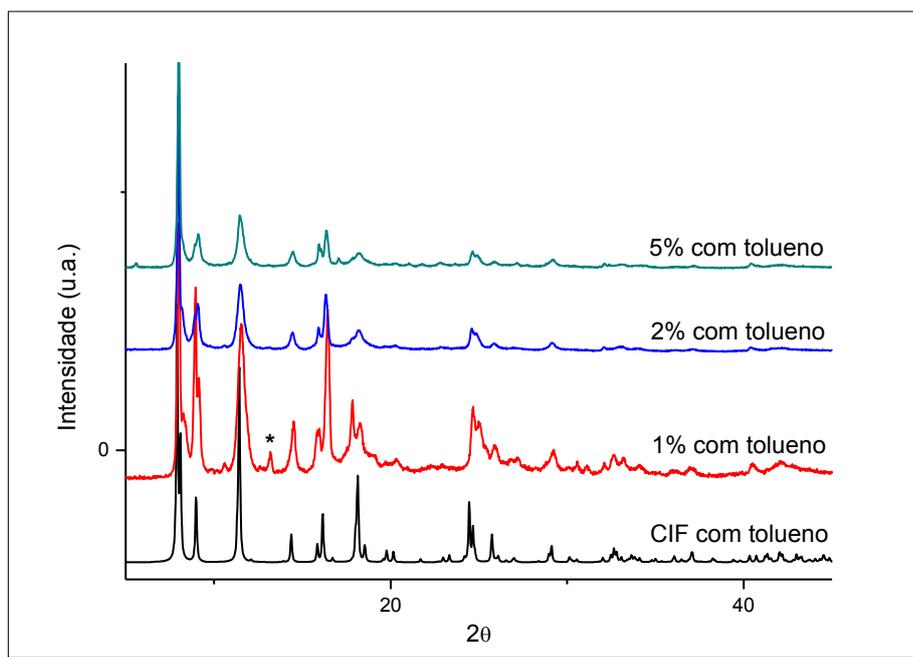


Figura 4.24: Difrátogramas das redes dopadas adsorvidas com tolueno, em relação à sua estrutura calculada.

4.5. Conclusões e Perspectivas

Conclusões

Percebe-se que a intensidade do sinal luminescente é dependente da interação entre o ligante dpNDI e a molécula do adsorvato, no caso analisado neste estudo, a molécula de tolueno.

Mudanças nos espectros fluorimétricos são observados em comparação com a rede dopada sem o tolueno, análises mais detalhadas precisam ser inferidas em relação ao quão mais vantajoso pode se mostrar esta rede dopada, a fim de fornecer melhores sinais de detecção frente à moléculas de adsorvato, uma vez que até o presente momento o quanto de ganho no sinal de detecção não foi determinado.

Padrões espectroscópicos, utilizando-se a resposta da MOF dopada a 2% como o branco, pode fornecer um padrão na identificação de COVs desconhecido. A intensidade da taxa de emissão do ligante dpNDI e do íon európio, depende significativamente da eficiência da transferência de energia do ligante para o Eu^{3+} , enquanto que o rendimento quântico total da $[\text{Zn}_2(\text{Eu}^{3+})\text{BDC}_2(\text{dpNDI})_n]$ é uma contribuição de ambos, tanto do ligante quanto da emissão do íon lantanídeo.

Perspectivas

- Investigar de forma mais minuciosa, via espectroscopia de fotoluminescência, possível modificação do ambiente de coordenação do íon európio na rede dopada a 5%, aprofundando-se na relação entre a manutenção da estrutura, com a mudança da simetria do Eu^{3+} neste percentual de dopagem, verificando-se ainda, até que percentual de dopagem o seu grupo pontual de simetria pode sofrer alterações, e em que esse aspecto pode favorecer ou não a interação entre o íon sonda com moléculas de adsorbato, em termos de transferência de energia, para resultar em melhores sinais de detecção espectroscópica;

- Realizar ensaios de adsorção “*in line*”, adaptando-se no equipamento fluorimétrico, utilizado para aquisição dos espectros mencionados, aparatos que possam permitir a chegada e o contato dos vapores de benzeno, tolueno, xilenos e clorobenzeno diretamente no sistema em questão, na tentativa de se investigar

especialmente os espectros emissivos da rede dopada com Eu^{3+} , à medida que as moléculas desses monoaromáticos comecem a chegar nas cavidades da MOF até a sua saturação, com intuito de poder-se aplicar como um “dosímetro” para essas moléculas adsorvatas.

4.6. Considerações Finais

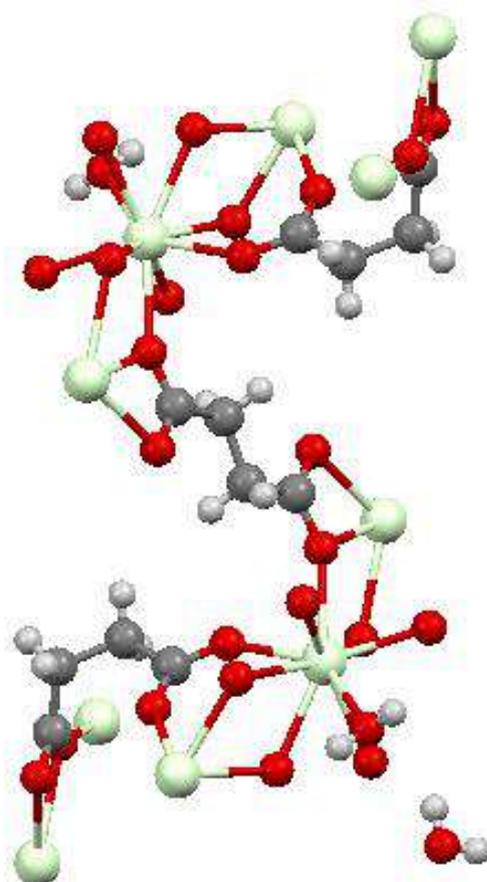
O interesse por dispositivos miniaturizados e portáteis perpassa também pela iniciativa de reconhecimentos moleculares mais sofisticados, aqui podendo-se está relacionado pelo emprego de um íon sonda, uma vez que, MOFs com um único centro metálico, e sendo esse um cátion não lantanídeo, pode ter seus sinais de detecção menos pronunciado e/ou mais mascarados por sinais de outros componentes eventualmente presentes numa mistura líquida ou gasosa, que possam interferir na detecção espectrofotométrica de cada um deles.

Sabe-se que são muitas as dificuldades encontradas na obtenção de MOFs que consigam responder seletivamente para uma determinada molécula, ou para um grupo de moléculas^[161], o efeito de um íon sonda com propriedades luminescentes potenciais pode favorecer consideravelmente nessa perspectiva.

A estratégia de se obter um sistema sensor capaz de identificar o que se deseje, não é desafiado apenas pelos problemas de identificação propriamente ditos, mas também pelas possibilidades das várias interferências que possam estar associadas a essas detecções^[180].

Além das abordagens computacionais para triagens de MOFs que possam atuar nessa perspectiva, associadas a sínteses de novos ligantes orgânicos, bem como a construção de novas redes de coordenação, ora empregando-se ligantes recém-descobertos, ora fazendo uso de ligantes já bem conhecido na literatura para obtenção de estruturas porosas, não se faz mais importante do que a investigação da viabilidade no que se refere a efeitos de íons que possam funcionar como sonda em uma rede já desenvolvida, como busca por melhores potencialidades em termos de detecções espectroscópicas.

5. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS COM ÍONS LANTANÍDEOS DERIVADOS DO ÁCIDO SUCCÍNICO E SEUS COMPÓSITOS



5.1. Introdução

A utilização de metais de transição na construção de redes de coordenação já é bastante divulgado na literatura, portanto, esses sistemas com íons lantanídeos são menos explorados, embora nos últimos quinze anos venha-se percebendo um exponencial aumento em termos de investigações com estes cátions^[181,182]. Estes íons possuem interessantes características que os tornam interessantes para o desenvolvimento de novos materiais^[183, 184].

Ligantes alifáticos flexíveis resultam em estruturas mais densas^[185-189], normalmente consistem em cadeias lineares saturadas, funcionalizadas com grupos nucleofílicos, em especial ácidos carboxílicos. A estrutura livre de insaturações permite a rotação das ligações químicas ao longo de toda cadeia orgânica, isto é, estes podem adotar diversas conformações durante o processo de formação da estrutura da rede^[72].

Desta maneira, o ligante ácido succínico pode apresentar diferentes conformações e diferentes modos de coordenação, ainda que numa mesma estrutura cristalina considerada, o que pluraliza o número de produtos que podem ser obtidos, a depender das condições sintéticas empregadas. Por essa “falta de rigidez”, a livre rotação entre os átomos vizinhos da cadeia carbônica proporciona diversos modos de conformações estruturais, e foi justamente nesse intuito que esta Tese tentou observar o efeito da contração lantanídica na matriz carbonácea de carvão ativado, não com enfoque apenas nas MOFs isoladas, mas como precursoras dos compósitos obtidos a partir desse ligante e dos respectivos íons lantanídeos; Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e o Yb³⁺.

Será apresentado neste Capítulo à síntese e caracterização de novos compósitos, tipo LnSuc@CA (Ln = Pr Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Tm; Suc = succinato; CA = carvão ativo), os quais poderão ser testados tanto suas capacidades adsorptivas quanto seletivas, frente a determinadas moléculas adsorvatas.

5.2. Aplicações de MOFs baseadas em íons Ln(III) e ácido succínico na formação de Materiais Funcionalizados e Multifuncionais LnSuc@CA (Ln = Pr Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Tm; Suc = succinato; CA = carvão ativo)

A propriedade mais relevante dos lantanídeos é que, com exceção dos cátions, Yb^{3+} e Lu^{3+} , todos possuem a camada 4f incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão a 5d e 6s, as quais participam das ligações do elemento, deixando a camada 4f, ainda que incompleta, blindada pelas mais externas, inclusive pelos orbitais 5p e 5s, os quais possuem uma maior extensão radial. Por esses orbitais possuírem extensão radial limitada, eles não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes^[190]. Uma vez mencionando-se aspectos sobre os lantanídeos, importante mencionar que os íons Yb^{3+} e Lu^{3+} são os únicos que possuem a camada 4f completa e que todos os íons desta série, comumente apresentam o estado de oxidação 3+, embora alguns deles possam aparecer nos estados 2+ e 4+^[191].

As camadas externas totalmente preenchidas tornam estes metais quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f e principalmente as propriedades óticas. A blindagem desses íons trivalentes faz com que eles não sintam significativamente a influência do campo cristalino em relação aos ligantes que estejam coordenados com eles, de modo que o caráter atômico em diferentes ambientes químicos são consequências desses estados energéticos existentes. Desta maneira, os lantanídeos possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível^[192].

Pelo fato desses íons absorverem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições f-f), a blindagem dos elétrons do orbital 4f também mostra que o espectro de absorção dos lantanídeos é fracamente perturbada depois da complexação desses cátions com ligantes orgânicos^[192]. Em princípio, os íons lantanídeos são classificados em virtude de suas faixas de emissão, de modo que os dois cátions considerados como emissores fortes desta série, com fluorescência na

região do visível, é o Eu^{3+} e o Tb^{3+} (Eu^{3+} : $614 \text{ nm} - {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e o Tb^{3+} : $545 \text{ nm} - {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$). Também foram utilizados nesta pesquisa os íons Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , sendo esses, emissores fracos na região do infravermelho próximo e na região do visível, em comparação aos dois cátions informados acima com suas respectivas transições. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas^[193].

A utilização de estruturas orgânicas mais flexíveis vem se desenvolvendo bastante, tanto as comerciais quanto as obtidas a partir de rotas sintéticas não tradicionais^[194-198]. O ligante succinato é flexível devido à presença da ligação sigma entre os carbonos hibridizados em sp^3 da cadeia carbônica, essa não rigidez acarreta numa livre rotação entre os átomos vizinhos da cadeia carbônica proporcionando os diversos tipos de conformações estruturais ilustrados na Figura 5.1.

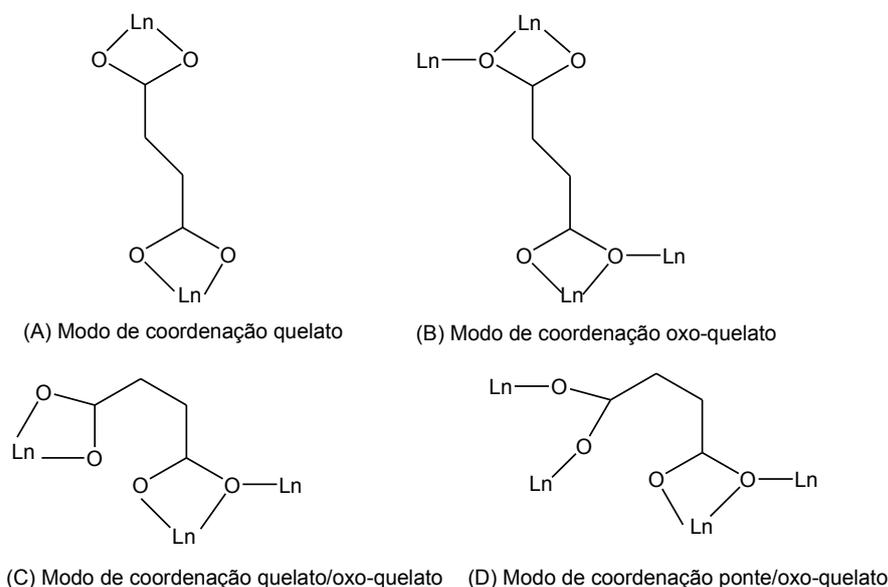


Figura 5.1: Possibilidades de conformações espaciais, com seus respectivos modos de coordenação do ácido succínico com o lantanídeo. (Ln = Lantanídeo) [Adaptado da referência 198]

Importante abordar que a metodologia de síntese dos succinatos dos respectivos sais de lantanídeos constitui um campo vasto de pesquisa, principalmente pelas influências diretas que as condições de sínteses exercem

sobre a formação estrutural. Como por exemplo, quando a síntese é realizada a 120 °C, tem-se a formação de um sistema triclinico contendo três íons succinatos cristalograficamente distintos. Estudos mostram que mudanças nos parâmetros de síntese (temperatura, pH, proporção metal/ligante, e etc) podem favorecer obtenções de estruturas diferentes^[199].

Com isso percebe-se a versatilidade desse ligante flexível, succinato, o qual pode ligar-se por meio de diferentes modos de coordenação. A Figura 5.2 mostra a estrutura da unidade assimétrica da MOF - succinato de európio, em sistema triclinico, obtido por Cui *et al*^[200], podendo perceber a sua tridimensionalidade.

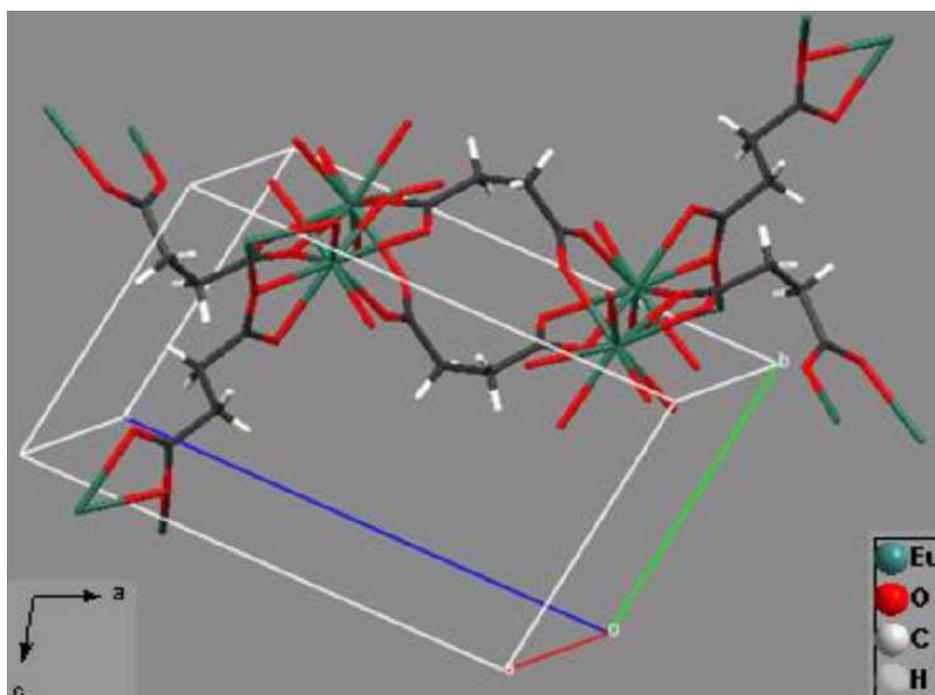


Figura 5.2: Estrutura da unidade assimétrica da MOF com Eu^{3+} /succinato triclinico^[198].

MOF usando ácido succínico como ligante foram sintetizadas com quase toda a série dos lantanídeos, mas o campo de aplicação ainda não é muito estudado. São praticamente três aplicações encontradas na literatura: luminescência na região do visível, comportamento magnético e em reações de catálise orgânica. Com relação às propriedades espectroscópicas, apenas alguns artigos relacionam tal propriedade com os cátions Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , os quais discutem sem maiores profundidades seus espectros de emissão ^[200 - 202].

As mais recentes tecnologias requerem utensílios com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Os materiais híbridos tratados nesta Tese foram preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos aparelhos multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de aparatos que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância^[203].

Materiais multifuncionais são estruturas projetadas que podem ser facilmente preparados e modificados com grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes contribuições nas propriedades do material resultante, o que possibilita modificações nas propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico^[204, 205].

O processo de funcionalização, basicamente, é formar, ou introduzir, uma nova função química na estrutura metalorgânica considerada. Após a inserção do novo grupamento funcional ao sistema, a nova rede pode se tornar mais reativa e/ou mais específica para um determinado emprego. Em sínteses de compósitos e nanocompósitos é importante a funcionalização da matriz em virtude da afinidade química reduzida entre os compostos de origem inorgânica e orgânica. A compatibilidade com a matriz polimérica pode ser melhorada através da modificação química superficial das partículas dos componentes. Tal processo de funcionalização de redes de coordenação é de fundamental importância na síntese dos compósitos, pois irá fornecer uma melhor compatibilidade química entre a matriz e a rede, promovida por uma melhor adequação química entre os componentes por intermédio de ligações de hidrogênio, interações dipolares ou ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica^[206].

As MOF são integradas a esse grupo de materiais multifuncionais, pois apresentam uma gama de aplicações, inclusive a grande possibilidade de reações pós-sintéticas. Versado anteriormente, a presença de grupamentos carboxílicos é de fundamental importância para a condição de coordenação das MOFs, quer sejam em ligantes rígidos ou flexíveis, pela viabilidade dos modos de coordenação^[74, 207].

Já a algum tempo se utiliza o termo MOFs multivariadas (MTV-MOF), onde múltiplas funcionalidades orgânicas são incorporadas dentro de uma mesma rede, proporcionando muitas possibilidades de coordenação entre as partes envolvidas, diversificando e controlando bastante os tipos e formatos de seus poros, constituindo desta maneira mais alternativas em termos de aplicações para esses materiais. Pode-se dizer que é com o advento da pós-síntese, que a Química Supramolecular tem sofrido fortes, rápidas e consideráveis ampliações. Ainda em relação à funcionalidade das MOFs, influenciadas pelas interações eletrônicas entre seus precursores, como também entre as os grupos funcionais presentes na mesma, já se têm relatos de técnicas que visam criar ambientes químicos distintos (heterogeneidade) dentro da própria rede de coordenação, modificando a reatividade dos poros, favorecendo por exemplo, a criação de sítios catalíticos^[208].

As multifuncionalidades das MOFs estão indo além das suas propriedades porosas e funcionalizadas. Em virtude dos diversos procedimentos de obtenções e modificações sintéticas, no seu tamanho e morfologia, vários grupos de pesquisas tem investido em sínteses de MOFs nanocristalinas, a fim de serem aplicadas em membranas e películas muito finas. Em 2003, a síntese desses nanocristais foi realizada à temperatura ambiente com a MOF-5 (testada na adsorção de gás hidrogênio), resultando em cristais com tamanhos entre 70 a 90 nm. Com isso, os “jogos” de possibilidades em termos de composição, estrutura, funcionalidade, porosidade e alterações de uma MOF, estão fazendo com que sistemas cada vez mais específicos possam avançar, motivando ainda mais a produção de materiais cada vez mais sofisticados^[208].

Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade termoquímicas dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. O desenvolvimento desta área acelerou-se desde a década de 80, destacando-se a preparação de géis inorgânicos, impregnados por polímeros orgânicos^[209].

Essa grande versatilidade associada às suas propriedades ópticas, estabilidade química e termomecânica fazem com que esses materiais se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações, como por exemplo,

no desenvolvimento de sensores químicos^[210], aplicações ópticas^[211], biomateriais^[212], em catálise^[213], revestimentos^[214], aplicações cromatográficas^[215], preparação de membranas e materiais compósitos^[216], de modo que, as funcionalidades presentes numa estrutura dessa natureza devam trabalhar em sinergia para oferecerem vantagens que vão além da capacidade de cada componente individual. Materiais com esse perfil impactam positivamente por reduzir tamanho de sistemas, peso, custos, consumo de energia, além de melhorar a eficiência, segurança e versatilidade^[204].

O grande interesse por modificações controladas em superfícies de estruturas sólidas vem das promissoras possibilidades para, entre outras aplicações, a obtenção de compósitos com polímeros orgânicos apresentando interações maximizadas entre as fases orgânica e inorgânica. A necessidade do processo de funcionalização nas MOFs a partir de moléculas que reajam quimicamente com a estrutura da rede metalorgânica, ligando-se covalentemente a elas, surge do aumento das aplicações potenciais com a perspectiva de controle dessas superfícies com a presença de moléculas orgânicas ligadas^[206].

Recentemente, o Grupo de Pesquisa do Professor Severino Alves Júnior demonstrou as potencialidades da inserção de cristais de MOFs nos poros do carvão ativo (MOFs@CA), através da síntese *in situ* usando o método hidrotérmico^[145]. Por este novo material ter apresentado excelente desempenho em diferentes valores de pH na desintoxicação de aldicarbe *in vivo* via processo adsorativo, esforços de se continuar sintetizando compósitos dessa natureza com outros íons lantanídeos, a fim de ampliar as possibilidades de aplicações desses compósitos com outros adsorvatos também representou interesse dessa Tese.

5.3. Materiais e Métodos

5.3.1. Reagentes

Todos as sínteses desse capítulo foram realizadas usando reagentes de grau analítico adquiridos comercialmente sem purificação prévia e estão listados na Tabela A5.1, disponível no ANEXO 2 deste trabalho.

Tanto as informações do ligante comercial, quanto dos óxidos de lantanídeos empregados nas sínteses descritas abaixo encontra-se especificado na Tabela supramencionada. O hidróxido alcalino empregado para a desprotonação do ligante de síntese, ácido succínico, está listado na Tabela A4.1.

O carvão utilizado na síntese de todos os sistemas carbonáceos foi o: Carvão Ativo em pó P.A (Purificado), da marca Dinâmica Ltda, de referência [7440-44-0].

5.3.2. Sínteses das MOFs (LnSuc; Ln = Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺)

Antes de se descrever as sínteses das MOFs e compósitos a partir dos íons lantanídeos e do ácido succínico, importante comentar que a preparação dos cloretos de lantanídeos empregados em todas as sínteses abordadas neste capítulo, encontra-se já mencionada no tópico 4.2.3, do Capítulo 4 desta Tese.

Todos os procedimentos descritos aqui foram análogos para as MOFs (LnSuc), sintetizadas neste capítulo, obedecendo à proporção, em mmol, de 1:1 (metal-ligante).

Em um reator de aço inoxidável com recipiente interno de teflon, comumente utilizado no BSTR (Figura 20), foi adicionado 10,0 mL de água destilada, seguido de 0,059 g (0,5 mmol) do ácido succínico, elevando-se, posteriormente, o pH da solução com hidróxido de sódio, NaOH, 1 mol.L⁻¹, à 5-6, verificando-se com papel indicador. Após essa etapa, foram acrescentadas as massas correspondentes, a 0,5

mmol, de cada um dos lantanídeos empregados, nos seus respectivos reatores, perfazendo os seguintes valores:

- Ln = Pr³⁺ → 0,1867 g;
- Ln = Nd³⁺ → 0,1793 g;
- Ln = Sm³⁺ → 0,1824 g;
- Ln = Eu³⁺ → 0,1832 g;
- Ln = Gd³⁺ → 0,1859 g;
- Ln = Dy³⁺ → 0,2283 g;
- Ln = Er³⁺ → 0,1909 g;
- Ln = Tm³⁺ → 0,1917 g.

Após este procedimento, levou-se cada reator, depois de bem vedado, para o forno programável ou estufa, aquecendo-os a 120°C por quatro dias. Finalizando o processo com o resfriamento de cada sistema obtido, seguido de suas filtrações e recolhimento de seus cristais formados.

5.3.3. Síntese da MOF e do seu compósito com “*mix metal*” (LnSuc e LnSuc@CA; Ln = Eu³⁺ + Tb³⁺)

A síntese da MOF constituída pela co-dopagem (*mix metal*) dos cátions európio e térbio, utilizando-se o ligante succinato, deu-se pesando os mesmos 0,5 mmol do ácido succínico, colocando-o num reator com 10,0 mL de água destilada e desprotonando-o com algumas gotas de NaOH, até pH 5, tendo em seguida as adições ao mesmo reator de 0,05 mmol (equivalente a 10%) do cloreto de európio, ou 18,3 mg, e de 0,45 mmol, ou 168,1 mg (equivalente a 90%) do cloreto de térbio, levando-se o reator, bem vedado, para a permanência na estufa por quatro dias à 120 °C. Na síntese do compósito dessa rede contendo os dois íons lantanídeos, o mesmo procedimento foi seguido, acrescentando-se apenas a massa de carvão ativado, 93,2 mg, referente a 50% da massa da MOF.

5.3.4. Sínteses dos Compósitos (LnSuc@CA; Ln = Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺)

As sínteses de todos os compósitos, LnSuc@CA, tiveram como base a preparação de suas respectivas MOFs isoladamente, conforme descrita no tópico supracitado, com o acréscimo de uma massa de carvão ativado, correspondente a 50% da massa dos precursores empregados inicialmente (ligante e sal de lantanídeo).

- Pr³⁺ + Suc = 0,2457 g → 0,1229 g de carvão ativado, foi acrescido à mistura;
- Nd³⁺ + Suc = 0,2383 g → 0,1192 g de carvão ativado, foi acrescido à mistura;
- Sm³⁺ + Suc = 0,2414 g → 0,1207 g de carvão ativado, foi acrescido à mistura;
- Eu³⁺ + Suc = 0,2422 g → 0,1211 g de carvão ativado, foi acrescido à mistura;
- Gd³⁺ + Suc = 0,2449 g → 0,1225 g de carvão ativado, foi acrescido à mistura;
- Dy³⁺ + Suc = 0,2873 g → 0,1437 g de carvão ativado, foi acrescido à mistura;
- Er³⁺ + Suc = 0,2499 g → 0,1250 g de carvão ativado, foi acrescido à mistura;
- Tm³⁺ + Suc = 0,2507 g → 0,1254 g de carvão ativado, foi acrescido à mistura;
- Yb³⁺ + Suc = 0,2528 g → 0,1264 g de carvão ativado, foi acrescido à mistura.

No forno programável ou estufa, foram deixados cada um dos reatores contendo essas massas de precursores em meio aquoso, hermeticamente lacrados, à 120°C por um período de quatro dias ininterruptos, finalizando o processo com o resfriamento na própria bancada, seguido da filtração do sólido de cor preta e seu recolhimento em eppendorfs.

5.4. Resultados e Discussão

Embora as MOFs constituídas por íons lantanídeos e o ligante succinato já tenham sido bastante relatadas na literatura, fatos curiosos ainda são encontrados com esses sistemas, no que se refere às obtenções de suas redes cristalinas como consequência da temperatura de síntese utilizada. Assim como o Grupo do Professor Severino A. Júnior, já havia investigado a inédita MOF com o cátion túlio (Tm^{3+}), bem como os não coincidentes resultados com a literatura, das redes de coordenação constituídas pelos íons Ce^{3+} e Yb^{3+} e o ligante mencionado, também descreve-se nesta Tese alguns aspectos singulares nessa perspectiva, em relação as MOFs e aos compósitos sintetizados pelos íons Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , discutindo-se também os diferentes comportamentos dos cátions Dy^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} com a matriz de carvão ativado, em relação ao que se verifica com os demais.

Investigações no sentido de se empregar dois íons lantanídeos com o ligante succinato também fez parte desse estudo, na tentativa de se observar algum tipo de transferência de energia entre os cátions, uma vez que a possibilidade em transferir energia desse ligante seja muito pequena, por não fazer parte das estruturas cromóforas.

Os rendimentos das MOFs com os lantanídeos utilizados nessa pesquisa, após pesagens de seus cristais obtidos, depois de lavados com água destilada e secos nas condições ambientes, estão dispostos na Tabela 5.1. Os respectivos cálculos de rendimento tomou-se por base o ligante succinato, uma vez que este é o reagente limitante da reação.

Tabela 5.1: Rendimento das sínteses com base no succinato.

MOF	Rend. (%)	MOF	Rend. (%)
Pr ³⁺	39,4	Dy ³⁺	38,8
Nd ³⁺	67,9	Er ³⁺	67,6
Sm ³⁺	42,0	Tm ³⁺	44,1
Eu ³⁺	68,0	Yb ³⁺	85,1
Gd ³⁺	41,3		

Os succinatos de lantanídeos descritos na literatura tem uma tendência de se cristalizarem no sistema monoclinico, com grupo espacial de simetria *c2/c* ou *I2/a*, já as estruturas desses succinatos que se formam no sistema triclinico, normalmente não tem moléculas de água de hidratação. A Tabela A5.2, disponível no Anexo 2 deste trabalho, apresenta os dados mais importantes quanto aos resultados publicados das reações de íons lantanídeos com o ácido succínico.

5.4.1. Análise elementar

As análises elementares, Tabela 5.2, mostraram que as percentagens de carbono e hidrogênio estão de acordo com os dados teóricos, apenas para as MOFs constituídas pelos íons Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ e Gd³⁺ confirmando a estrutura proposta a partir de seus padrões de raios-X. Já para os íons Dy³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺, divergências existiram nos seus difratogramas, quer tenham sido por causas de impurezas oriundas de algum de seus precursores, ou problemas durante suas sínteses, como por exemplo, oscilações na temperatura ou reatores que não tenham atingidos a devida pressão autogerada no seu interior, de modo que maiores investigações precisariam acontecer para tais esclarecimentos.

Tabela 5.2: Valores teóricos e experimentais das análises elementares de carbono e hidrogênio das MOFs.

MOF	C(%)		H(%)	
	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.
[Ln ₂ (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂].H ₂ O				
Pr ³⁺	21,17	21,05	2,91	2,63
Nd ³⁺	21,33	20,85	2,71	2,60
Sm ³⁺	20,16	20,51	3,12	2,56
Eu ³⁺	20,43	20,39	3,33	2,55
Gd ³⁺	22,06	20,11	3,25	2,51

A síntese e caracterização dos succinatos de praseodímio, neodímio, samário, gadolínio, disprosio, érbio, túlio e itérbio incorporados nos poros do carvão ativado, conforme obtidos neste trabalho, constituem materiais inéditos na literatura, como também a iniciativa de mistura de íons lantanídeos (*mix metal*), em sistemas empregando carvão.

Não faz muito sentido determinar a análise elementar dos compósitos LnSuc@CA, por não se ter uma real noção das quantidades da matriz carbonácea que realmente estejam ocupadas pelas MOFs, além de não podemos afirmar categoricamente a percentagem de carbono oriunda da rede de coordenação e o teor proveniente do carvão. Porém, a título de estimativa, dispõem-se na Tabela 5.3 os valores experimentais das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) encontrados apenas para os compósitos constituídos pelos cátions neodímio, itérbio e pela mistura de lantanídeos.

Tabela 5.3: Análise percentual dos compósitos.

MOF@CA	C(%)	H(%)	N(%)
Nd ³⁺	43,73	2,87	0
Yb ³⁺	45,99	2,59	0
10%EuSuc90%TbSuc@CA	31,54	3,24	0

5.4.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho

A Figura 5.3 ilustra os espectros de infravermelho das MOFs sintetizadas com os lantanídeos supracitados e o ligante succinato (ácido succínico), suas respectivas coordenações, discutindo-se, em seguida, os aspectos mais relevantes dos mesmos.

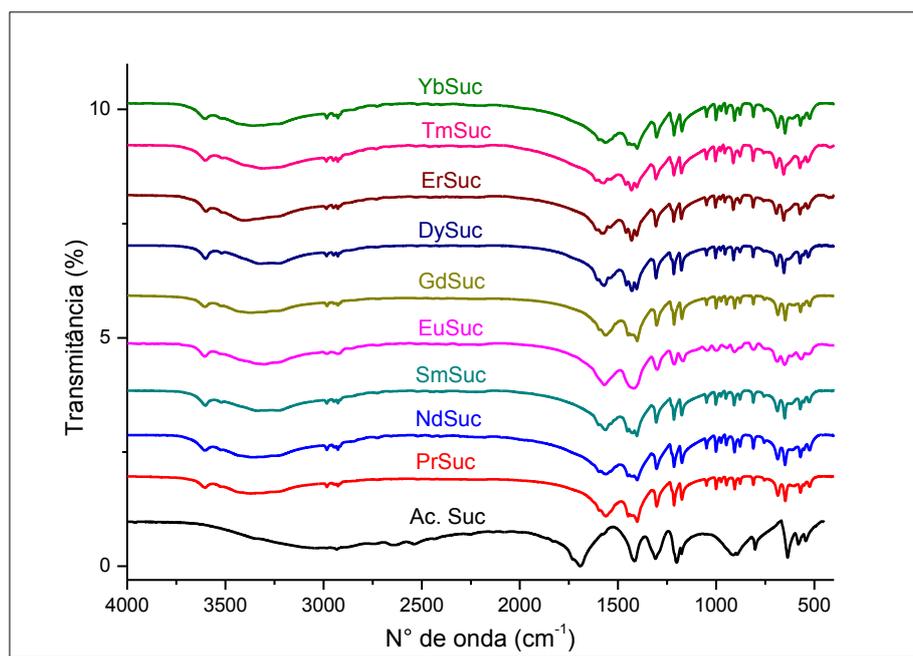


Figura 5.3: Espectro de absorção no infravermelho das MOFs com o ligante succinato.

O espectro de infravermelho do ácido succínico possui como bandas de absorção mais significativas o forte estiramento, típico de seu grupamento carboxílico, em 2.933 cm^{-1} do O-H fortemente ligado ao hidrogênio, sobreposta aos estiramentos C-H sp^3 presentes na estrutura. Em 1.693 cm^{-1} , o estiramento correspondente ao C=O da carbonila é claramente notado, como também os dobramentos dos grupos metileno (CH_2) e o estiramento do C-O com intensidade média, associado às vibrações C-C em 1.419 cm^{-1} e em 1.309 cm^{-1} respectivamente.

Observa-se nos espectros de infravermelho das MOFs LnSuc (Ln = Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) uma notável semelhança entre eles, todos apresentam comportamentos bem similares, além da típica banda alargada de

estiramento O–H do ácido carboxílico, em 3.303 cm^{-1} , precedida dos estiramentos C–H, bem como os estiramentos assimétricos fortes da carbonila, 1.569 e 1.420 cm^{-1} , antecedida de suas distorções simétricas de média intensidade em 1.301 a 1.214 cm^{-1} presentes em todos os espectros. Estiramentos mais fracos, em 907 cm^{-1} do O–H fora do plano, também são visualizados. Confrontando-se os espectros das redes de coordenação, LnSuc, com o do seu respectivo ligante, observa-se certa redução na intensidade da banda de estiramento O–H, com um leve aumento de sua frequência. Verifica-se também a diminuição na frequência de estiramento C=O e do C–O, de modo, que alterações nos espectros são observadas em relação ao ligante isoladamente, indicando que o succinato esteja coordenado aos íons lantanídeos mencionados.

Realizou-se o infravermelho da matriz carbonácea, carvão ativado, Figura 5.4, com o intuito de melhor observar separadamente seu comportamento de bandas, para posterior correlação com os espectros dos compósitos obtidos a partir dessa matriz e as MOFs, LnSuc.

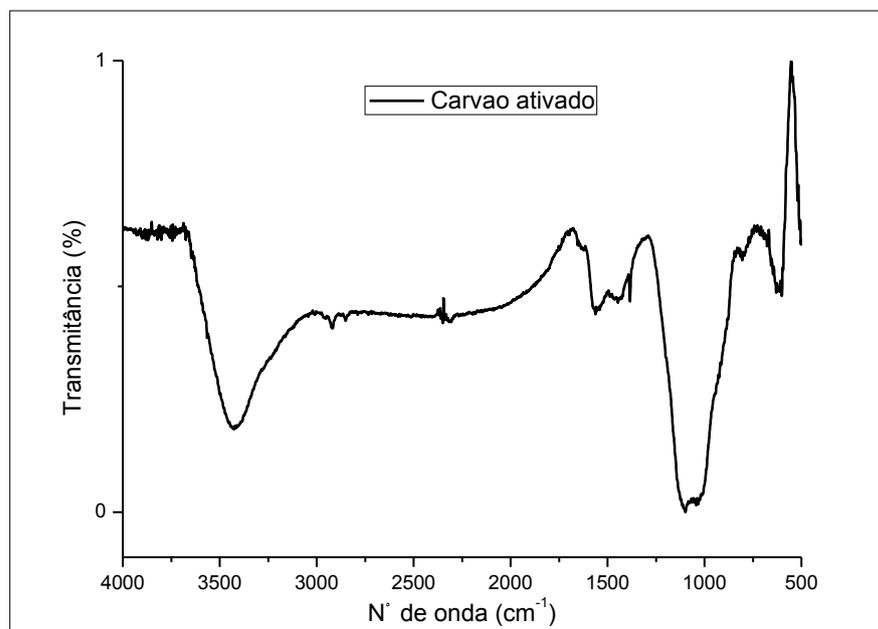


Figura 5.4: Espectro no infravermelho do carvão ativado empregado nas sínteses de todos os compósitos.

Observa-se a partir da Figura supracitada, que a região em 3.427 cm^{-1} , corresponde ao estiramento dos grupos O-H ligados intermolecularmente, podendo ser proveniente de umidade. Associa-se a banda em torno de 1500 cm^{-1} com a presença de grupos CH_2 e CH_3 e/ou referente à deformação do O-H proveniente de grupos fenólicos^[217]. A região entorno dos 2.316 cm^{-1} , está presente em qualquer espectro de infravermelho para o carvão ativado, independentemente da sua origem, uma vez que essa frequência corresponde ao estiramento da ligação C-O do dióxido de carbono, inevitavelmente formado em todo processo de síntese desse material adsorvente.

Os espectros de infravermelho dos compósitos LnSuc@CA, não difere muito do espectro de suas MOFs isoladas, em contrapartida, alteração maior é percebida em relação ao espectro do carvão puro, no que concerne ao desaparecimento das bandas largas em torno de 1.650 e 1.098 cm^{-1} , as quais se referem aos vários estiramentos C=C do carvão, bem como aos dobramentos =C-H fora do plano, respectivamente.

A Figura 5.5 exhibe os espectros de infravermelho dos compósitos, permitindo-se a observação de que os principais sinais referentes ao ligante succinato, já discutidos acima, continuam presentes nos sistemas, atentando-se apenas para uma mudança na quantidade de bandas e valores dos sinais na região entre 1.650 cm^{-1} e 1.300 cm^{-1} , a qual pode está associada aos sinais simétricos e assimétricos do grupo carboxila (C=O e C-O), devido à mudança no modo de coordenação do ligante com os íons lantanídeos, em função da matriz carbonácea, corroborando com os resultados de difração de raios-X, discutidos a seguir.

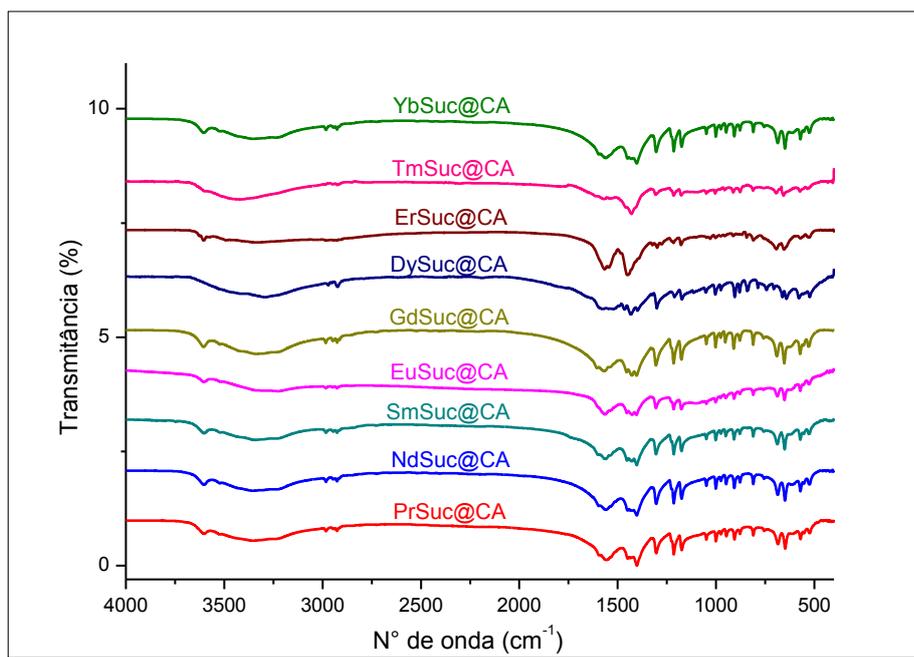


Figura 5.5: Espectro de absorção no infravermelho dos compósitos das MOFs.

5.4.3. Análise Termogravimétrica

As análises do comportamento de como as MOFs de succinato se decompõem é importante, tendo em vista que em função da temperatura de síntese empregada, formações de diferentes sistemas cristalinos podem ser obtidos, de modo que, informações químicas em relação à corroboração indicativa de um certo grupo pontual de simetria presente na estrutura pode ser percebido nos termogramas. O diferente comportamento nas perdas de moléculas de água tem sido observado para os succinatos de lantanídeos^[218,219].

A Figura 5.6 mostra as curvas das análises térmicas do ligante ácido succínico, e das MOFs sintetizadas, desenvolvendo-se em atmosfera inerte de nitrogênio. O termograma do ligante ilustra que sua estabilidade, em estado sólido, fica próximo dos 151°C, relacionando-se com as ligações de hidrogênio na estrutura. Percebe-se também que, os TGAs das MOFs (LnSuc) descrevem comportamentos termogravimétricos semelhantes, tendo uma primeira perda de massa, de aproximadamente 8,06%, em torno dos 234°C, podendo está associada às águas de hidratação e coordenação da estrutura. Uma segunda perda de massa pode ser

observada por volta dos 44%, atrelada à parte orgânica da MOF, iniciando-se em 234°C atingindo a marca dos 693°C.

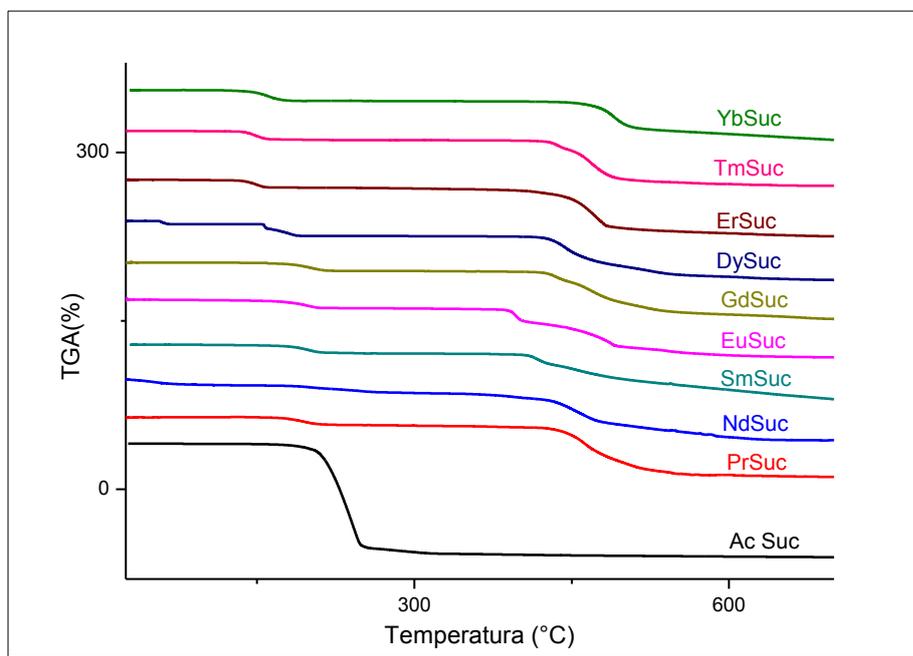


Figura 5.6: Termogramas das MOFs (LnSuc) em relação ao ligante ácido succínico.

Os termogramas dos respectivos compósitos de lantanídeos (LnSuc@CA) em relação à matriz de carvão ativado estão na Figura 5.7. A análise termogravimétrica do carvão ativado exibe uma perda de massa até próximo os 100°C, correspondente a 10,51% m/m, e podendo está correlacionada com a umidade presente nessa matriz. De modo geral, em todos os comportamentos termogravimétricos há uma perda de 14% a 17%, podendo está atrelada as águas de hidratação, umidade e água de coordenação do sistema, seguidamente de uma redução acentuada a partir dos 244°C, chegando até a marca dos 900°C, correspondendo a 59% de perda de massa do ligante da MOF, como também da matriz de carbono, restando um percentual em massa equivalente a 26%, o qual pode se supor ser de óxido metálico, eventuais carbetos, ou até mesmo impurezas dos precursores envolvidos.

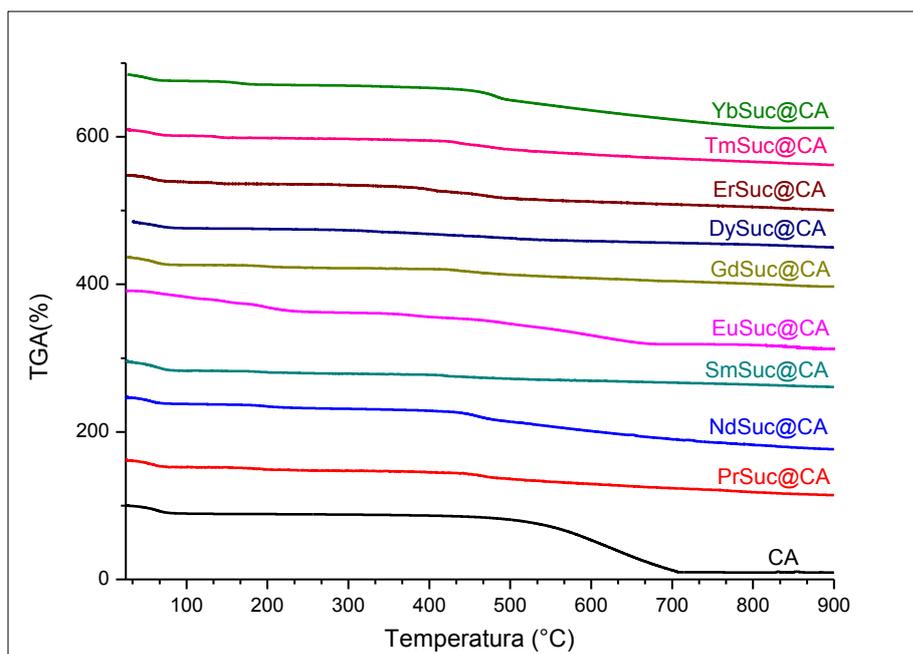


Figura 5.7: Termogramas dos compostos, LnSuc@CA, em relação à matriz de carvão ativado.

Pelo fato das perdas de massas de certos compostos (PrSuc@CA; SmSuc@CA; GdSuc@CA e DySuc@CA) não estarem muito perceptíveis, na Figura supracitada, encontra-se disponível no APÊNDICE B (Figs A5.1 - A5.4) os TGAs dos sistemas (LnSuc@CA) mencionados, gerados no próprio programa do equipamento (ta-60), para efeito de uma melhor visualização das discussões.

Iniciando-se pelo PrSuc@CA, percebe-se que uma perda de massa de 8,96% é mais notada até a marca dos 75°C, a partir dessa temperatura, a diminuição de massa é mínima, 9%, até os 439 °C, voltando a exibir uma redução mais notória a partir dessa temperatura até 900°C, correspondente a 34% em massa.

Também se mostra necessário um detalhamento da decomposição do SmSuc@CA, o qual teve uma redução de massa correspondente a 13%, até próximo dos 105°C, uma sutil diminuição de 6%, até a marca dos 413°C, acompanhada da finalização do seu processo, até 900°C, com uma redução de massa, não superior a 20%.

O composto GdSuc@CA, teve uma redução de massa entorno dos 10,3% até 102°C, ocorrendo uma leve diminuição na massa, 3%, chegando aos 224°C. Curioso

se mostrou o trecho dos 225°C a 421°C, quase um patamar, por não ter tido praticamente alteração na massa do material, havendo uma redução na massa de 30% dos 225°C até o final da análise.

DySuc@CA, teve uma diminuição de sua massa, 9,5%, até próximo dos 110°C, descrevendo um comportamento “tobogã” até atingir a temperatura de 900°C.

5.4.4. Espectroscopia de luminescência das MOF e Compósitos

Complexos ou redes de coordenação luminescentes estáveis constituídos por íons lantanídeos trivalentes já vem sendo estudado há muito tempo, pelas boas e amplas aplicações dependentes de suas luminescências. É pela intensa e longa (milissegundos) duração da luminescência oferecida por esses íons lantanídeos que surgem as várias aplicações desses sistemas. Notavelmente, os complexos e redes a base de európio e térbio, por apresentarem emissão no visível bastante intensa, vermelha e verde respectivamente, já são excepcionalmente bem difundidos na literatura. Em contra partida, as propriedades fotofísicas dos lantanídeos Nd^{3+} e Yb^{3+} , os quais emitem no infravermelho próximo (NIR), são bem menos investigadas que os lantanídeos citados anteriormente^[220].

Embora nesta Pesquisa tenha sido empregado os lantanídeos Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e o Yb^{3+} , a técnica de luminescência foi tomada como mais uma caracterização para os materiais desenvolvidos neste trabalho. Apenas serão discutidos neste tópico, os sistemas que tiveram seus espectros fotoluminescentes obtidos, tanto para a MOF livre da matriz de carvão, quanto para o seu compósito sintetizado. De modo que, encontram-se no Anexo deste Capítulo, espectros de excitação e emissão para as MOFs isoladamente do carvão, como é o caso dos succinatos de Pr^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} .

Discute-se daqui pra frente, espectros de excitação e emissão, para os sistemas a base de Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , *mix metal* com o Eu^{3+} e Tb^{3+} , Dy^{3+} e Er^{3+} , e nos casos dos constituídos pelo cátion európio, tempos de vida, taxas de decaimento radiativo e não radiativo, bem como eficiências quânticas foram abordados também.

Importante tratar dos aspectos a respeito da luminescência dos compósitos obtidos. No trabalho desenvolvido por Oliveira, C. A. F.^[204], ensaios de luminescência dos compósitos a base de carvão ativado foram realizados com o intuito de verificar se a matriz carbonácea alteraria algum dos comportamentos observados nos espectros de excitação e emissão tanto da MOF constituída pelo succinato de európio quanto da MOF de térbio (succinato de térbio). As análises mostraram-se isentas de modificações estruturais em relação às MOFs, visto que as linhas de emissão não sofreram alterações alguma, mesmo variando o teor de carvão do sistema analisado em 1%, 10%, 30%, 40% e 50% em massa, conforme ilustrado na Figura 5.8. Fato observado com todos os sistemas obtidos nesta Tese.

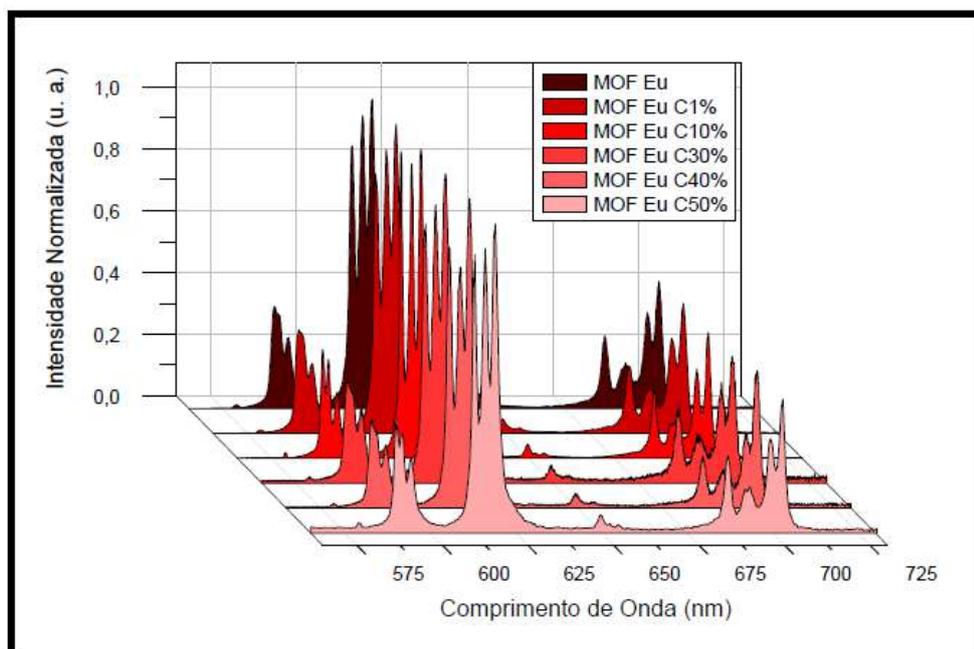


Figura 5.8: Espectros de emissão da MOF constituída com o succinato de európio (Eu³⁺) e dos compósitos a base de carvão ativado no estado sólido, em temperatura ambiente, excitados em 395 nm^[204].

Os espectros de fotoluminescência, para o NdSuc são apresentados na Figura 5.9. O espectro de excitação, linha preta, foi adquirido a partir do monitoramento da emissão do íon Nd³⁺ em 1.055 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), com excitações variando de 250 a 800nm. O espectro mostra picos intensos que são atribuídos às transições intraconfiguracionais f-f do íon Nd³⁺, indicando que a excitação direta no

ion é a única via para a fotoluminescência do material. O espectro de emissão foi obtido a partir da excitação em 353 nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4D_{5/2,3/2,1/2}$) na transição do íon Nd^{3+} .

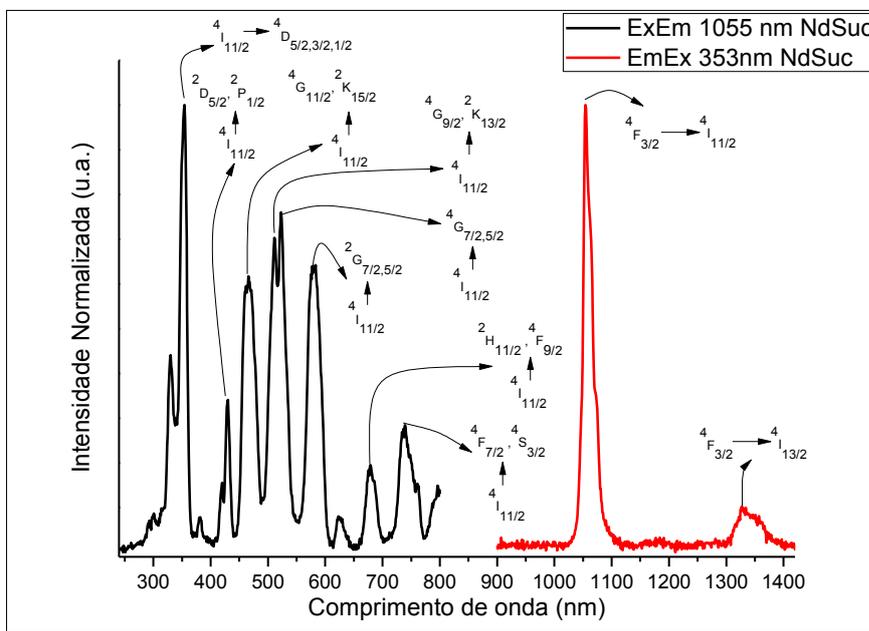


Figura 5.9: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido da MOF NdSuc.

Pode-se observar no APÊNDICE deste capítulo (Figs. A5.6 e A5.7), tanto o espectro de excitação da MOF NdSuc, no estado sólido, quanto alguns espectros de emissão, em diferentes comprimentos de onda, adquiridos na região do visível. Nota-se que as transições exibidas do Nd^{3+} nas Figuras supramencionadas não são visualizadas.

A Figura 5.10 mostra os espectros de excitação e emissão para o compósito NdSuc@CA, obtido no infravermelho. Os espectros foram adquiridos com um certo nível de ruído, possivelmente, por causa de interferências da matriz carbonácea. Ainda assim, as transições $^4I_{11/2} \rightarrow ^4D_{5/2,3/2,1/2}$, localizada em 353 nm, a situada em 510 nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4G_{9/2}, ^2K_{13/2}$) e a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4G_{7/2,5/2}$, em 526 nm, no espectro de excitação são observadas. A transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, localizada em 1.053 nm, por ser bastante pronunciada, é vista nitidamente em relação a linha de base ruidosa.

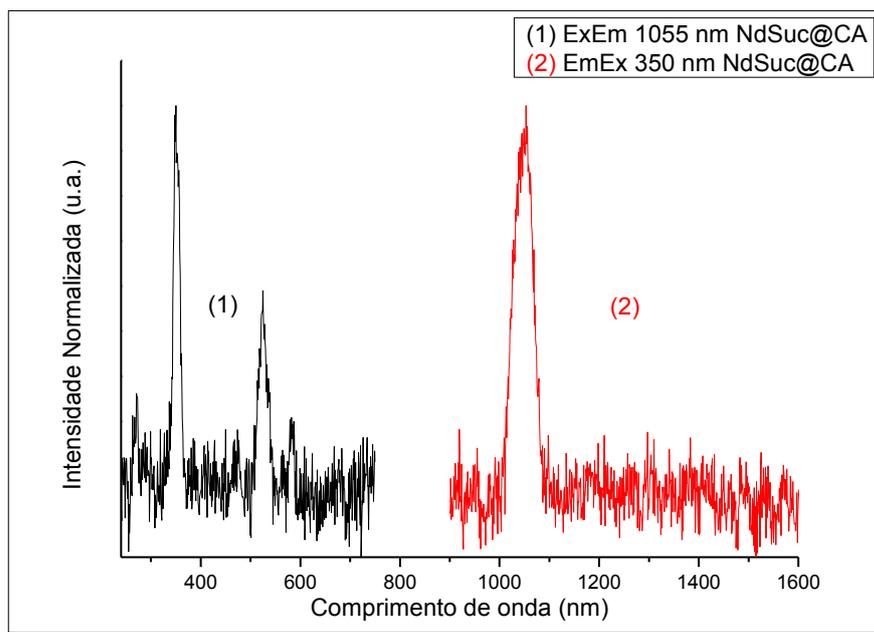


Figura 5.10: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido do composto NdSuc@CA, obtido no infravermelho.

As medidas de fotoluminescência, em estado sólido para o EuSuc, estão dispostos na Figura 5.11. O espectro de excitação, linha preta, foi adquirido a partir do monitoramento da emissão do íon Eu^{3+} em 618 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). O espectro de excitação exibe transições intraconfiguracionais f-f de 250 a 580nm do íon Eu^{3+} , sendo a transição 395nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) a mais intensa do espectro, indicando que é a de maior contribuição para fotoluminescência do composto. O espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$) mostra bandas estreitas das transições do íon Eu^{3+} , características das transições f-f dos lantanídeos.

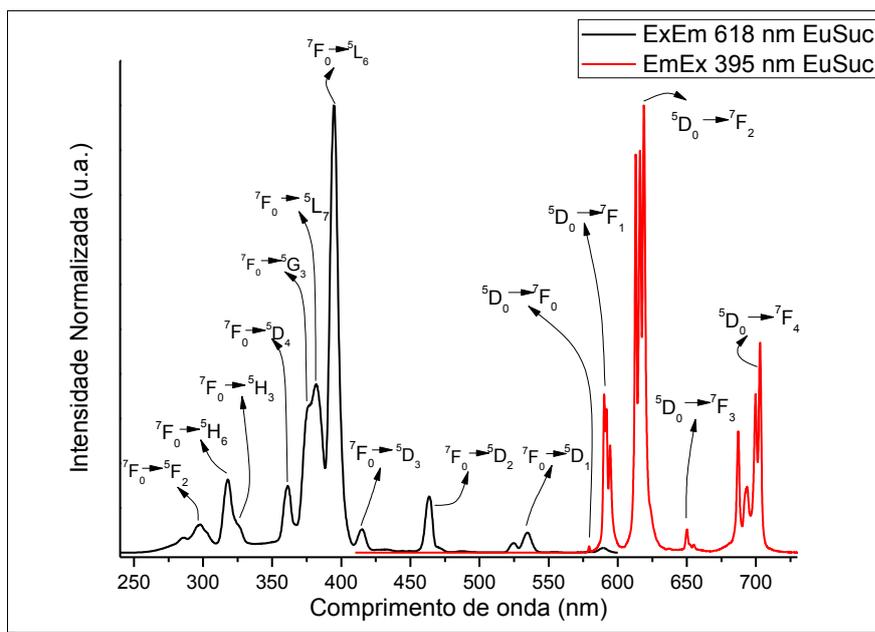


Figura 5.11: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido da MOF EuSuc.

Com relação à medida do tempo de vida de emissão (valores absolutos), a curva de decaimento da MOF EuSuc, pode ser descrita como exponencial simples, indicando que todos os íons Eu^{3+} ocupam o mesmo ambiente de coordenação^[221] (Figura 5.12), com tempo de vida de 1,73 ms. A curva de decaimento do tempo de vida foi obtida monitorando-se o comprimento de onda de excitação em 296 nm e o de emissão em 616 nm à 300K.

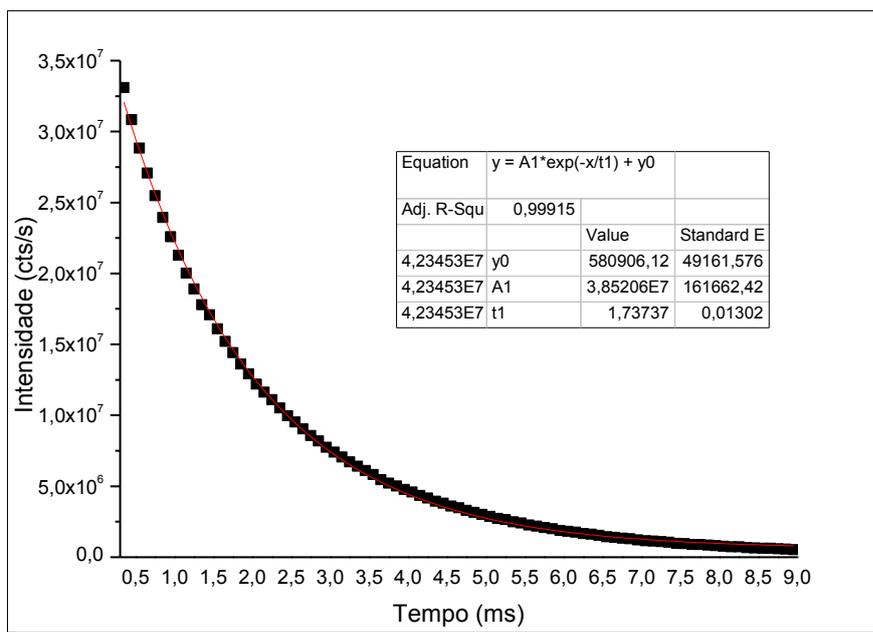


Figura 5.12: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF EuSuc.

Na Tabela 5.7 são dispostos os valores das taxas radiativas e não radiativas (Arad e Anrad, respectivamente), da eficiência quântica (η) e do tempo de vida de emissão (τ) da MOF EuSuc.

Tabela 5.7: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica do EuSuc.

	Arad (s ⁻¹)	Anrad (s ⁻¹)	τ (ms)	η (%)
MOF-EuSuc	359,5	216,1	1,74	62,5

As medidas de emissão e excitação para o TbSuc, estão ilustrados na Figura 5.13. O espectro de excitação monitorando a emissão 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), exhibe as transições intraconfiguracionais f-f. A transição de maior contribuição para a fotoluminescência do íon Tb³⁺ é quando excitado em 370nm ($^5F_6 \rightarrow ^5L_{10}, ^5G_4$), sendo

este o comprimento de onda de excitação para obtenção do espectro de emissão (linha vermelha).

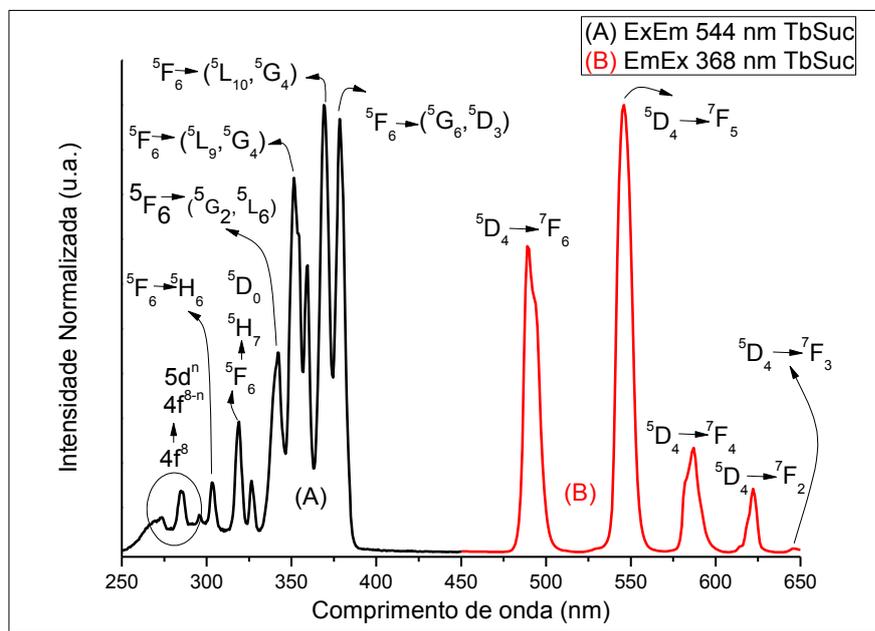


Figura 5.13: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido da MOF TbSuc.

A Figura 5.14 exibe os espectros de excitação das MOFs puras de Eu^{3+} e Tb^{3+} , e de duas MOFs dopadas com a presença desses dois íons. Os asteriscos (*) estão indicando aqui às transições existentes no espectro de excitação do Eu^{3+} , e cerquilha (#) as transições existentes no espectro de excitação do Tb^{3+} , logo, a presença desses dois sinais juntos (*#), vem indicar nesse contexto, as transições comumente observadas nos espectros de excitação para estes íons. Nota-se, entre os sistemas compostos com os dois íons (espectros azul e vermelho), uma certa semelhança até próximo dos 378 nm, aonde após esse comprimento de onda, há a supressão da banda centrada em 395 nm, bem como do pequeno ombro em 415 nm, como também da banda localizada em 463 nm.

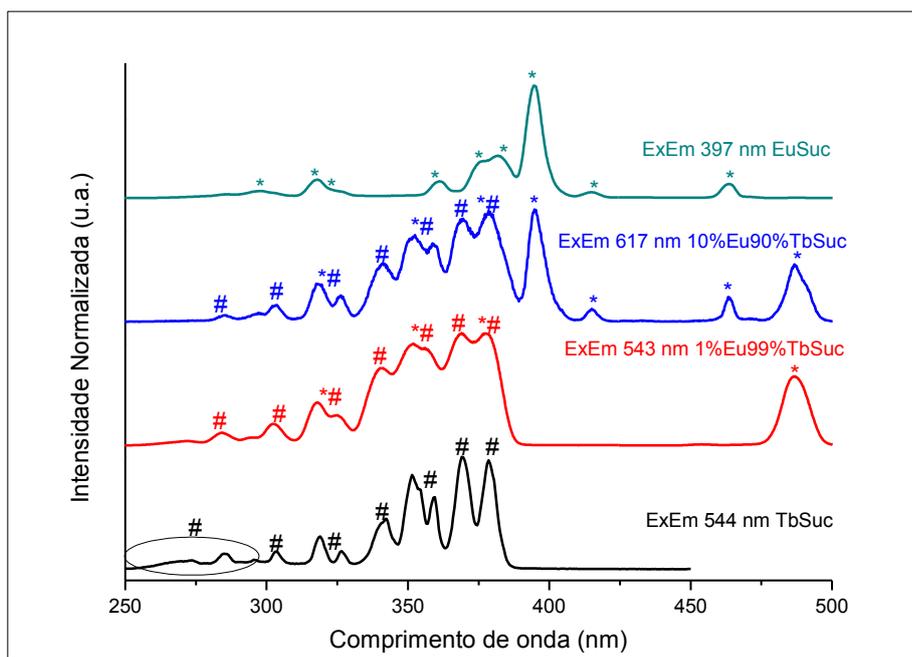


Figura 5.14: Espectro de excitação das MOFs (EuSuc e TbSuc) puras e EuTbSuc (*Mix Metal*), em diferentes percentagens dos cátions empregados.

Percebe-se nessas redes com a mistura dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , que o sistema dopado com apenas 1% de európio, apresenta as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_6$, em 317 nm, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$, em 325 nm, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, localizada no comprimento de onda de 359 nm, e as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ambas em torno dos 378 nm, identificadas no espectro de excitação do Eu^{3+} , presentes nessa MOF dopada, o que era de se esperar mesmo, tendo em vista que, as bandas mais pronunciadas de excitação do Eu^{3+} , são essas, fora a mais intensa em 394 nm ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, a qual nessa região, não há níveis de transição para o Tb^{3+} .

Observa-se no sistema constituído por 10%Eu90%TbSuc (Figura 5.15), que as transições mais intensas do Tb^{3+} , situadas em 489 (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) e 546 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$), estão visíveis no espectro de emissão dessa MOF. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ do európio encobre a transição menos intensa (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) do íon térbio, em 585 nm. Ainda que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} tenha sido a mais intensa, mas o pico de baixa intensidade referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ desse mesmo íon, não se mostra simétrico, o que pode indicar que o Eu^{3+} não se apresente necessariamente num único sítio de simetria no seu entorno, não tendo-se, a princípio também, como afirmar que o Eu^{3+} esteja num ambiente de baixa simetria. Evidentemente, a MOF

constituída com 1%Eu99%TbSuc de, apresenta as transições em 498 nm e 546 nm bem mais pronunciadas que na MOF 10%Eu90%TbSuc, uma vez que nessas duas regiões estão as transições mais intensas do Tb³⁺.

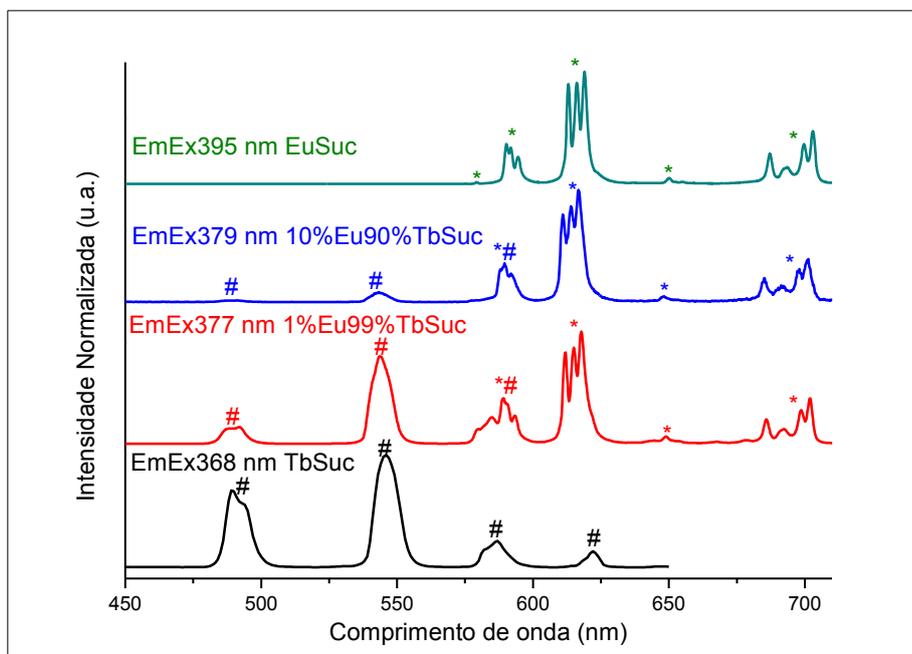


Figura 5.15: Espectro de emissão das MOFs (EuSuc e TbSuc) puras e EuTbSuc (*Mix Metal*), em diferentes percentagens dos cátions empregados.

Com relação à medida do tempo de vida de emissão (valores absolutos), a curva de decaimento da MOF 10%Eu90%TbSuc, pôde ser descrita como exponencial simples, (Figura 5.16), com tempo de vida de 0,81 ms. A curva de decaimento do tempo de vida foi obtida monitorando-se o comprimento de onda de excitação em 379 nm e o comprimento de onda de emissão em 617 nm à 300K.

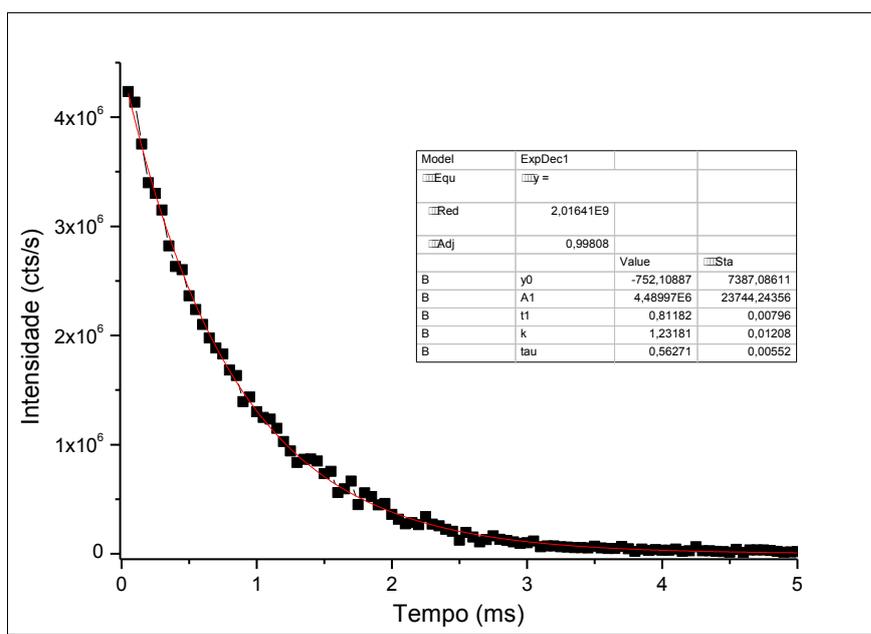


Figura 5.16: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF 10%Eu90%TbSuc.

Na Tabela 5.8 são dispostos os valores das taxas radiativas e não radiativas (Arad e Anrad, respectivamente), da eficiência quântica (η) e do tempo de vida de emissão (τ) da MOF 10%Eu90%TbSuc.

Tabela 5.8: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica do sistema 10%Eu90%TbSuc.

	Arad (s^{-1})	Anrad (s^{-1})	τ (ms)	η (%)
MOF- 10%Eu90%TbSuc	352,4	879,4	0,81	28,6

A medida do tempo de vida de emissão para a MOF 1%Eu99%TbSuc, pôde ser descrita como exponencial simples, (Figura 5.17), com tempo de vida de 0,69 ms. Essa exponencial foi obtida monitorando-se o comprimento de onda de excitação em 379 nm e o comprimento de onda de emissão em 617 nm.

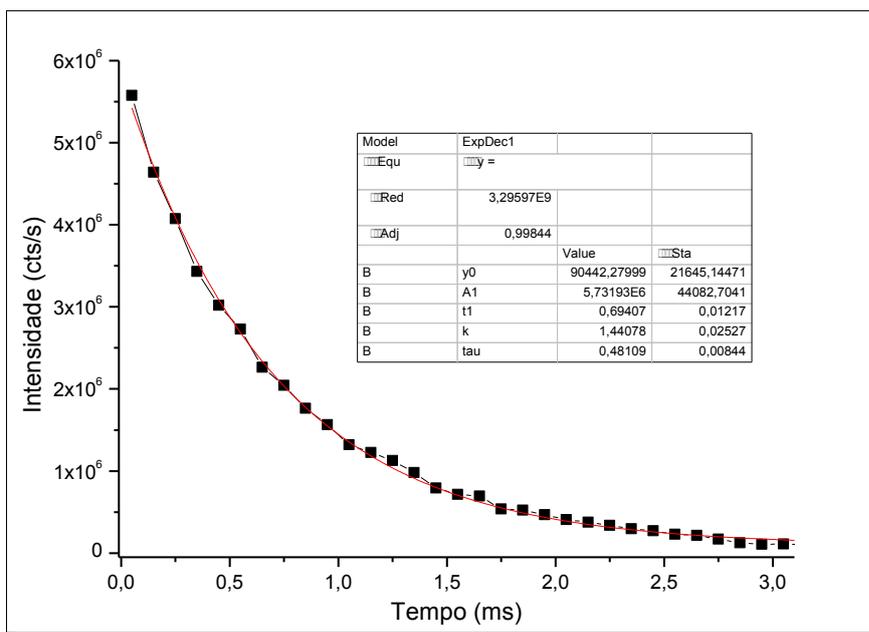


Figura 5.17: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF 1%Eu99%TbSuc.

A Tabela 5.9 dispõe dos valores das taxas radiativas e não radiativas (A_{rad} e A_{nrad} , respectivamente), da eficiência quântica (η) e do tempo de vida de emissão (τ) para a MOF 1%Eu99%TbSuc.

Tabela 5.9: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica do sistema 1%Eu99%TbSuc.

	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)
MOF- 1%Eu99%TbSuc	260,3	1180,5	0,69	18,1

Observando-se as Tabelas (5.7, 5.8 e 5.9) citadas anteriormente, dispostas com os valores das taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida e a eficiência quântica para os sistemas *mixmetal*, verifica-se que, à medida que aumenta-se o teor do íon Tb^{3+} na rede, a taxa radiativa diminui e a taxa não radiativa aumenta, sendo acompanhada pelas reduções de seus tempos de vida e das suas eficiências quânticas. O que provavelmente esse aspecto deva se repetir nos compostos em

diferentes valores de percentagens desses íons, esse fato poderá está relacionado com a grande tendência que o íon Tb^{3+} possui em transferir energia para o Eu^{3+} quando eles estão dispostos num mesmo sistema de coordenação.

A Figura 5.18 mostra uma boa correspondência nos espectros de excitação do sistema constituído por 10%Eu e 90%Tb. A redução de intensidade observada nas bandas do compósito (em vermelho), pode ser atribuída à matriz de carvão.

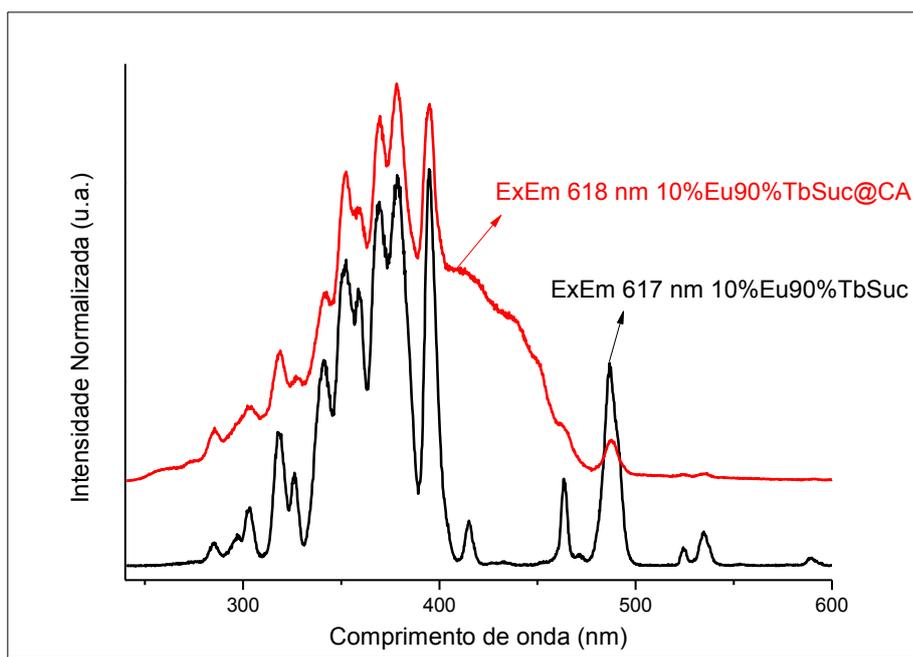


Figura 5.18: Espectro de excitação da MOF 10%Eu90%TbSuc e o seu compósito.

A Figura 5.19 exhibe os espectros de excitação dos compósitos (*Mix Metal*), constituídos pelos cátions Eu^{3+} e o Tb^{3+} , em diferentes percentagens (mmol), correspondendo aos sistemas: 10% de Eu^{3+} com 90% de Tb^{3+} ; 25% de Eu^{3+} com 75% de Tb^{3+} e 50% de Eu^{3+} com 50% de Tb^{3+} . Utilizando-se os asteriscos e a cerquilha com o mesmo intuito já mencionado, percebe-se no sistema constituído com apenas 10% de Eu^{3+} , as transições em 318 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$), além da ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, em 359 nm, da ${}^7F_0 \rightarrow {}^6L_6$, em 395 nm e de um sutil ombro em 413 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$). A medida que, vai se aumentando o teor do íon térbio, as transições do európio vão ficando menos percebidas.

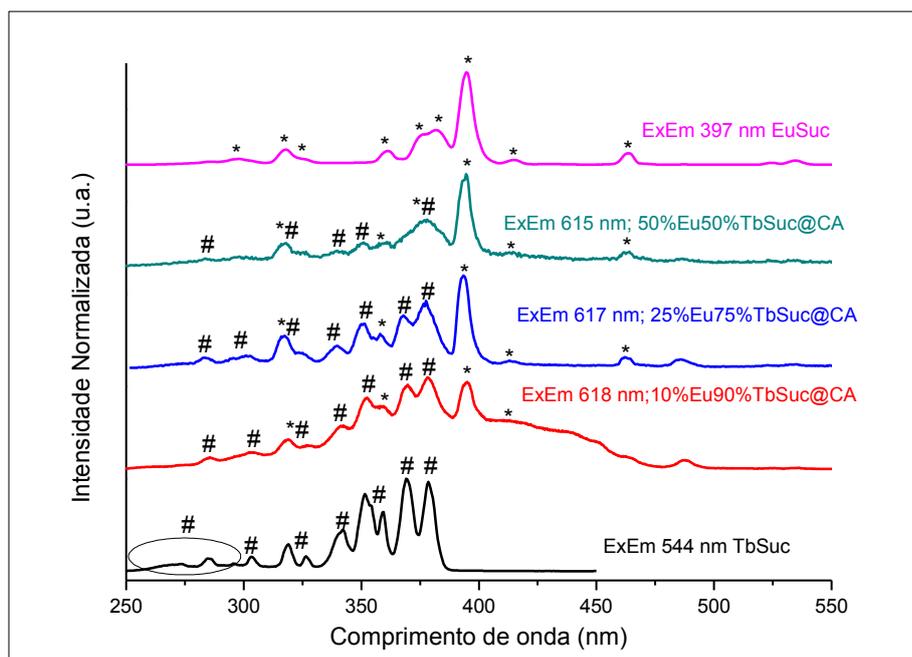


Figura 5.19: Espectro de excitação dos compostos EuTbSuc@CA (*Mix Metal*), em diferentes percentagens dos cátions empregados, em relação às suas MOFs (EuSuc e TbSuc) puras.

Observa-se que à medida que se aumenta o teor de Tb^{3+} no sistema composto, a transição mais pronunciada do Eu^{3+} (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) reduz-se, bem como, se verifica que a região localizada em 373 a 384 nm, correspondente às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, vai dando lugar para as transições mais intensas do íon Tb^{3+} , ${}^7F_6 \rightarrow ({}^5L_{10}, {}^5G_4)$ e a ${}^5F_6 \rightarrow ({}^5G_6, {}^5D_3)$.

Nos espectros de emissão dos compostos em relação às MOFs livres de carvão, Figura 5.20, nota-se que no sistema 50%Eu50%TbSuc@CA, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do Eu^{3+} já deixa de ficar visível, a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ desse mesmo íon com o carvão, passa a ficar com uma banda mais arredondada em comparação a MOF de európio. Há uma grande semelhança no espectro de emissão entre os sistemas compostos constituídos com 50% e 75% do íon Tb^{3+} (Linhas verde e azul). Já o sistema composto com 90% do íon Tb^{3+} , exibe suas transições mais intensas (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ e a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), além da sua transição em 587 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$), que está um pouco mascarada pela transição do Eu^{3+} , em 590 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$).

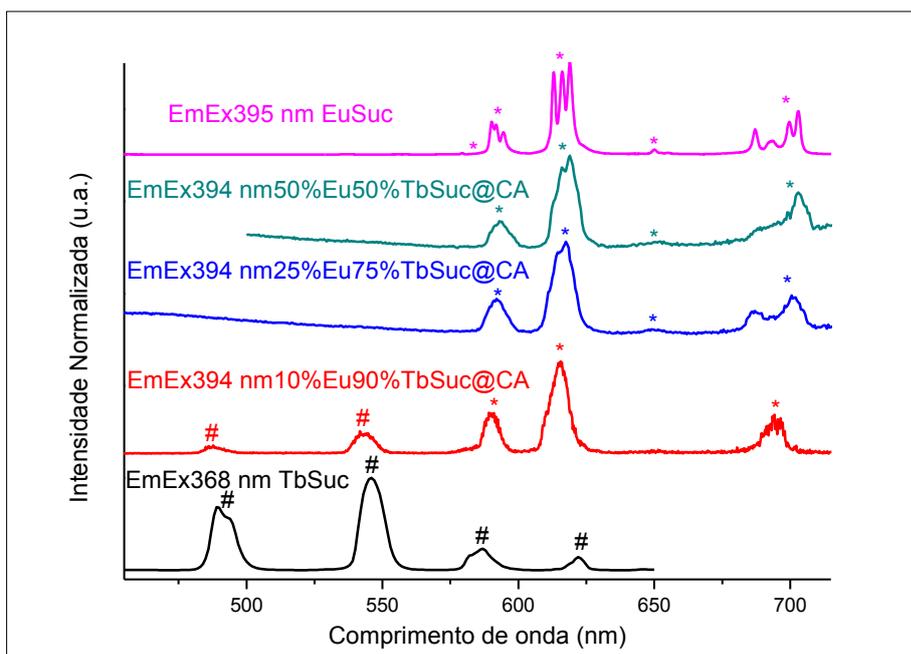


Figura 5.20: Espectro de emissão dos compósitos em diferentes percentagens dos íons empregadas, em relação às suas MOF puras.

A medida do tempo de vida de emissão para o compósito 50%Eu50%TbSuc@CA, pôde ser descrita como exponencial simples, (Figura 5.21), com tempo de vida de 0,84 ms. Essa exponencial foi obtida monitorando-se o comprimento de onda de excitação em 394 nm e o de emissão em 619 nm. Não foi possível calcular os decaimentos radiativos, não radiativos e a eficiência quântica para os três compósitos *mixmetal*, uma vez que a transição do Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, deixa de configurar o espectro de emissão desses sistemas.

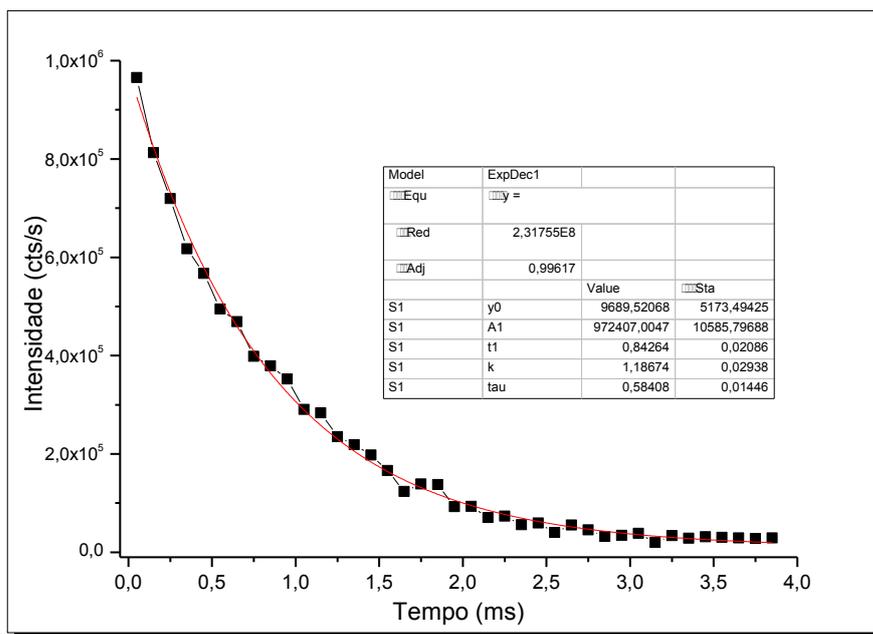


Figura 5.21: Curva de decaimento do tempo de vida do composto 50%Eu50%TbSuc@CA.

O tempo de vida de emissão para o composto 25%Eu75%TbSuc@CA, foi ajustado como uma exponencial simples, (Figura 5.22), mostrando um tempo de vida igual a 0,84 ms. Obteve-se essa exponencial a partir do monitoramento do comprimento de onda de excitação em .394 nm e o de emissão em 617 nm.

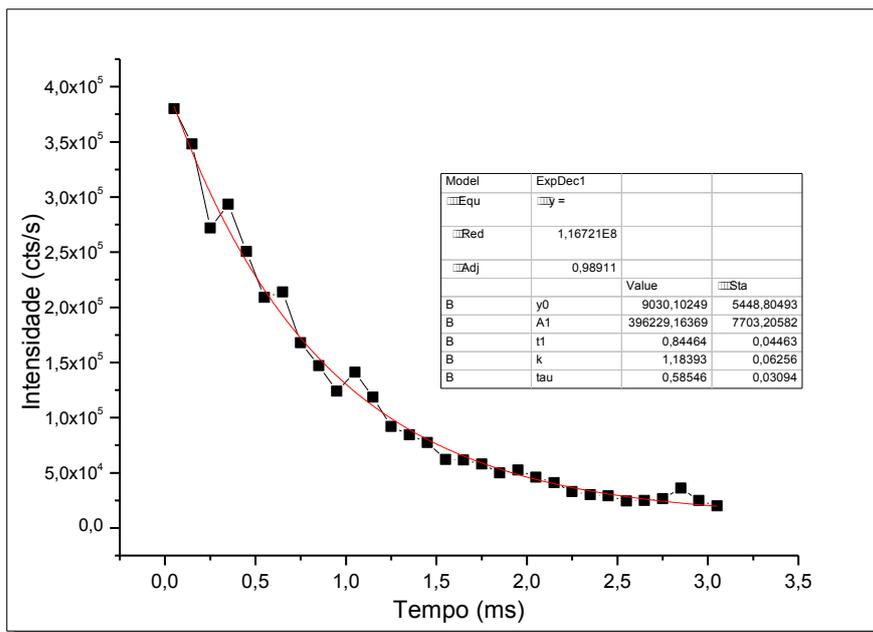


Figura 5.22: Curva de decaimento do tempo de vida do composto 25%Eu75%TbSuc@CA.

O tempo de vida de emissão para o compósito 10%Eu90%TbSuc@CA, foi ajustado como uma exponencial simples, (Figura 5.23), mostrando um tempo de vida igual a 0,34 ms. Obteve-se essa exponencial a partir do monitoramento do comprimento de onda de excitação em 394 nm e o de emissão em 617 nm.

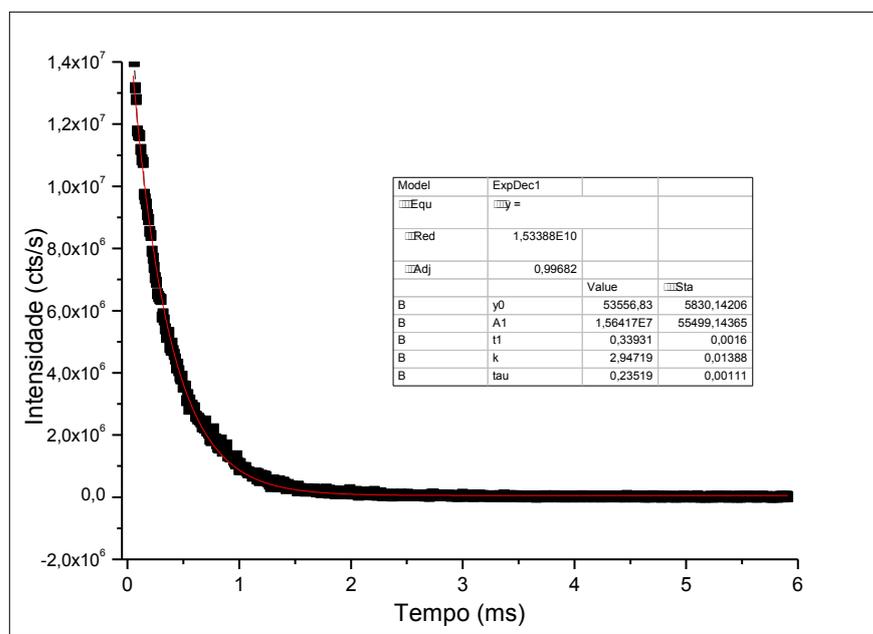


Figura 5.23: Curva de decaimento do tempo de vida do compósito 10%Eu90%TbSuc@CA.

A Figura 5.24 traz o espectro de excitação e emissão do íon Disprósio (Dy^{3+}). O espectro de excitação foi obtido com a monitoração da emissão em 574 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$), sendo exibidas as suas transições intraconfiguracionais f-f. A via de maior contribuição para a luminescência desse íon é quando excitado em 365 nm ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)^[222].

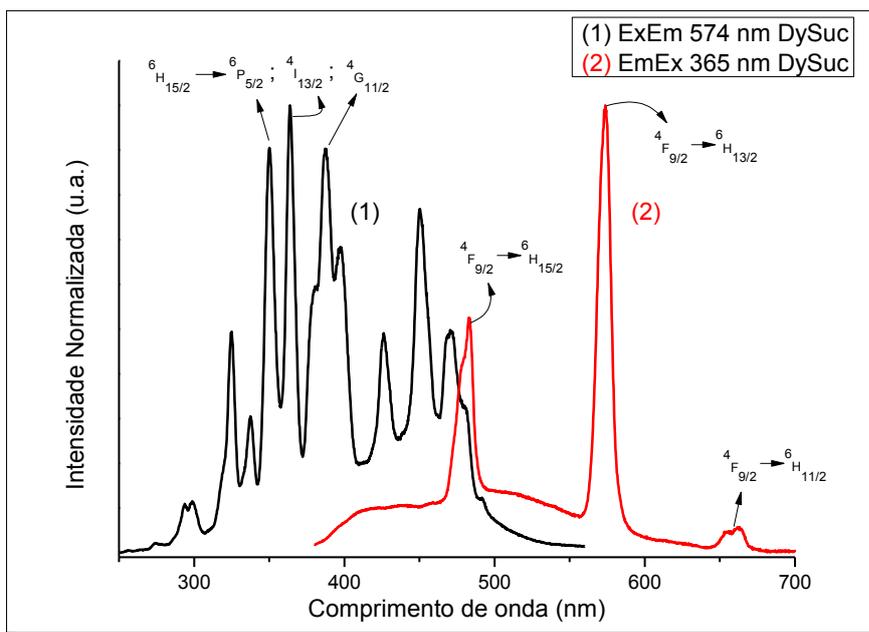


Figura 5.24: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido da MOF DySuc.

Com relação à medida do tempo de vida de emissão (valores absolutos), a curva de decaimento da MOF DySuc, Figura 5.25, embora não tenha se ajustado tão bem como uma exponencial simples, decidiu-se empregar esse mesmo modelo para efeito comparativo com o tempo de vida da MOF EuSuc. Com o monitoramento em 364 nm (λ_{Ex}), e 574 nm (λ_{Em}), obteve-se um tempo de vida de 0,00528 ms.

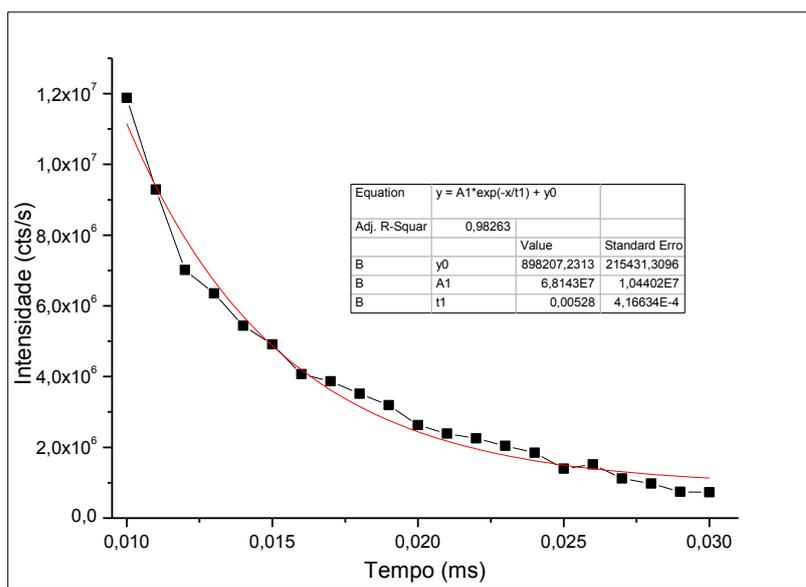


Figura 5.25: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF DySuc.

A Figura 5.26 mostra os espectros de excitação e emissão para o composto DySuc@CA, verificando-se que as transições de excitação e emissão da MOF DySuc fazem-se presentes quando essa rede encontra-se incorporada nos poros do carvão ativado.

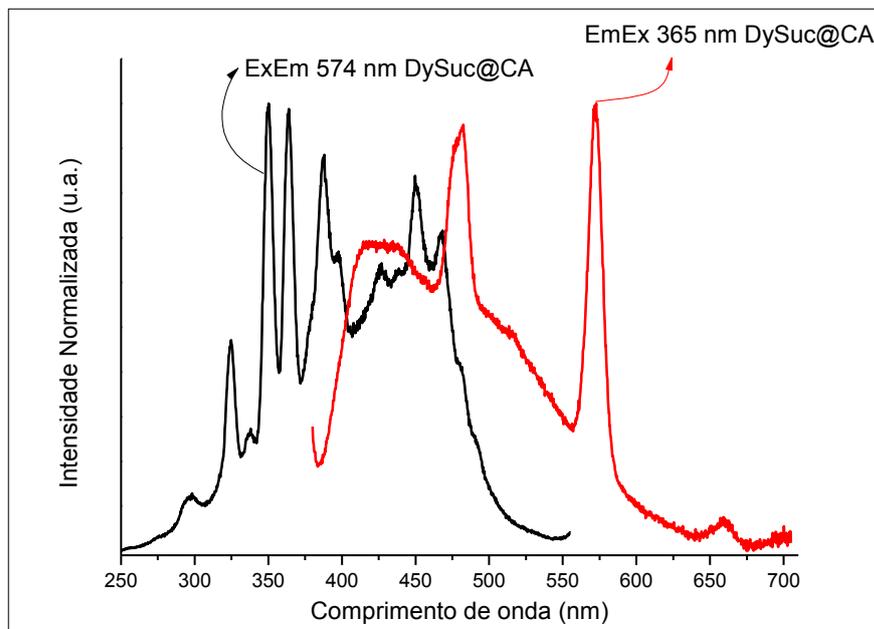


Figura 5.26: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido do composto DySuc@CA, obtido no estado sólido e, a 300K.

Os espectros de excitação e emissão, Figura 5.27 e Figura A5.9 em anexo, tanto para o succinato de érbio, quanto para o succinato de túlio (ErSuc e TmSuc), não tiveram suas transições f-f intraconfiguracionais determinadas, entretanto, observa-se a larga banda de emissão no azul para o íon Er^{3+} , devido as suas transições.

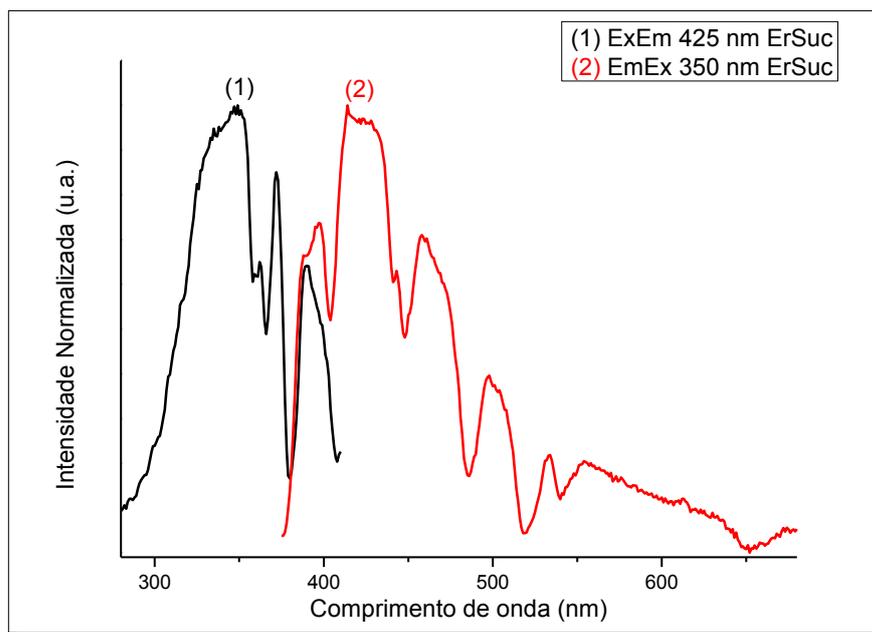


Figura 5.27: Espectro de excitação (em preto), e emissão no visível (em vermelho), da MOF ErSuc.

A Figura 5.28 exibe dois espectros de emissão para o composto constituído com o íon Er^{3+} , o primeiro (linha em preto) adquirido na faixa do visível, e o segundo (linha e vermelho), obtido na região do infravermelho. Até o presente momento, não é possível se extrair maiores informações a respeito das emissões desse íon na matriz do carvão, além da banda situada em 421 nm, a qual também encontra-se presente no espectro de emissão da MOF livre de carvão.

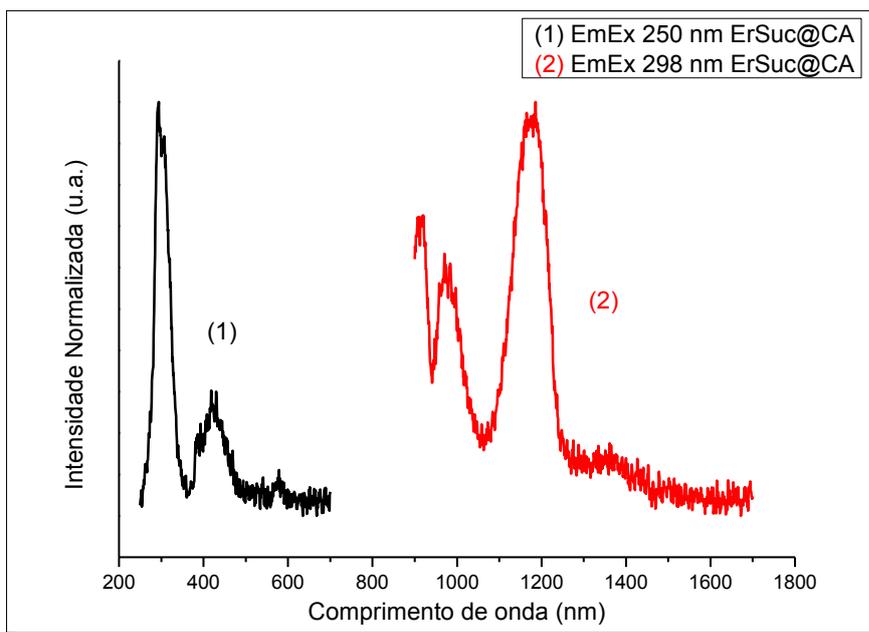


Figura 5.28: Espectros de emissões, no visível (em preto), e na região do infravermelho (em vermelho) do compósito ErSuc@CA.

5.4.5. Microscopia eletrônica de varredura

A distribuição das MOFs, LnSuc (Ln = Nd^{3+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, Dy^{3+} e Er^{3+}) no compósito LnSuc@CA, foi determinada por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS). As imagens mostram os poros vazios do carvão ativado, Figura 5.29a, ocupados pela MOF, NdSuc, de neodímio (Figura 5.29b e Figura 5.29c), e os EDSs realizados dentro e fora dos poros da matriz de carvão para este compósito (Figura 5.29d e 5.29e). Estes resultados são semelhantes ao sistema constituído por Ln-succinato@CA (Ln = Eu^{3+} e Tb^{3+}), já relatado por nosso grupo de pesquisa, empregando-se o método hidrotermal.

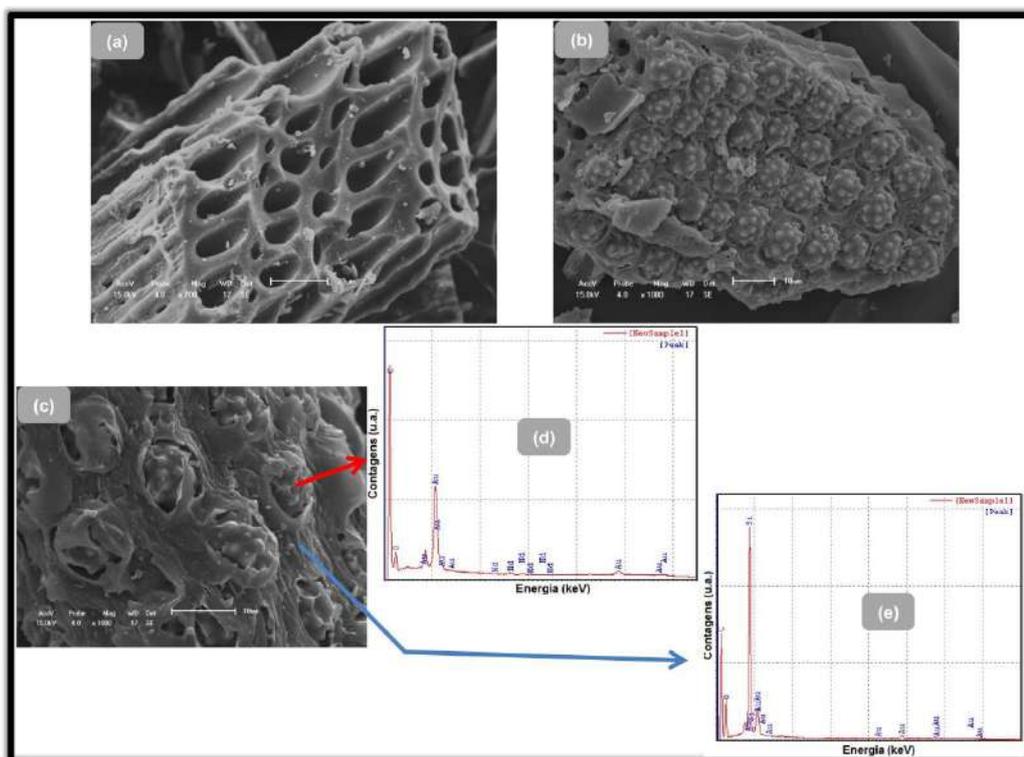


Figura 5.29: Imagem do carvão ativado (a); NdSuc@CA (b); 1800x de magnificação do NdSuc@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).

A distribuição da MOF pelos poros do carvão ativado, constituída pelos cátions Eu^{3+} , Tb^{3+} e o ligante succinato, acompanhado dos EDSs tanto do interior do poro, quanto fora do mesmo no composto EuTbSuc@CA , está apresentada na Figura 5.30.

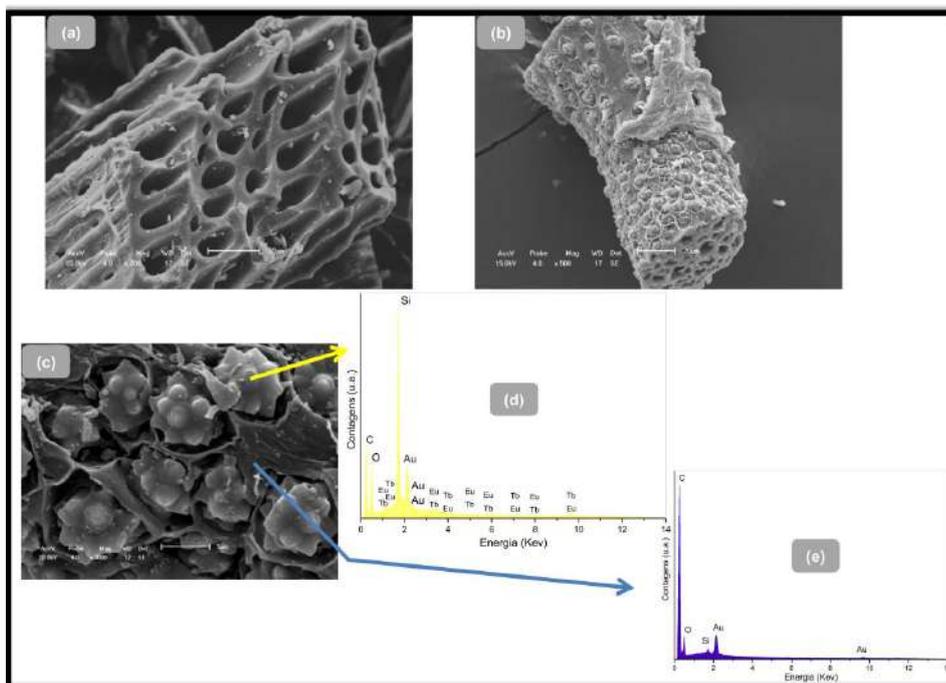


Figura 5.30: Imagem do carvão ativado (a); EuTbSuc@CA (b); 3000x de magnificação do EuTbSuc@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).

A Figura 5.31 exibe a presença da MOF DySuc distribuída nos poros da matriz de carvão ativado, identificada pelos seus EDSs dentro e fora desses poros.

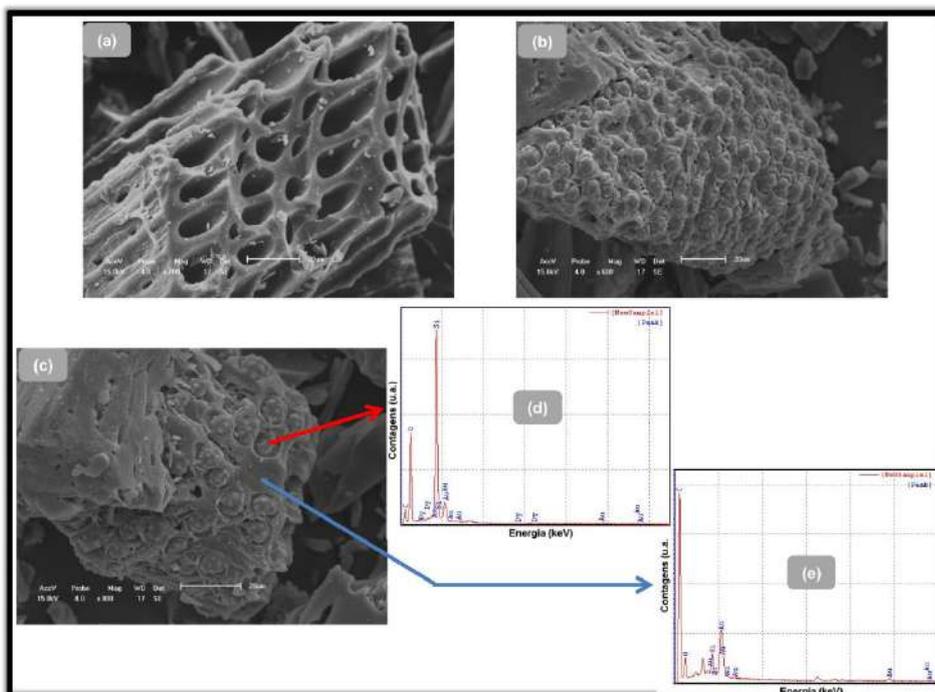


Figura 5.31: Imagem do carvão ativado (a); DySuc@CA (b); 800x de magnificação do DySuc@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).

A ocupação dos poros do carvão ativado pela MOF ErSuc está ilustrada na Figura 5.32, juntamente com seus EDSs dentro e fora desses poros, confirmando a presença da rede na matriz empregada. As micrografias dos compósitos PrSuc@CA, SmSuc@CA, GdSuc@CA, TmSuc@CA, inclusive a imagem da MOF TmSuc livre de carvão com o seu EDS, podem ser vistas no anexo deste Capítulo (Figura A5.11 a A5.15). Percebe-se que a microscopia da MOF sem o carvão, é bem diferente da mesma inserida nos poros dessa matriz, o que vem evidenciar a sinérgica interação, durante o processo de síntese dos compósitos, entre a MOF e o carvão empregado.

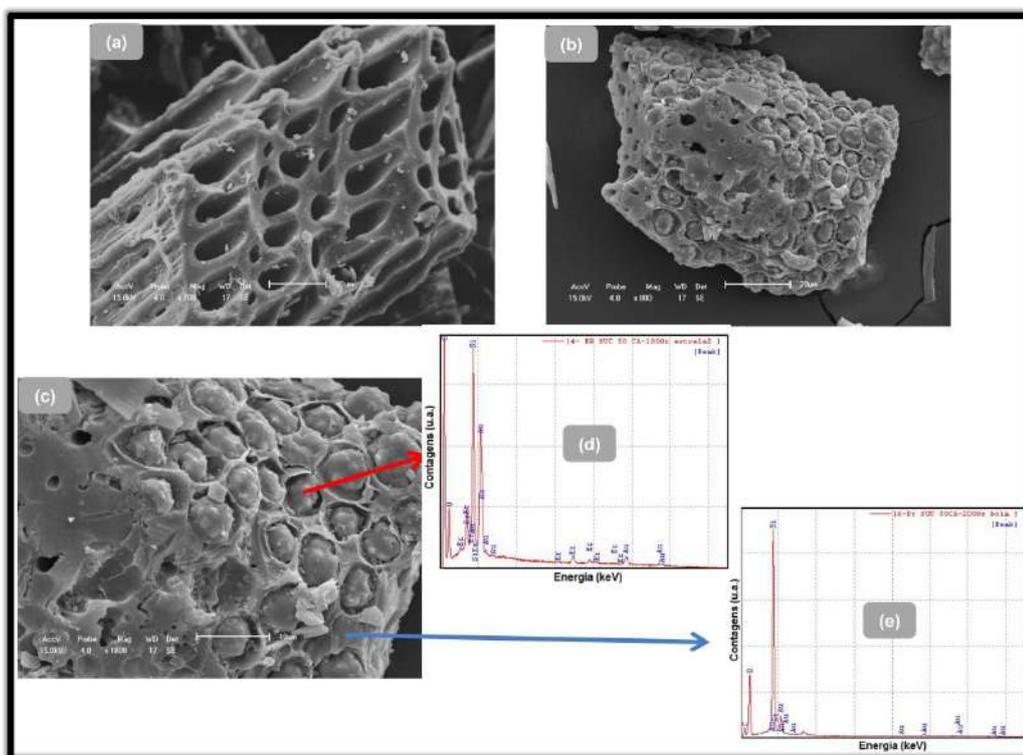


Figura 5.32: Imagem do carvão ativado (a); ErSuc@CA (b); 1800x de magnificação do ErSuc@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).

5.4.6. Difração de raios-X de pó

Os sólidos cristalinos LnSuc foram submetidos à difração de raios-X de pó e os resultados estão apresentados na Figura 5.33. Observa-se que a sobreposição dos picos em relação ao padrão de difração da fase monoclinica já relatada na literatura^[223], e a ausência de picos adicionais (com exceção do composto de Gd),

são indicativas da pureza dos compostos e da inexistência de fases cristalinas secundárias. Em todos os casos, o pico máximo de difração observado em torno de 10° é referente ao plano (002).

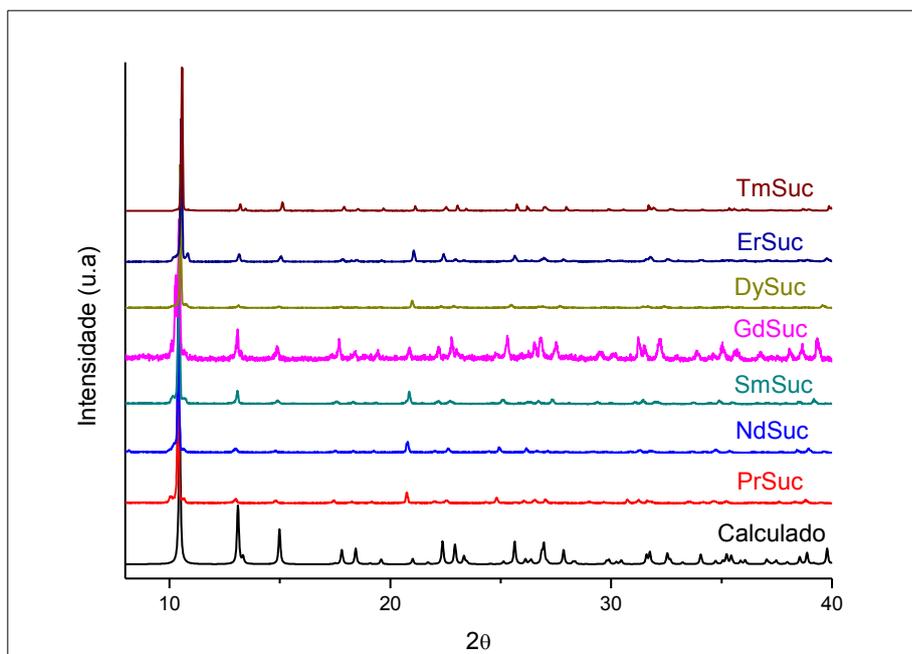


Figura 5.33: Difratogramas das MOFs LnSuc (Ln = Pr^{3+} ; Nd^{3+} ; Sm^{3+} ; Gd^{3+} ; Dy^{3+} ; Er^{3+} e Tm^{3+}) sintetizadas, em relação ao seu padrão calculado^[223].

A Figura 5.34 ilustra os difratogramas das MOFs de succinatos sintetizadas com diferentes percentagens dos cátions Eu^{3+} e Tb^{3+} . Observa-se que nenhuma nova fase surge à medida que se varia a percentagem desses íons na rede. Continua-se a perceber que em todos os casos, o pico máximo de difração permanece em torno dos 10° , referente ao plano (002).

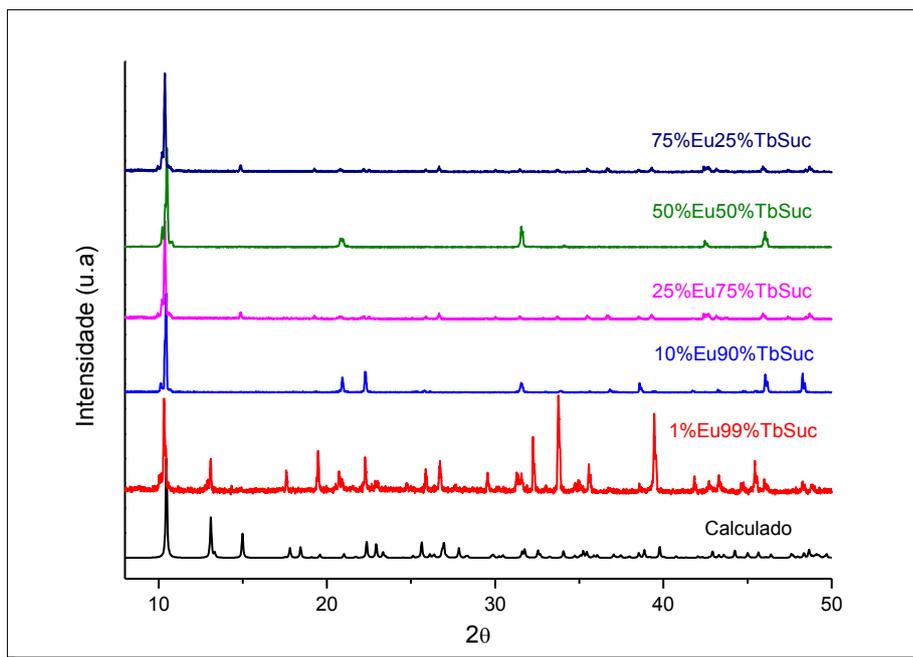


Figura 5.34: Difratogramas das MOFs EuTbSuc (*Mixmetal*) sintetizadas, em relação ao seu padrão calculado^[223].

Os padrões de difração de raios-X de pó dos compósitos (Figura 5.35) foram utilizados para identificar as fases cristalinas inseridas dentro dos poros do carvão ativado. Para os compósitos contendo Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} , observamos os mesmos sinais encontrados para as MOFs obtidas na ausência do carvão ativo, indicando que a mesma estrutura cristalina foi obtida dentro dos poros do material. Novamente, a ausência de picos adicionais indica que a mesma fase foi cristalizada na presença de carvão.

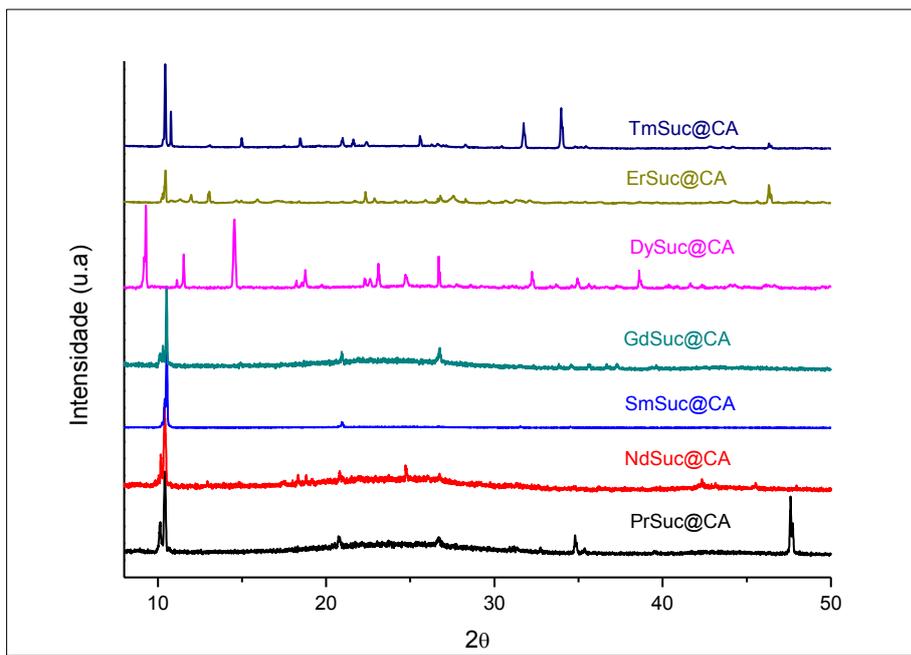


Figura 5.35: Padrão de difração dos compósitos LnSuc@AC.

No difratograma do compósito DySuc@CA, observamos o sinal em torno de 10° , possivelmente referente a fase cristalina DySuc obtida na ausência de carvão ativo, entretanto os demais sinais diferem dos obtido na MOF livre, indicando a formação de outra fase cristalina majoritária na presença do carvão. Um comportamento similar foi observado para o TmSuc@CA, onde uma fase cristalina minoritária é formada durante a síntese do compósito. Para o ErSuc@CA, uma nova estrutura cristalina foi inserida nos poros do carvão ativo.

As novas fases cristalinas encontradas nesses compósitos são inéditas, pois não correspondem a nenhum padrão de difração de succinatos de lantanídeos já reportados na literatura até o presente momento. Dessa maneira, observamos a influência do carvão na cristalização do sistema Ln/Suc com o aumento da contração lantanídica. Estudos exploratórios recentes têm demonstrado o papel de moléculas orgânicas na formação de diferentes estruturas Ln/Suc^[224]. Assim, para o sistema estudado, o carvão deve estar agindo de maneira similar, como modulador e/ou indutor para a formação de novas estruturas cristalinas.

Os padrões de pó EuTbSuc@CA estão de acordo com as MOFs de LnSuc livres, indicando que a mesma estrutura cristalina foi formada dentro dos poros do carvão ativado, conforme observa-se na Figura 5.36.

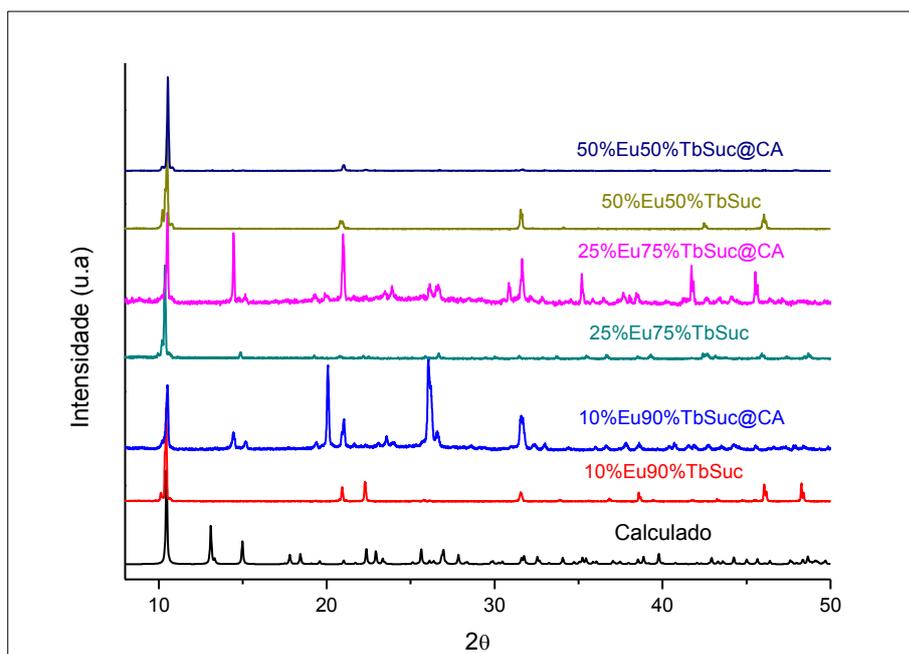


Figura 5.36: Difratomogramas das MOFs EuTbSuc (*Mixmetal*) e seus compósitos sintetizados, em relação ao padrão calculado^[223].

5.5. Conclusões e Perspectivas

Conclusões

Neste trabalho foram obtidos novos compósitos baseados na inclusão de MOF à base de lantanídeos nos poros do carvão ativado. A cristalização dentro das cavidades da matriz carbonácea foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura. Todos as MOFs apresentam estrutura cristalina monoclinica já reportada na literatura, sendo confirmada por difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho. Os compósitos contendo Dy^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} apresentaram fases cristalinas secundárias devido à influência do carvão ativo no processo de formação do sistema.

A matriz de carvão ativado empregada interferiu nas propriedades luminescentes dos materiais *mixmetal* obtidos, observadas essencialmente nos espectros de emissão e nos tempo de vida, a partir da capacidade do íon Tb^{3+} , transferir energia para o íon Eu^{3+} , e este, tanto transferir para o carvão (componente do compósito não emissor de luz), quanto dissipar essa energia sob a forma de calor, por exemplo, verificando-se que, há uma diminuição considerável no tempo de vida do sistema, à medida que se aumenta o teor de Tb^{3+} na MOF presente nos poros do carvão ativado.

Perspectivas

Investigar possíveis efeitos das contrações lantanídicas nos íons das MOFs a base do ligante succinato, dos compósitos sintetizados, estudando se esse fenômeno interfere na capacidade adsortiva do material.

Estudar quais os melhores compósitos, constituídos pelos íons Pr^{3+} ; Nd^{3+} ; Sm^{3+} ; Eu^{3+} ; Gd^{3+} ; Dy^{3+} ; Er^{3+} ; Tm^{3+} e Yb^{3+} , com o ligante succinato e a matriz de carvão ativado, respondem melhor frente à retenção por adsorção do veneno *aldicarb*, uma vez que já se tem como ponto de partida o trabalho realizado pelo nosso Grupo, intitulado por *MOF@activated carbon: a new material for adsorption of aldicarb in biological systems*, o qual foi testado exclusivamente com o compósito à base do íon térbio.

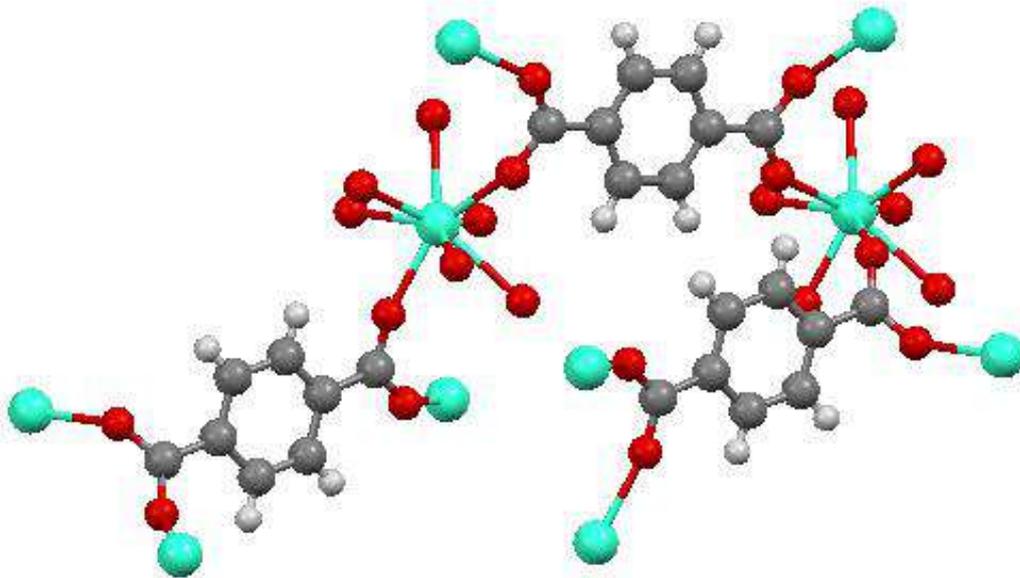
Sintetizar novos compósitos à base dos succinatos de: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$; $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, explorando suas capacidades de emissão por *upconversion*.

5.6. Considerações Finais

Com o avanço tecnológico os requisitos exigidos aos materiais comuns mudaram, o que levou ao aparecimento de compósitos capazes de corresponder às novas necessidades. Compósitos esses, sintetizados e caracterizados neste Capítulo, fundamentou-se na perspectiva de materiais multifásicos, multifuncionais, além da boa combinação entre as propriedades desejáveis de seus precursores envolvidos, MOFs e carvão ativado, conduziu a respostas interessantes, como ficou registrado pelo Grupo do Professor Severino Alves Júnior, na investigação da adsorção do veneno aldicarb em regiões com certa alcalinidade de camundongo (Mucosa ileal).

Ampliações foram prosseguidas neste trabalho, agora com quase toda a série dos lantanídeos, investigando-se o comportamento de cada íon desse grupo, bem como algumas possibilidades de *mixmetal* com a matriz de carvão ativado empregada, a fim de se observar comportamentos análogos e periódicos com esses íons.

6. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS COM ÍONS LANTANÍDEOS DERIVADOS DO ÁCIDO TEREFHTÁLICO E SEUS COMPÓSITOS



6.1. Introdução

A síntese de lantanídeos com o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (H_2BDC), funcionando como um ligante multidentado, é proporcionada tanto pelas carboxilas existentes nessa estrutura orgânica, quanto pela elevada capacidade de coordenação desses íons trivalentes, resultam em estruturas que permitem análises interessantes, principalmente no que tange a luminescência dessas redes^[57].

A quase-planaridade do anel proporciona um caráter direcional às ligações formadas induzindo ao crescimento preferencial do cristal em direções fixas no espaço. Outro ponto importante é a presença do grupo carboxila que permite uma variedade de modos de coordenação, o que favorece a diversidade estrutural das redes de coordenação. Dentro desse panorama, a hegemonia dos ligantes aromáticos, em especial policarboxilatos, é notável uma vez que a rigidez dos anéis resulta em um direcionamento espacial preferencial dos grupos funcionais e conseqüentemente das ligações a serem formadas. Este direcionamento das ligações juntamente com as interações intermoleculares do tipo π - π entre os anéis aromáticos facilita a formação da rede tridimensional e por sua vez o crescimento do cristal^[225,226].

Do mesmo modo que já ficou demonstrado no Capítulo 5 desta Tese, o crescimento cristalino de MOF à base de succinatos de lantanídeos nos poros do carvão ativado, MOF@CA, este Capítulo 6 vem trazer os inéditos compósitos obtidos a partir do emprego desta mesma matriz de carvão ativado, mas agora com MOF à base de tereftalatos de lantanídeos.

As redes de coordenação formadas com a série dos lantanídeos e o ligante 1,4-BDC são isoreticulares e são bem difundidas na literatura^[227], porém conhecer suas propriedades para serem aplicadas na obtenção de compósitos, é abordado pela primeira vez. Este Capítulo traz além das sínteses dos compósitos constituídos pelo crescimento das MOFs ($LnBDC$ ($Ln = Pr^{3+}$; Nd^{3+} ; Sm^{3+} ; Eu^{3+} ; Gd^{3+} ; Er^{3+} ; Tm^{3+} e Yb^{3+})), nos poros da matriz carbonácea, por via hidrotérmica, a potencialidade desses materiais funcionarem como adsorventes seletivos, em função do pH, na separação de corantes dissolvidos em soluções aquosas.

6.2. Aplicações de MOFs baseadas em íons Ln(III) e Ácido Tereftálico na formação de Materiais Funcionalizados e Multifuncionais LnBDC (Ln = Pr³⁺; Nd³⁺; Sm³⁺; Eu³⁺; Gd³⁺; Er³⁺; Tm³⁺ e Yb³⁺) em 50% de Carvão Ativado

MOF constituídas por íons lantanídeos trivalentes, conseguem ampliar ainda mais os propósitos de aplicações, devido as propriedades intrínsecas dos íons terras-raras, tendo em vista, especialmente, suas potencialidades luminescentes, magnéticas e a grande variedade nos padrões de simetria de suas coordenações, muitos aspectos conformacionais são permitidos por esses íons^[228-230], que superam as “limitadas” disposições espaciais tetraédricas ou octaédricas, quase que exclusivas dos metais de transição^[231].

Sem sombra de dúvidas, as MOFs formadas por lantanídeos, baseiam-se em ligantes contendo grupos carboxilato, a exemplo do 1,4-benzenodicarboxilato (BDC), também conhecido como tereftalato, é um dos mais empregados ligantes nessas construções^[231].

Porém, é sabido que o EuBDC, como provavelmente também o GdBDC, possuem uma não expressiva área superficial de 7,87 m²g⁻¹^[232], frente aos 3.000 m²g⁻¹ do carvão ativado, ou seja, esse famoso e usual adsorvente possui uma área, cerca de 381 vezes maior do que a MOF citada^[233], ambas determinadas por BET, o que não torna a MOF em mencionada um material dos mais apropriados para processos sortivos.

A adsorção em carvão ativado, todavia foi vista como uma tecnologia eficaz para reduzir substâncias coloridas em meio aquoso, devido às grandes áreas superficiais específicas, associada à química favorável de sua superfície^[12]. No entanto, a maioria dos artigos envolvendo carvão ativado relata essencialmente sobre potenciais precursores empregados na sua síntese, condições de preparação, metodologias de ativação e de suas propriedades texturais, sendo dificilmente mencionado sobre os melhores parâmetros de síntese para a obtenção de um bom material adsorvente, muito menos, a respeito de sua seletividade ou incorporações de outros materiais que possam interagir sinergicamente frente a retenção de corantes em água.

Material compósito sintetizado pelo método hidrotermal, empregando redes de coordenação 3D e o carvão ativado como precursores, tem se mostrado como uma promissora estratégia na funcionalização e seletividade do carvão adsorvente. Embora um compósito muito semelhante aos sintetizados neste trabalho, tenha sido testado na adsorção do veneno *aldicarb*, em sistemas biológicos, com significativa resposta^[145], esta é a primeira aplicação dessa estratégia para soluções aquosas de corantes. Neste estudo, enfoca-se o emprego de sistemas, (LnBDC@CA), constituídos com a rede formada pelo ligante rígido (BDC – ácido 1,4-tereftálico- Na_2BDC) e íons lantanídeos, incorporadas nos poros dessa matriz de carvão, com a obtenção de compósitos que podem ser utilizados na adsorção seletiva de corantes, diferentemente do carvão ativado sozinho, o qual já é bastante empregado como material adsorvente não seletivo a muitas décadas.

Materiais compósitos por possuírem propriedades perceptivelmente diferentes das de seus componentes individuais, os quais podem ser combinados de maneira eficaz e sinérgica, permitem novas e melhores propriedades físico-químicas, em relação aos seus precursores de partida. Sistemas envolvendo MOFs como componentes, podem constituir materiais com propriedades funcionais específicas^[234]. A perspectiva de se utilizar precursores ativos, a fim de se aproveitar suas propriedades originais já constitui um forte aspecto para a sua escolha como um dos critérios de partida.

Neste estudo, o carvão ativado associado às MOFs do tipo LnBDC (Ln = Pr^{3+} ; Nd^{3+} ; Sm^{3+} ; Eu^{3+} ; Gd^{3+} ; Er^{3+} ; Tm^{3+} e Yb^{3+}), destacando-se as sintetizadas com os íons Eu^{3+} e Gd^{3+} , resultaram em novos materiais compósitos multifuncionalizados, que foram devidamente caracterizados e aplicados com fins de seletividade na adsorção, devido as suas razoáveis interações, principalmente com molécula catiônica. O destaque no emprego dos cátions európio e gadolínio deram-se por conta de estratégias utilizadas na caracterização do material, o Eu^{3+} , por conta dos seus bons resultados de análises luminescentes, permitindo a verificação da preservação da rede no carvão frente à molécula hóspede. Enquanto que, o emprego do íon Gd^{3+} , se sucedeu pelo fato do mesmo não ser visível na fluorescência, possibilitando a observação da chegada da molécula dos corantes via espectroscopia de luminescência.

No entanto, até agora, tem havido poucas investigações da utilização de MOFs na remoção de materiais corantes, dentre estas, pode-se encontrar basicamente, os efeitos de substituições de íons metálicos e emprego de vários tipos de ligantes orgânicos nas redes de coordenação, comportamento desses adsorventes em função da temperatura e concentração. Essas abordagens já vêm sendo relatadas, mas, pesquisas na tentativa de funcionalização dos poros do carvão ativado para ser aplicado na remoção seletiva de corantes a partir de soluções aquosas, é a primeira vez.

6.3. Materiais e Métodos

6.3.1. Reagentes

Todas as sínteses desse capítulo foram realizadas usando reagentes de grau analítico adquiridos comercialmente sem purificação prévia, encontram-se listados na Tabela A6.1 do ANEXO 3 desta pesquisa.

O Carvão utilizado na síntese de todos os sistemas carbonáceos foi o: Carvão Ativo em pó P.A (Purificado), da marca Dinâmica Ltda, de referência [7440-44-0]. O hidróxido alcalino empregado tanto na preparação do sal de BDC (Na_2BDC), quanto na alcalinização das soluções de corantes, assim como o ácido clorídrico utilizado na diminuição do pH das soluções desses corantes, estão listados na Tabela A4.1.

6.3.2. Síntese do tereftalato de sódio (Na_2BDC)

Dissolve-se uma quantidade conhecida de NaOH 0,8 g (20 mmol) em 10,0 mL de água, e adiciona-se lentamente a 50,0 mL de uma solução aquosa do ácido 1,4- H_2BDC (1,66 g; 10 mmol). Após a dissolução da mistura de NaOH e 1,4- H_2BDC em H_2O sob agitação, evapora-se cerca de um terço do volume total de água (20 mL), e adiciona-se 20 mL de etanol até precipitação do Na_2BDC . O precipitado é filtrado e seco à temperatura ambiente. Tal procedimento, é bastante difundido na literatura e muito utilizado pelo Laboratório BSTR.

6.3.3. Sínteses das MOFs (LnBDC ; Ln = Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+})

Antes de descrever as sínteses das MOFs e compósitos a partir dos íons lantanídeos e do tereftalato de sódio, importante comentar que a preparação dos

cloretos de lantanídeos empregados em todas as sínteses abordadas neste capítulo, encontra-se já mencionada no tópico 4.2.3, do Capítulo 4 desta Tese.

Todos os procedimentos descritos aqui foram análogos para as MOFs (LnBDC), sintetizadas neste capítulo, obedecendo à proporção 1: ½ (metal-ligante), em mmol.

Em um reator de aço inoxidável com recipiente interno de teflon, ilustrado na Figura 4.1, foi adicionado 10,0 mL de água destilada, seguido de 0,105 g (0,5 mmol) do tereftalato de sódio. Após essa etapa, foram acrescentadas as massas correspondentes, a 1,0 mmol, de cada um dos lantanídeos empregados, nos seus respectivos reatores, perfazendo os seguintes valores:

- Ln = Pr³⁺ → 0,3734 g;
- Ln = Nd³⁺ → 0,3586 g;
- Ln = Sm³⁺ → 0,3648 g;
- Ln = Eu³⁺ → 0,3664 g;
- Ln = Gd³⁺ → 0,3718 g;
- Ln = Er³⁺ → 0,3818 g;
- Ln = Tm³⁺ → 0,3834 g.

Após este procedimento, levou-se cada reator, depois de bem vedado, para o forno programável ou estufa, aquecendo-os a 120°C por três dias. Finalizando o processo com o resfriamento de cada sistema obtido, seguido de suas filtrações e recolhimento dos materiais formados.

6.3.4. Sínteses dos Compósitos (LnBDC@CA; Ln = Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺)

As sínteses de todos os compósitos, LnBDC@CA, tiveram como base o procedimento de preparação de suas respectivas MOFs isoladamente, conforme descrita no tópico supracitado, com o acréscimo de uma massa de carvão ativado,

correspondente a 50% da massa dos precursores empregados inicialmente (ligante e sal de lantanídeo), reunindo todos os integrantes num mesmo reator.

- $\text{Pr}^{3+} + \text{BDC} = 0,4784 \text{ g} \rightarrow 0,2392 \text{ g}$ de carvão ativado, foi acrescentado à mistura;
- $\text{Nd}^{3+} + \text{BDC} = 0,4636 \text{ g} \rightarrow 0,2318 \text{ g}$ de carvão ativado, foi acrescentado à mistura;
- $\text{Sm}^{3+} + \text{BDC} = 0,4698 \text{ g} \rightarrow 0,2349 \text{ g}$ de carvão ativado, foi acrescentado à mistura;
- $\text{Eu}^{3+} + \text{BDC} = 0,4714 \text{ g} \rightarrow 0,2357 \text{ g}$ de carvão ativado, foi acrescentado à mistura;
- $\text{Gd}^{3+} + \text{BDC} = 0,4768 \text{ g} \rightarrow 0,2384 \text{ g}$ de carvão ativado, foi acrescentado à mistura;
- $\text{Er}^{3+} + \text{BDC} = 0,4868 \text{ g} \rightarrow 0,2434 \text{ g}$ de carvão ativado, foi acrescentado à mistura;
- $\text{Tm}^{3+} + \text{BDC} = 0,4884 \text{ g} \rightarrow 0,2442 \text{ g}$ de carvão ativado, foi acrescentado à mistura.

Na preparação do compósito EuNdBDC@CA , seguiu-se as mesmas proporções dos reagentes envolvidos (1: $\frac{1}{2}$ - metal-ligante), empregando-se aqui 0,1833 g (0,5 mmol) do cloreto de európio, 0,1794 g (0,5 mmol) do cloreto de neodímio, os 0,105 g (0,5 mmol) do ligante Na_2BDC , e 0,2335 g de carvão ativado.

No forno programável ou estufa, foram deixados cada um dos reatores contendo essas massas de precursores em meio aquoso, hermeticamente lacrados, à 120°C por um período de três dias ininterruptos, finalizando o processo com o resfriamento na própria bancada, seguido da filtração do sólido preto e seu recolhimento em eppendorfs.

6.3.5. Ensaios de adsorções em bateladas dos compósitos LnBDC@CA ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+})

Uma solução estoque, (200 mg/L), do azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO) foi preparada por dissolução dos corantes em água deionizada. As curvas analíticas foram obtidas para o MB e MO monitorando a absorção no comprimento de onda de 664 e 464 nm, respectivamente, apenas em pH = 7, no intervalo de concentração de 0,40 mg.L⁻¹ a 14 mg.L⁻¹. Obteve-se uma curva analítica adicional para o MO, em pH = 3, porque, neste último caso houve alteração no comprimento de onda de absorção, resultando em um novo comprimento de onda de absorbância igual a 504 nm. As curvas analíticas, encontram-se no APÊNDICE C, Fig. A6.1, deste Capítulo.

Todas as soluções utilizadas tanto para o experimento da adsorção quanto para a construção da curva analítica para os dois corantes, foram preparadas pela diluição da solução estoque (200 mg/L) em água deionizada.

Para a investigação da dependência da adsorção em função do potencial hidrogeniônico, utilizou-se soluções de HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M), para ajustes dos valores de pH = 3, 5, 7 e 9 das soluções de corantes. Todos os ensaios de adsorção foram realizados em batelada. Num balão de 50,0 mL contendo 10,0 mL da solução de cada corante e 10 mg do compósito, vedado com um septo de borracha e apoiado no suporte universal sobre uma chapa de agitação magnética, conforme ilustrado na Figura 6.1, o balão permaneceu por um período de 24 h, a 30°C, sendo agitado ininterruptamente. Subsequentemente a suspensão foi filtrada para remover o material adsorvente, levando-o para ser analisado no infravermelho, DRX e espectroscopia fluorimétrica.



Figura 6.1: Balões de fundo redondo, 50,0 mL, presos no suporte universal submetido à agitação magnética, correspondendo aos ensaios em bateladas.

Depois da realização dos testes adsorptivos das soluções de corantes individualmente, nos diferentes valores de pH, investigou-se a capacidade seletiva do material compósito frente a mistura de corantes, nas diferentes faixas de potencial hidrogeniônico. Os ensaios de adsorção foram realizados através da

mistura de 5 mg de adsorvente (LnBDC@AC; Ln = Eu³⁺ ou Gd³⁺) e 10 mL da mistura de corantes (MO/MB), na proporção 1:1.

A concentração inicial das soluções aquosas das misturas de corantes ([MO]₀/[MB]₀), foi ajustado para ser de 1:1 (40 ppm). A concentração dos corantes no sobrenadante foi determinada por espectroscopia de UV-VIS.

A capacidade adsortiva (q_e , mg/g) dos compósitos pôde ser calculada pela aplicação da Equação 6.1, onde C_0 e C_e representam as concentrações iniciais e no equilíbrio da solução aquosa da mistura dos corantes (mg/L), V , é o volume da solução em litros (L), e m é a massa do adsorvente em gramas (g).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (6.1)$$

6.4. Resultados e Discussão

Este capítulo propõe-se em apresentar e discutir os resultados obtidos, baseando-se em técnicas espectroscópicas, microscópicas, de difração e em análises térmicas, para uma melhor compreensão estrutural dos sistemas compósitos sintetizados com posterior aplicação em testes de adsorção.

Os rendimentos das MOF com os lantanídeos utilizados nessa pesquisa, após pesagens de seus cristais obtidos, depois de lavados com água destilada e secos nas condições ambientes, foram calculados. Os respectivos cálculos de rendimento tomou-se por base o ligante tereftalato de sódio (Na_2BDC), uma vez que este é o reagente limitante da reação. Importante mencionar que, tanto os cálculos de rendimento quanto a determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio, através da análise elementar, foram apenas realizados para as MOFs de $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ e $\text{Gd}_2(\text{BDC})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, uma vez que as mesmas são partes integrantes dos compósitos aplicados nos testes de adsorção de corantes. O rendimento encontrado para a MOF de európio foi de 89,9%, praticamente análogo ao rendimento da MOF de gadolínio, que foi de 90,1%.

Para os compósitos EuBDC@CA e GdBDC@CA , menciona-se seus rendimentos a partir da massa do compósito obtida, subtraindo da massa de carvão ativado empregada como precursor, encontrando-se valores condizentes com os já mencionados para suas MOF livres de carvão, sendo de 88,9% e 89,88%, respectivamente.

A Tabela 6.1, apresenta os dados cristalográficos mais importantes quanto aos resultados publicado, por Yaghi *et al.*^[57], das reações entre os íons lantanídeos Eu^{3+} e o Tb^{3+} com o 1,4-tereftalato (BDC).

Tabela 6.1: Dados cristalográficos para as redes isoestruturais $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ e $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.

T(°C)	t(h)	Nº coord.	Sistema	Dimen.	Prop. (Metal/ligante)
140	12	8	Triclinic $P\bar{1}$	3D	1:1

6.4.1. Análise Elementar para as MOFs com Eu^{3+} e Gd^{3+}

As análises elementares, Tabela 6.2, mostraram que as percentagens de carbono e hidrogênio estão de acordo com os dados teóricos, confirmando a estrutura proposta a partir de seus padrões de raios-X. Conforme mencionado acima, realizou-se esta análise (CHN), apenas para as MOFs constituídas pelos cátions Eu^{3+} e Gd^{3+} .

Tabela 6.2: Valores teóricos e experimentais das análises elementares de carbono e hidrogênio das MOFs.

MOF	C(%)		H(%)	
	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.
$\text{Ln}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ Eu^{3+}	33,06	33,20 ^[57]	2,20	2,32 ^[57]
Gd^{3+}	31,93	31,74 ^[235]	3,42	3,40 ^[235]

A síntese e caracterização dos tereftalatos de praseodímio, samário, európio, gadolínio, disprosio, érbio e túlio incorporados nos poros do carvão ativado, conforme obtidos neste trabalho, constituem materiais inéditos na literatura.

Não faz muito sentido determinar a análise elementar dos compósitos LnBDC@CA , por não se ter uma real noção das quantidades da matriz carbonácea que realmente estejam ocupadas pelas MOFs, além de não podemos afirmar categoricamente a percentagem de carbono oriunda da rede de coordenação e o teor proveniente do carvão.

6.4.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho

A Figura 6.2 exhibe os espectros de infravermelho das duas MOFs, a princípio, mais estudadas neste capítulo, a de Eu^{3+} e Gd^{3+} , com o seu respectivo ligante orgânico, o 1,4-tereftalato.

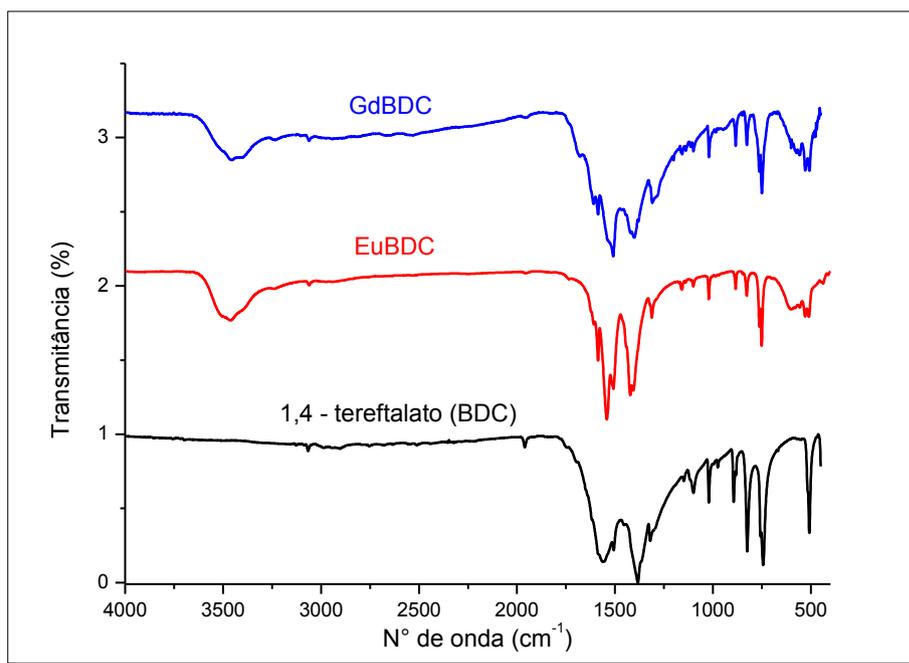


Figura 6.2: Espectro de absorção no infravermelho das MOFs LnBDC (Ln = Eu³⁺ e Gd³⁺) e o seu respectivo ligante.

Tem-se como principais bandas no espectro de infravermelho do 1,4-tereftalato, as centradas em 1.550, 1.380, 1.023, 892, 822 e 739 cm⁻¹. A banda forte próxima a 1.550 e a banda media próxima a 1380 são atribuídas respectivamente aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos, $\nu_{C=O}$. As vibrações de dobramentos C=C fora do plano podem ser observadas no espectro acima, de 739 cm⁻¹ a 1.023 cm⁻¹), notando-se ainda, a região entorno dos 1960 cm⁻¹, a qual pode ser associada à parassubstituição do anel aromático.

Quanto a análise dos espectros das MOF, LnBDC de európio e gadolínio, percebe-se, a existência de uma banda em 3.460 cm⁻¹ sobreposta às absorções C-H e do estiramento O-H, devido à presença do grupamento carboxílico. Em se tratando de um carboxilato aromático, o estiramento assimétrico da carbonila em 1.540 cm⁻¹, bem como a absorção do seu estiramento simétrico, em 1.412 cm⁻¹, podem ser vistos, assim como se pode verificar a estreita banda em 750 cm⁻¹, correspondente aos dobramentos fora do plano do =C-H, observando-se, desta maneira, a similitude entre os espectros dessas MOF.

A Figura 6.3 ilustra os espectros de infravermelho dos compósitos sintetizados a partir da mesma matriz carbonácea, com os lantanídeos supracitados e o ligante

BDC (1,4-tereftalato), suas respectivas coordenações, discutindo-se, em seguida, os aspectos mais relevantes dos mesmos.

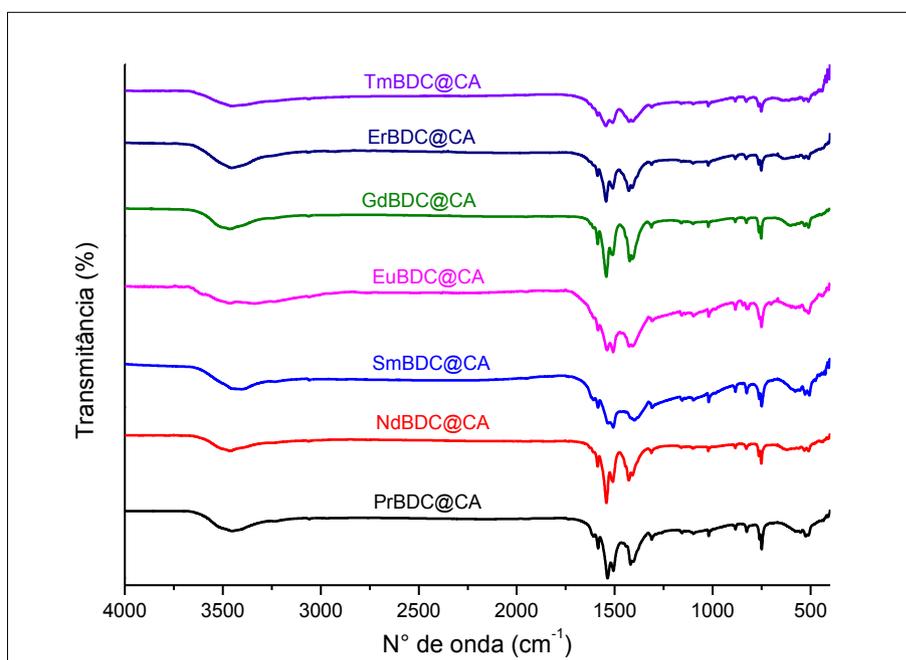


Figura 6.3: Espectro de absorção no infravermelho dos compostos LnBDC@CA (Ln = Pr³⁺; Nd³⁺; Sm³⁺; Eu³⁺; Gd³⁺; Er³⁺ e Tm³⁺).

Verifica-se, de um modo geral, nos espectros de infravermelho dos compostos supramencionados que, um alargamento na região dos 3.462 cm⁻¹, referente ao estiramento O-H ligado intermolecularmente ao “H” ocorreu, além das reduções nas intensidades das deformações axiais assimétricas e simétricas das carboxilas (1426-1508 cm⁻¹). De modo que, pode-se dizer que os compostos são similares, a partir da permanência das bandas centradas em 3.462 cm⁻¹, e dos sinais em 1.586 e 1.541 cm⁻¹ da vibração do anel aromático, como também dos estiramentos do grupo carboxilato, corroborando com a indicação de que as MOFs estejam nos poros da matriz carbonácea.

6.4.3. Análise Termogravimétrica

A Figura 6.4 ilustra as curvas das análises térmicas do ligante ácido 1,4-tereftálico, e das MOFs sintetizadas, desenvolvendo-se em atmosfera inerte de nitrogênio. O termograma do ligante ilustra que sua estabilidade, em estado sólido,

chega até por volta dos 480°C, iniciando-se a partir dos 265°C, em conformidade também com a literatura^[236]. Percebe-se também que, os TGAs das MOFs (LnBDC) descrevem comportamentos termogravimétricos semelhantes, podendo-se discutir, essencialmente apenas dois eventos, o primeiro ocorrendo até entorno dos 200°C, associando-se às moléculas de água de hidratação e coordenação (7,2% m/m), e a perda acentuada de massa a partir dos 400°C, correspondendo ao segundo evento, e podendo-se está atrelada à parte orgânica da MOF.

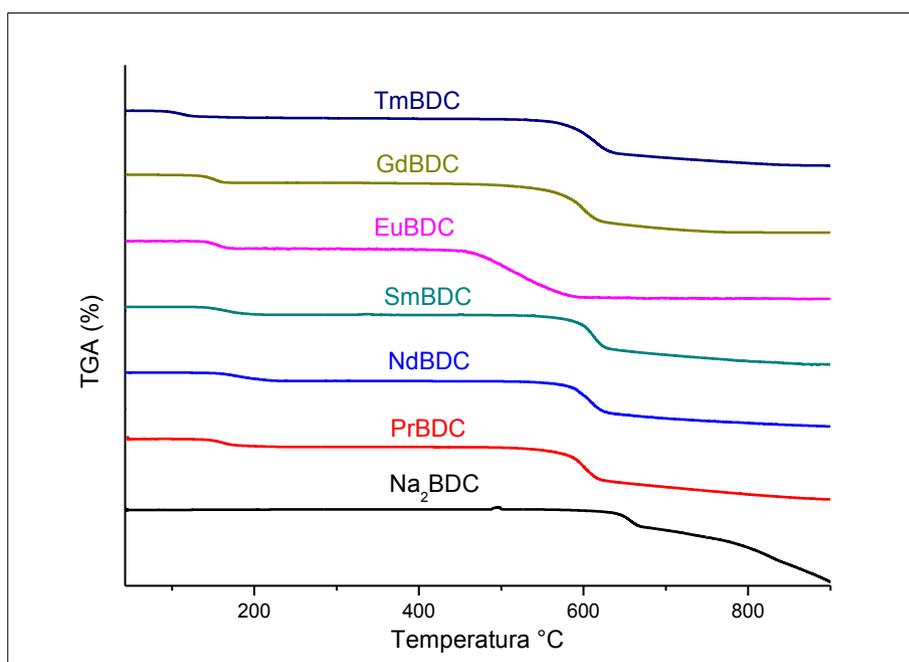


Figura 6.4: Termogramas das MOFs (LnBDC; Ln = Pr³⁺; Nd³⁺; Sm³⁺; Eu³⁺; Gd³⁺ e Tm³⁺) em relação ao ligante 1,4-tereftalato.

Os termogramas dos respectivos compósitos de lantanídeos (LnBDC@CA) em relação à matriz de carvão ativado estão na Figura 6.5. A análise termogravimétrica do carvão ativado já foi descrita no Capítulo 5 desta Tese. O comportamento termogravimétrico, de uma maneira geral, para os compósitos apresentados, não diferem muito. De modo geral, em todas as decomposições térmicas, há uma perda de no máximo 9,5% para os compósitos, podendo está associada às águas de hidratação, umidade e água de coordenação dos sistemas.

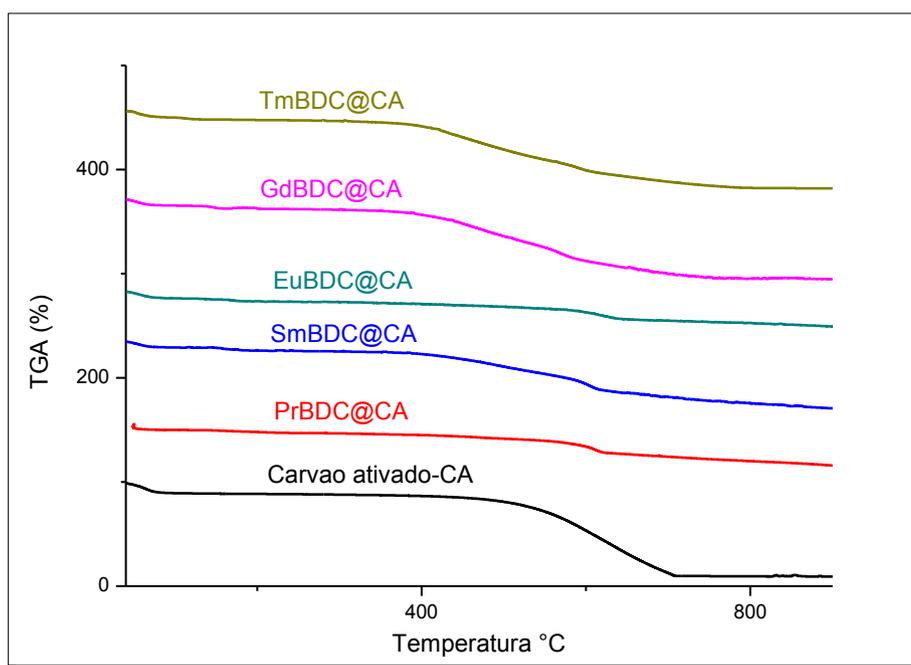


Figura 6.5: Termogramas dos compósitos, LnBDC@CA, em relação à matriz de carvão ativado.

Para o compósito PrBDC@BDC, verifica-se uma perda de 6,4%, até aproximadamente aos 200°C, relativas a moléculas de água presentes no material, chamando atenção para o intervalo de temperatura entre os 550°C e 650°C, o qual representou a mais intensa decomposição para este sistema, correspondendo a uma perda de massa de 12,8% neste intervalo.

O SmBDC@CA, mostrou-se com um comportamento semelhante também para os compósitos GdBDC@CA e TmBDC@CA, com uma perda de 6,5% até os 102°C, e desta temperatura até 324°C, uma perda de 4,2%, seguindo até os 1.000°C com uma progressiva decomposição de massa, 59,5%. Para o compósito de gadolínio, podem ser observados dois eventos mais significativos, o primeiro chegando à marca dos 183°C, com uma perda de massa de 9,4%, e o segundo completando os 69,3% em massa, até o final da análise aos 1.000°C. O termograma para o compósito do túlio, descreve um perfil muito próximo do de gadolínio, destacando-se até os 150°C, a perda correspondente de 9,6% em massa do material, findando em 1.000°C, com a perda associada de 67%.

O comportamento do termograma para o EuBDC@CA, foi o que mais se mostrou simétrico, ou seja, dois eventos descrevem seu termograma, a perda de

8,3% em massa até 200°C, e a decomposição do ligante orgânico juntamente com o carvão ativado, iniciando-se desta temperatura até o final da análise, destacando-se que o trecho de mais intensa decomposição do material ocorreu entre 420°C e 609°C, correspondendo a 48,5% em massa, como pode ser melhor visualizado na Figura A6.5 no apêndice deste Capítulo.

De uma forma geral, para todos os compósitos abordados aqui, as perdas de água vêm sucedidas concomitantemente pelas degradações tanto do ligante orgânico, quanto da matriz de carvão ativado, resultando nos seus respectivos óxidos metálicos, eventuais carbetos e/ou sulfetos que acompanham o carvão, ou que tenham se formados a partir das impurezas dos precursores envolvidos.

A partir da comparação entre os termogramas das MOFs de európio e gadolínio com os seus respectivos compósitos, percebendo-se que todos os eventos térmicos nas MOFs isoladas, podem ser correlacionados na estrutura do carvão ativado, isso só vêm a corroborar com a incorporação das MOFs por essa matriz carbonácea.

6.4.4. Espectroscopia de luminescência das MOF/Compósitos

As propriedades fotoluminescentes de compostos contendo íons lantanídeos trivalentes já vem sendo estudado há muito tempo, e uma das suas principais características, talvez a mais atraente, seja com base nas suas linhas de emissão, o que resulta em um elevado grau de pureza da cor da luz emitida. É bem verdade que a cor da emissão depende do íon lantanídeos, mas também os ligantes que venham a se coordenar com um íon Ln^{3+} , podem influenciar consideravelmente na emissão luminosa produzida por esse sistema^[170].

Esta pesquisa focou-se em termos espectroscópicos, apenas nas propriedades luminescentes do íon európio coordenado ao 1,4-tereftalto, discutido neste Capítulo. O principal objetivo de se abordar, ainda que de modo não aprofundado, alguns aspectos luminescentes desse íon, como por exemplo, suas transições nos espectros de excitação e emissão, o tempo de vida da MOF, EuBDC, livre de carvão e na presença do carvão ativado, análises fotoluminescentes do compósito

EuBDC@CA antes e depois da sorção de corantes, com seus tempos de vida, foi para uma melhor compreensão dos inéditos compósitos constituídos com essa matriz de carvão e as MOFs, LnBDC (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} ; Er^{3+} e Tm^{3+}).

Indícios de que a rede cristalina, EuBDC, presente no interior dos poros do carvão ativado, tenha se preservado, é grande, uma vez que seus padrões espectroscópicos se mantiveram-se durante as análises. Uma maior abordagem sobre a aplicação desse compósito na adsorção de corantes será conferida no Tópico 6.3.7 deste capítulo.

Análises fluorimétricas também foram realizadas para o compósito GdBDC@CA, após algumas adsorções frente a soluções aquosas de corantes, além de ensaios espectroscópicos do sistema constituído pelos íons európio e neodímio, empregando-se o mesmo ligante, na presença do carvão ativado, uma vez que desejou-se verificar alguma possibilidade de transferência de energia entre as espécies participantes do sistema.

O espectro de excitação da MOF de Eu^{3+} com o 1,4-tereftalato, monitorando a emissão em 616 nm, é apresentado na Figura 6.6, mostrando os picos das transições características desse íon, bem como a larga e intensa banda do ligante, fato já esperado porque o ligante em questão, BDC, apresenta grupos cromóforos e conseqüentemente pode transferir energia para o lantanídeo.

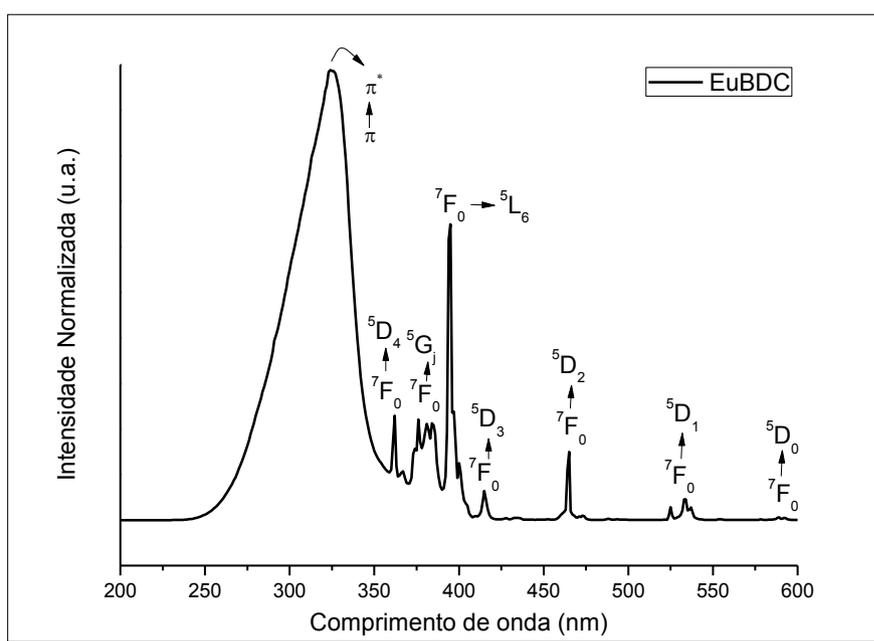


Figura 6.6: Espectro de excitação, monitorando a emissão da MOF sólida e nas condições ambientes.

O espectro de emissão da MOF EuBDC, Figura 6.7, foi obtido no estado sólido através da excitação direta do íon Eu^{3+} em 395 nm, estado excitado $^5\text{L}_6$, para conclusões preliminares, tendo em vista à necessidade de se observar a excitação no ligante cromóforo para posteriores comparações. Neste espectro de emissão podemos observar um pico simétrico e de baixa intensidade para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, indicando que, possivelmente, há apenas um único sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Além de que, pela transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ter sido a mais intensa, isto pode indicar um ambiente de baixa simetria. A associação da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sugere que o cátion lantanídeo deve estar ocupando um sítio com simetria C_n , C_{nv} , C_s com possíveis distorções em sua direção (C_{3h} ou D_{4h}).

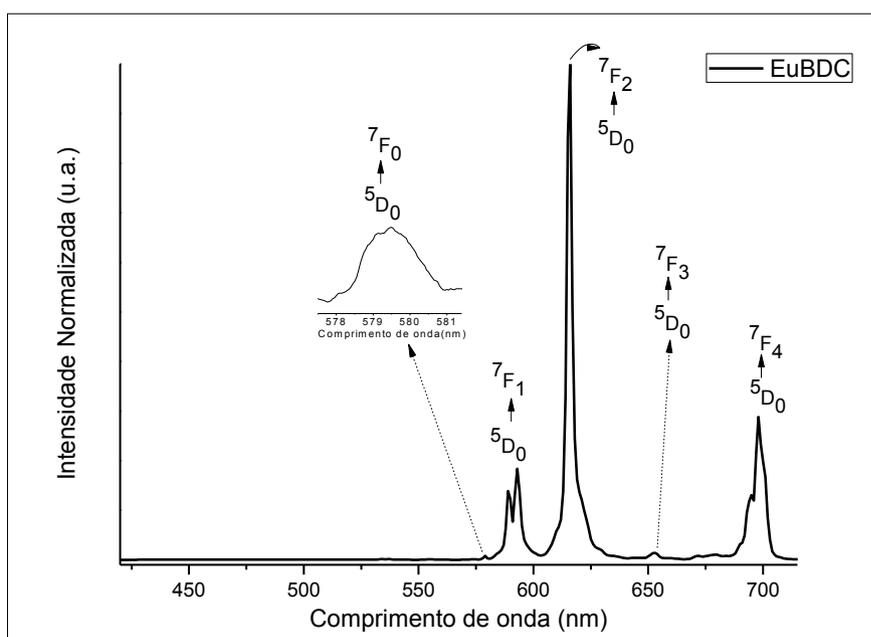


Figura 6.7: Espectro de emissão, em 616 nm, da MOF EuBDC ($\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm) no estado sólido a temperatura ambiente.

Com relação à medida do tempo de vida de emissão (valores absolutos), a curva de decaimento da MOF EuBDC, pode ser descrita como exponencial simples, indicando que todos os íons Eu^{3+} ocupam o mesmo ambiente de coordenação^[221] (Figura 6.8), com tempo de vida de 0,41 ms. A curva de decaimento do tempo de vida foi obtida monitorando-se o comprimento de onda de excitação em 395 nm e o de emissão em 616 nm à 300K.

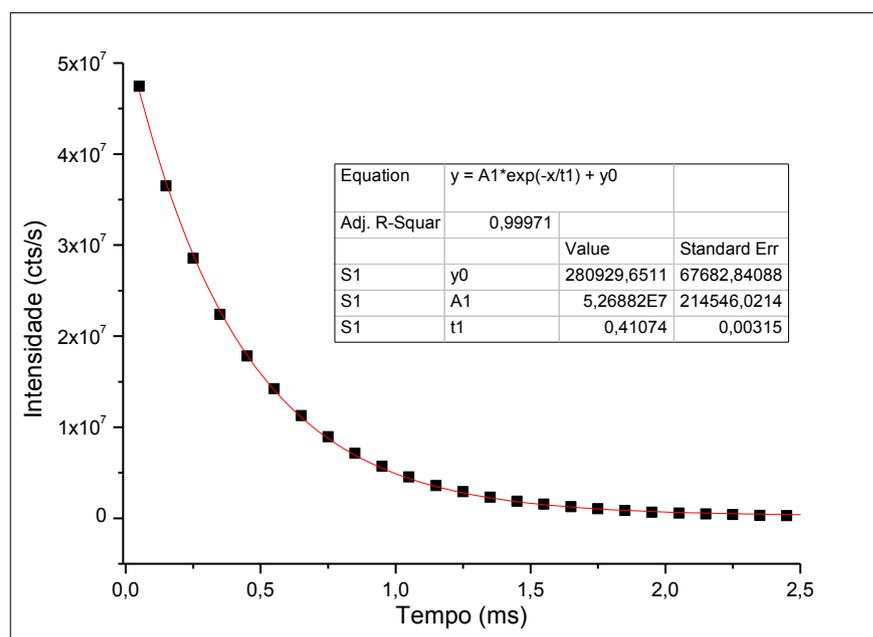


Figura 6.8: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF EuBDC.

Na Tabela 6.3 são dispostos os valores das taxas radiativas e não radiativas (A_{rad} e A_{nrad} , respectivamente), da eficiência quântica (η) e do tempo de vida de emissão (τ) da MOF EuBDC.

Tabela 6.3: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica da MOF EuBDC.

	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)
MOF-EuBDC	360,4	2.074,2	0,41	14,8

O espectro de excitação e de emissão para o carvão ativado está exibido na Figura 6.9, monitorando a emissão em 425 nm, e fixado o comprimento de onda de excitação em 375 nm, o qual percebe-se que uma análise espectroscópica para esse adsorvente livre de qualquer outro material, não representa maiores informações.

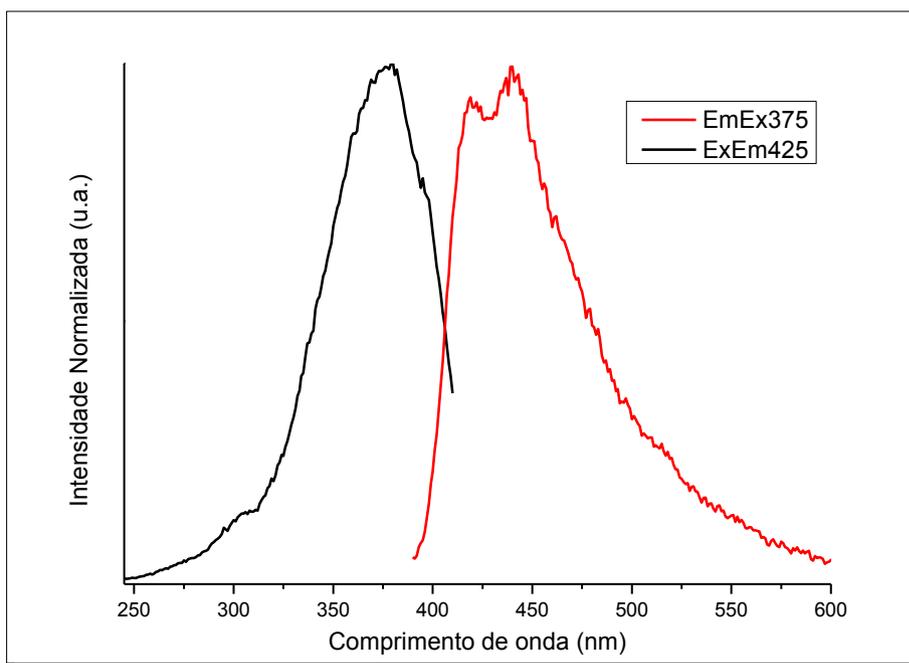


Figura 6.9: Espectro de excitação ($\lambda_{Em} = 425$ nm) e emissão ($\lambda_{Ex} = 375$ nm) para o carvão ativado, nas condições ambientes.

Verifica-se a partir dos espectros de emissão, Figura 6.10, ainda para a matriz carbonácea, que esse material por ser preto não cristalino e, possivelmente por não possuir grupos cromóforos na sua estrutura, origina espectros com grandes números de ruídos, com uma banda larga, não simétrica e centrada em 428 nm, o que pode estar relacionada com as interações π - π existentes no grafeno que compõe o carvão. A análise também traz uma comparação na aquisição dos espectros, em relação à utilização do filtro do equipamento fluorimétrico, não percebendo-se diferenças entre eles.

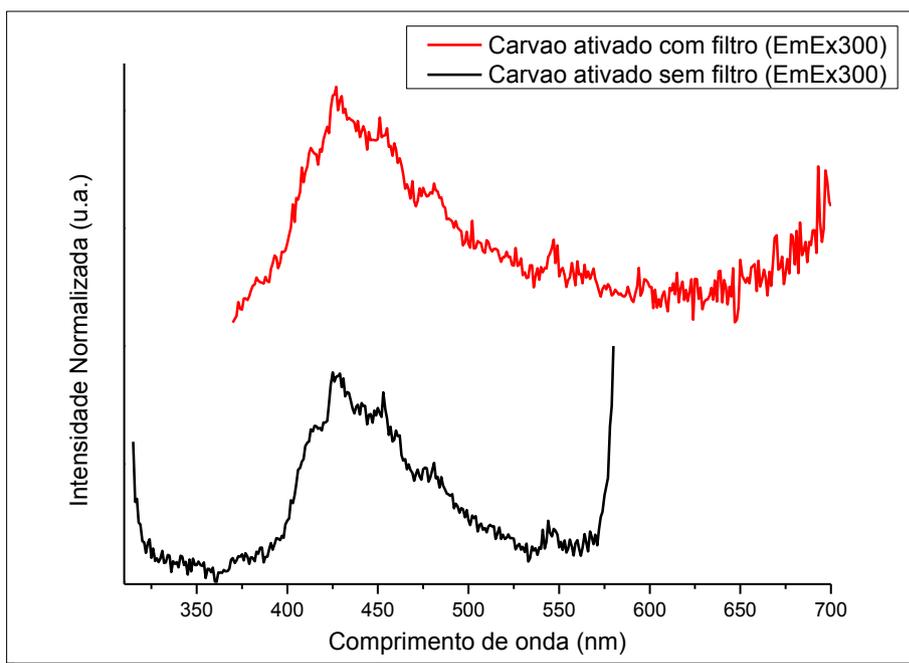


Figura 6.10: Espectro de emissão do carvão ativado, com $\lambda_{exc} = 300$ nm, no estado sólido e a temperatura ambiente.

A Figura 6.11 mostra o espectro de excitação, com monitoramento da emissão em 614 nm do composto, EuBDC@CA. Verifica-se, claramente, mesmo com reduções das intensidades de transições, as mesmas são identificadas no material composto. A larga e a mais intensa banda permanece centrada em 325 nm, levando a crer que, a interação MOF/carvão, tenha sido a responsável por essa considerável redução de intensidade, corroborando mais uma vez com a indicação da presença da MOF nos poros do carvão.

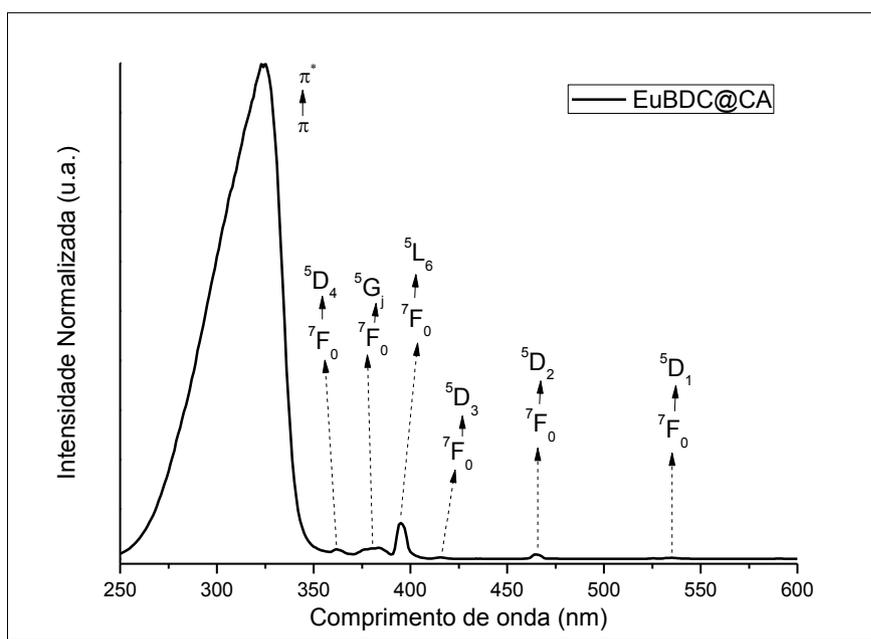


Figura 6.11: Espectro de excitação, monitorando a emissão em 614 nm do composto EuBDC@CA, no estado sólido e nas condições ambientes.

A Figura 6.12 mostra o espectro de emissão do composto supracitado, indicando que a MOF, EuBDC, no interior dos poros do carvão, não sofre quaisquer modificação na sua estrutura, pois os picos de emissão não se alteram, mesmo variando-se o teor de carvão empregado na síntese do material, seguindo aqui, a mesma observação dos compostos constituídos com a MOF de succinato de európio, comentado no Capítulo 5 desta Tese.

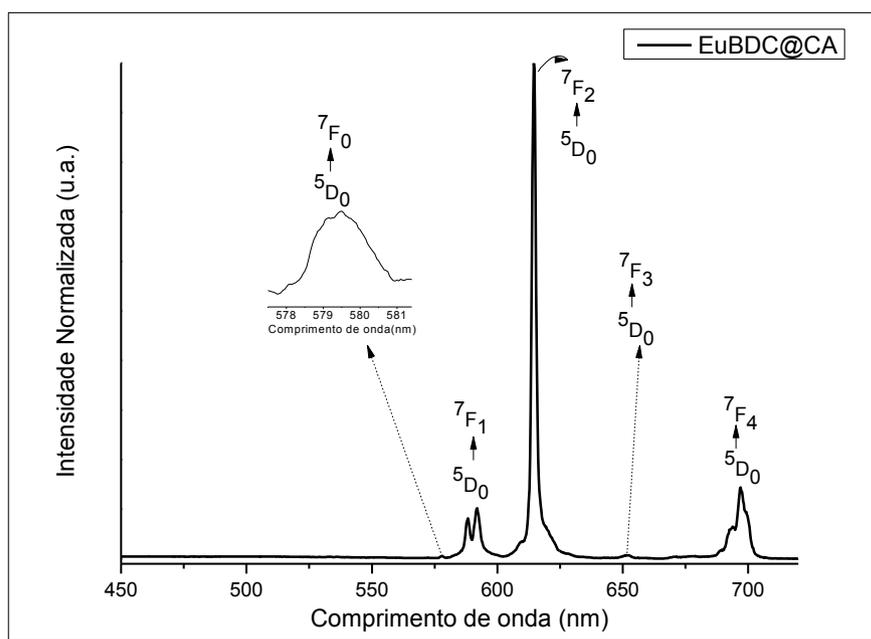


Figura 6.12: Espectro de emissão, em 614 nm, do compósito EuBDC@CA ($\lambda_{exc} = 395$ nm) no estado sólido a temperatura ambiente.

O tempo de vida de emissão para esse compósito foi também descrito como uma exponencial simples, monitorando-se o comprimento de onda de excitação em 395 nm e o de emissão em 614 nm, à 300K, conforme ilustrado na Figura 6.13. O comportamento dessa curva exponencial indica um mesmo ambiente de coordenação para o íon Eu^{3+} ^[221], com um tempo de vida de aproximadamente 0,42 ms.

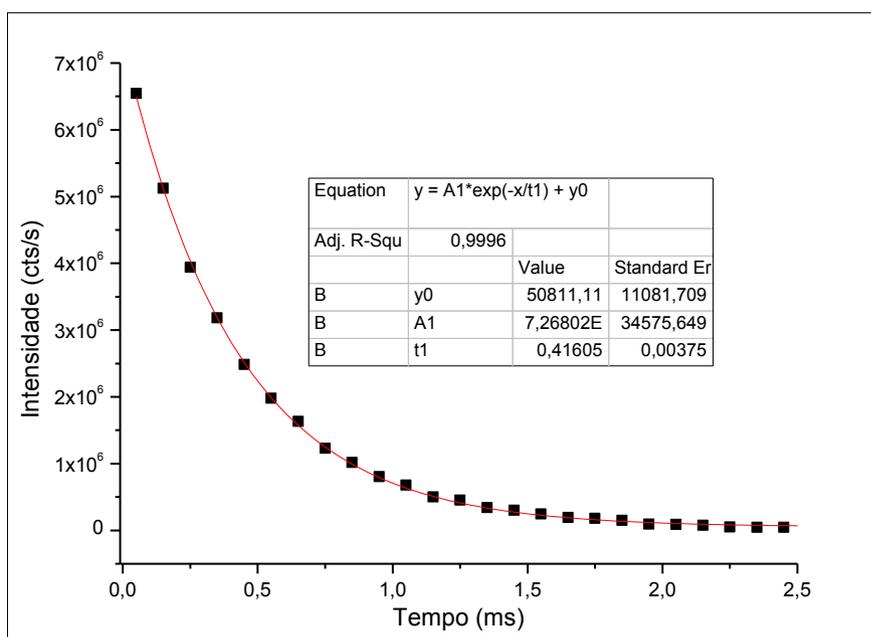


Figura 6.13: Curva de decaimento do tempo de vida do composto EuBDC@CA.

Na Tabela 6.4 são dispostos os valores das taxas radiativas e não radiativas (A_{rad} e A_{nrad}), da eficiência quântica (η) e do tempo de vida de emissão (τ) do EuBDC@CA.

Tabela 6.4: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica do composto EuBDC@CA.

	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)
EuBDC@CA	437,3	1.966,3	0,42	18,2

A grande proximidade no tempo de vida da MOF, livre de carvão e do composto, vem corroborar com o entendimento do não colapso estrutural do EuBDC quando este cresce nos poros do carvão ativado.

Experimentou-se ainda, preparar o composto denominado por EuNdBDC@CA, ou seja, empregando-se dois íons lantanídeos, Eu^{3+} e o Nd^{3+} , em quantidades equimolares, na mesma proporção com o ligante, e em 50% de carvão ativado, afim de se verificar algum tipo de supressão ou transferência energética entre os íons, ou entre ligante-íons, mesmo sabendo que normalmente o íon neodímio desativa o

cátion európio, em termos de luminescência, mas tentou-se investigar na presença do carvão, algum possível efeito que essa matriz pudesse proporcionar. Supõe-se que o ligante BDC, por ser um cromóforo, chegue a transferir energia para os dois lantanídeos, porém tendo em vista essa supressão energética do Nd^{3+} , não se enxergue visualmente a emissão do európio.

A Figura 6.14 mostra o espectro de excitação, adquirido a partir do monitoramento da emissão do íon Nd^{3+} em 1.070 nm, para o compósito com esses dois cátions, exibindo as transições do neodímio.

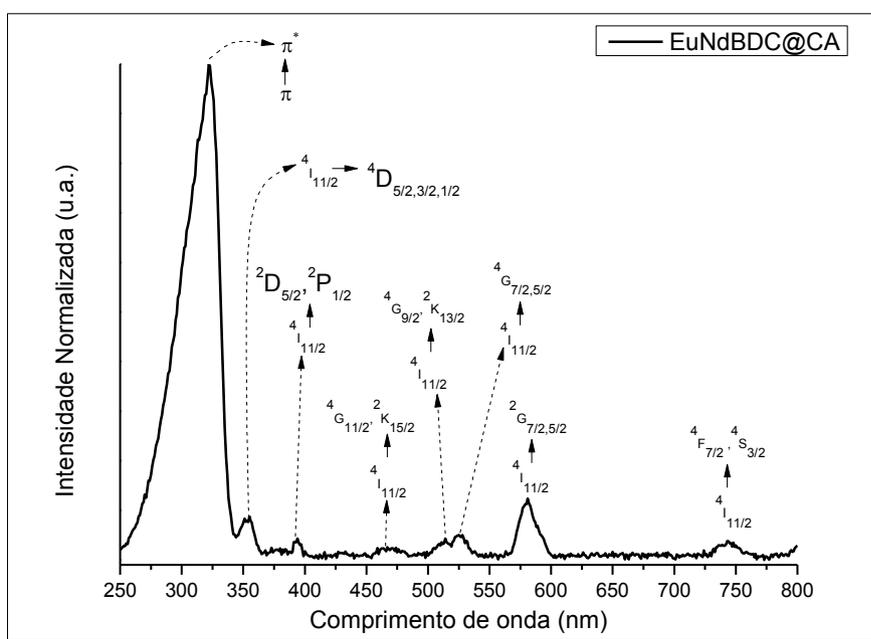


Figura 6.14: Espectro de excitação, monitorando a emissão em 1070 nm (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) no neodímio, do compósito EuNdBDC@CA , no estado sólido e nas condições ambientes.

O espectro de emissão para o EuNdBDC@CA , Figura 6.15, foi obtido a partir da excitação em 580nm e em 322nm (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{7/2,5/2}$), na transição do íon Nd^{3+} . Os ruídos presentes, principalmente no espectro a 580nm, podem ser atribuídos a matriz de carvão ativado.

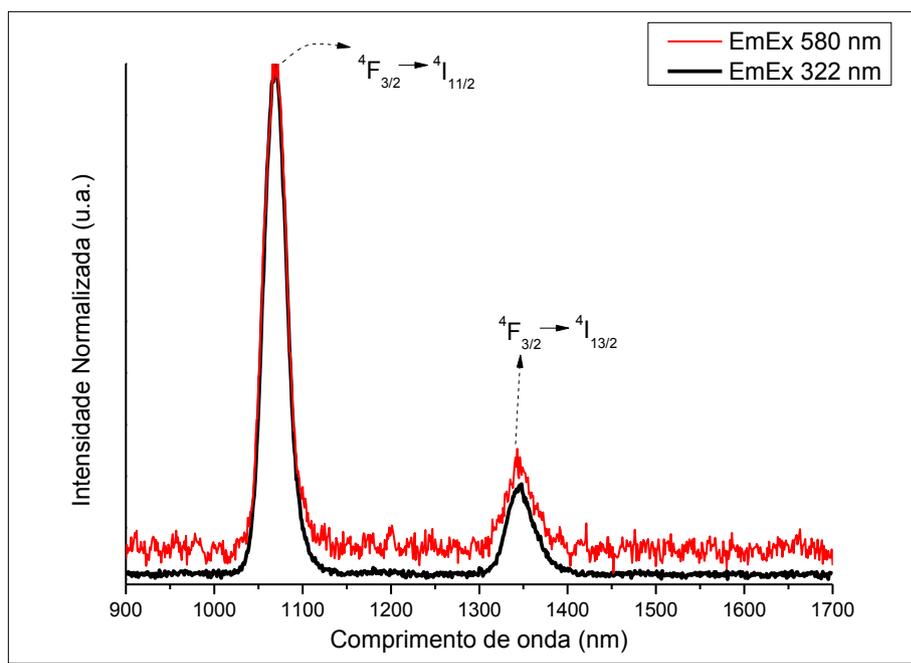


Figura 6.15: Espectro de emissão do composto EuNdBDC@CA ($\lambda_{\text{exc}} = 580 \text{ nm}$ e 322 nm) no estado sólido a temperatura ambiente.

Utilizou-se para descrever o tempo de vida de emissão do composto supramencionado uma exponencial simples, tendo em vista a “padronizar” o modelo de ajuste da curva, a fim de poder comparar estimativamente os tempos de vida ora discutidos aqui. Tal exponencial foi adquirida, monitorando-se o comprimento de onda de excitação em 322 nm e o de emissão em 1070 nm , à 300K , conforme ilustrado na Figura 6.16. Nada se pode afirmar quanto aos ambientes de coordenação dos íons envolvidos nesse sistema, uma vez que, ajustes melhores precisam ser conferidos, porém, admitindo essa análise, obteve-se um tempo de vida de aproximadamente $0,051 \text{ ms}$.

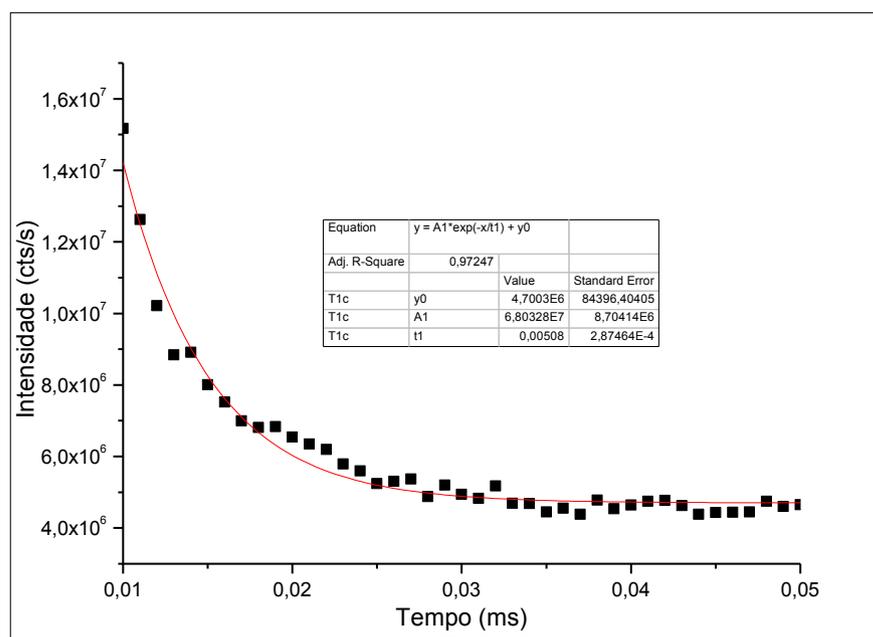


Figura 6.16: Curva de decaimento do tempo de vida do composto EuNdBDC@CA.

Com o intuito, como trazido na introdução desse capítulo, de se investigar a capacidade seletiva na adsorção dos corantes alaranjado de metila e do azul de metileno, ora chamados por MO e MB, respectivamente, em solução aquosa e em função do pH, fez-se necessário analisar os espectros de excitação e emissão dessas moléculas, visto que, uma das abordagens da caracterização dos sistemas EuBDC@CA e GdBDC@CA foi em relação ao monitoramento da capacidade seletiva adsortiva desses compósitos. As fórmulas estruturais dessas moléculas corantes, encontram-se disponíveis no ANEXO 3 (Figs. A6.1 e A6.2).

No espectro de excitação para o corante alaranjado de metila, Figura 6.17, observa-se uma banda larga, centrada em 373 nm, quando se monitora a emissão em 403, 423 e 445 nm, o que pode está relacionado com a transição $\pi-\pi^*$ dessa molécula, uma vez que sua estrutura possui dois anéis aromáticos. Uma banda também é percebida, com o monitoramento em 380 nm, centrada em 303 nm.

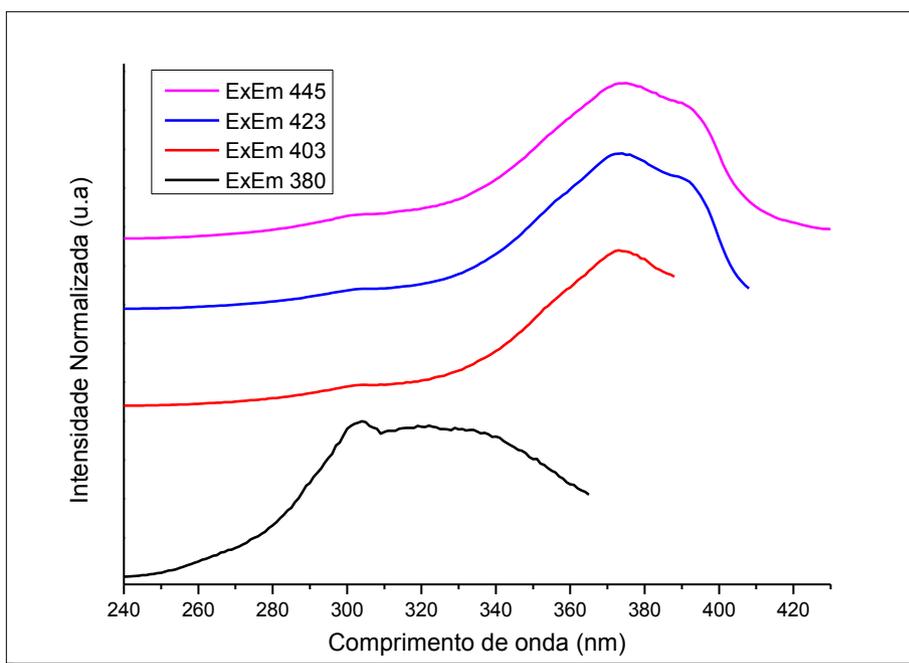


Figura 6.17: Espectro de excitação do alaranjado de metila, monitorando-se a emissão em diferentes comprimentos.

Para o seu espectro de emissão, Figura 6.18, excitou-se em três comprimentos de onda, 302, 374 e 388 nm, a fim de observar suas bandas mais características, tendo seu espectro um primeiro ombro centrado em 405 nm e o segundo ombro centrado em 422 nm.

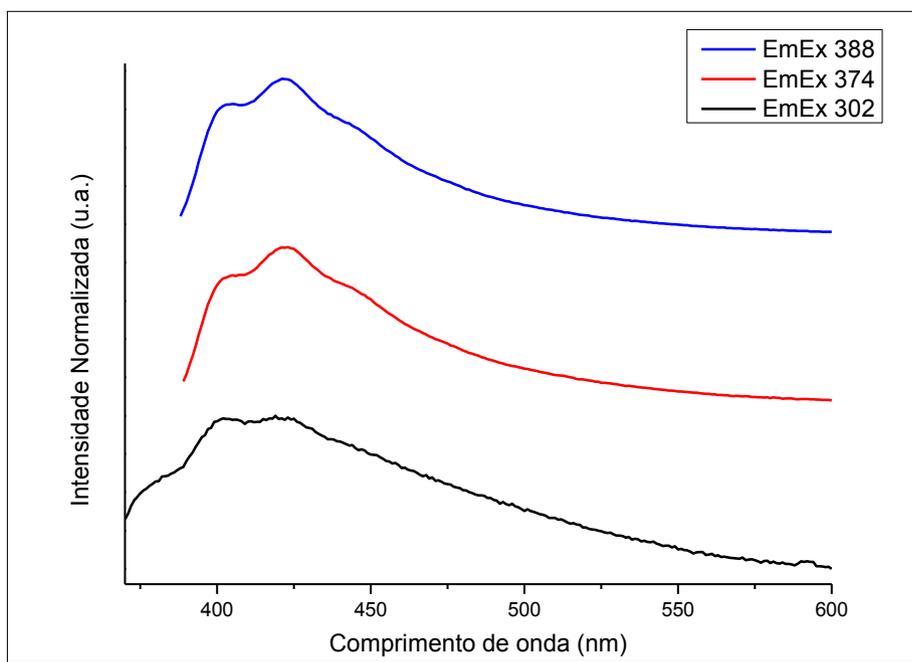


Figura 6.18: Espectro de emissão do alaranjado de metila, no estado sólido a temperatura ambiente.

A Figura 6.19 ilustra o espectro de excitação do outro corante empregado nos testes, o azul de metileno, o qual monitorado em 400 nm possui uma banda larga e centrada em 366 nm.

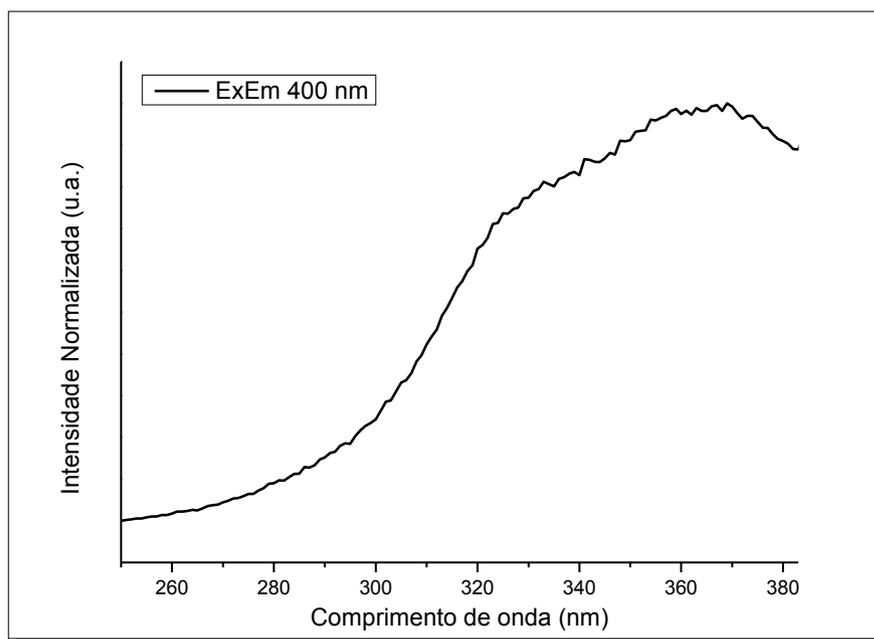


Figura 6.19: Espectro de excitação do azul de metileno.

O espectro de emissão do azul de metileno, Figura 6.20, mostra uma banda centrada em 400 nm, quando a excitação é em 325 nm e uma banda centrada em 428 nm excitando-se em 365 nm.

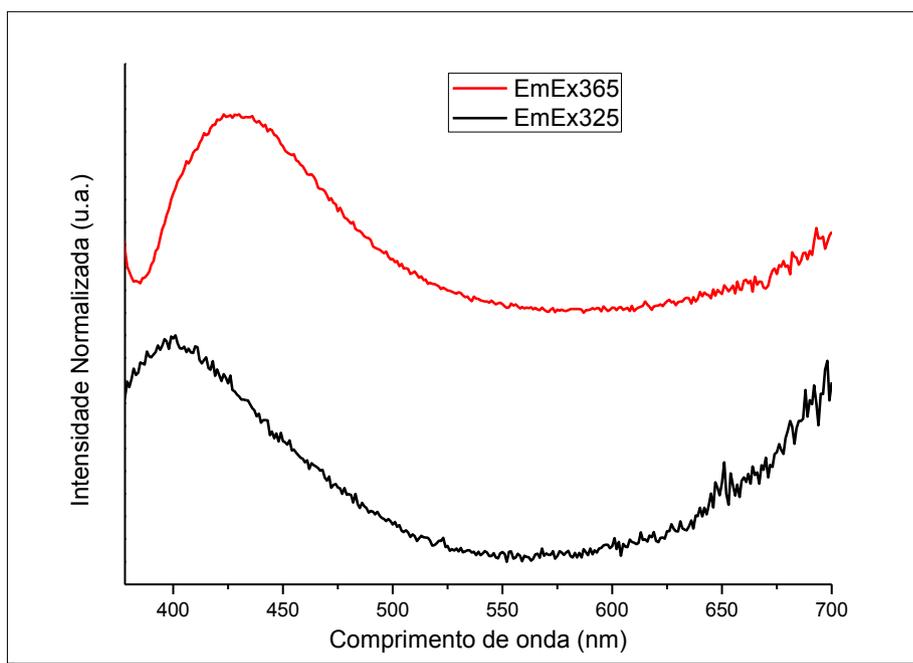


Figura 6.20: Espectro de emissão do azul de metileno, no estado sólido a temperatura ambiente.

A Figura 6.21, explicita as propriedades fotoluminescentes do composto, EuBDC@CA em comparação a sua MOF, EuBDC livre de carvão ativado, investigadas à temperatura ambiente antes dos ensaios de adsorção.

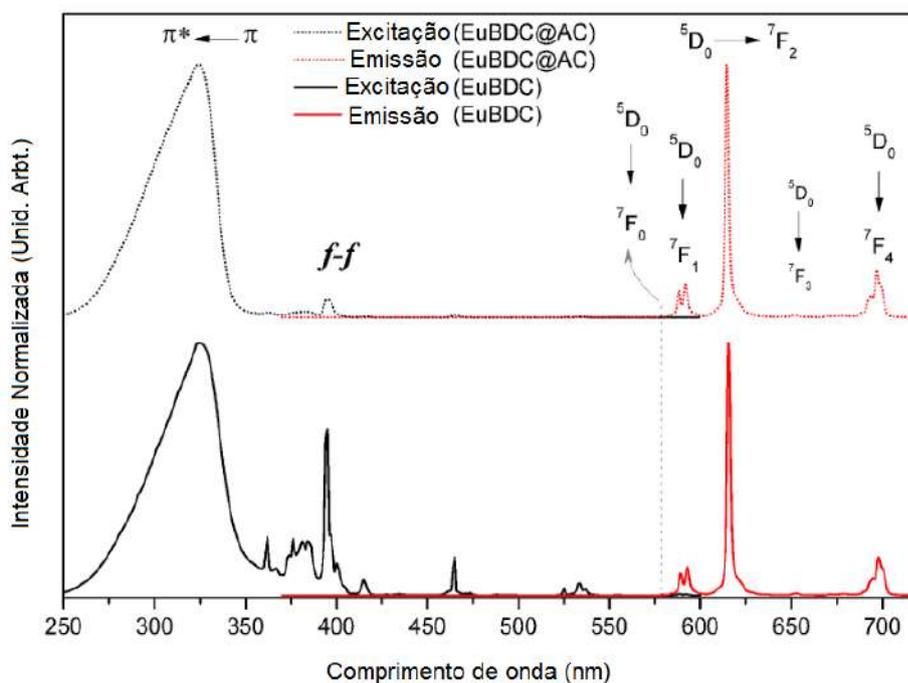


Figura 6.21: Espectro de excitação (linhas pretas; $\lambda_{Em}=615$ nm) e emissão (linhas vermelhas; $\lambda_{Ex}=325$ nm) do EuBDC (linhas sólidas) e do EuBDC@CA (linhas tracejadas).

A Figura 6.22a mostra o composto EuBDC@CA sem está sob a radiação UV, o “branco”, e a Figura 6.22b exibe este material exposto à luz ultravioleta, o qual observa-se nitidamente a luminescência vermelha típica de materiais constituídos com íons Eu^{3+} . As propriedades fotoluminescentes do composto EuBDC@CA depois dos ensaios de adsorção em diferentes valores de pH pode ser visto na Fig. 6.22c. Os espectros de excitação foram adquiridos monitorando-se a emissão em 615 nm (linhas tracejadas), e os de emissão foram obtidos excitando-se em 325 nm (linhas sólidas), respectivamente.

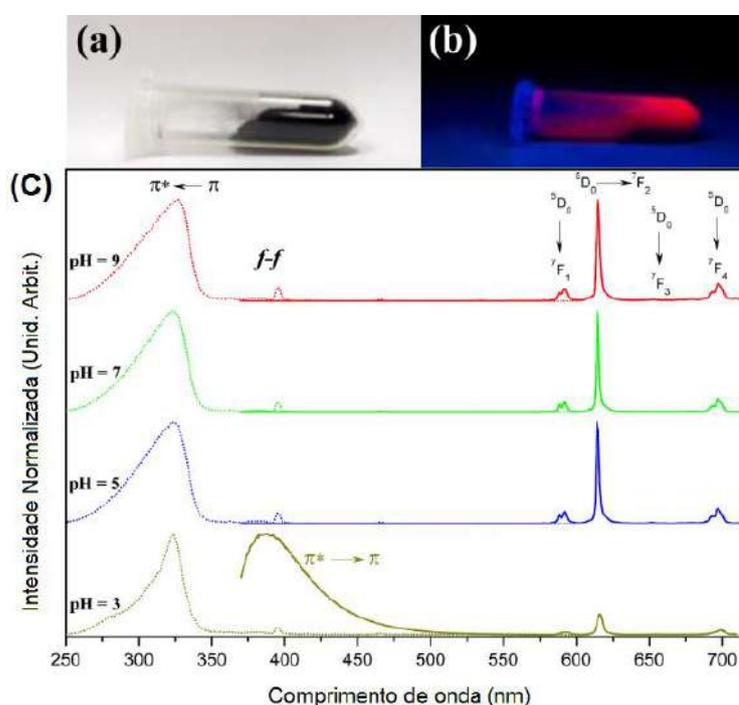


Figura 6.22: Espectro de excitação (linhas pontilhadas; $\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$) e emissão (linhas sólidas; $\lambda_{\text{Ex}} = 325 \text{ nm}$) do composto EuBDC@CA após a adsorção do MO em pH = 3, 5, 7 e 9.

O íon európio foi utilizado como uma sonda espectroscópica para a investigação da integridade de sua simetria na primeira esfera de coordenação. Uma vez que as intensidades relativas e a multiplicidade máxima dos níveis Stark 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4), os quais são dependentes da extensão da quebra da degenerescência dos níveis $(2J+1)$ que é dependente da simetria da primeira esfera de coordenação^[170,237].

Desta forma, pequenas alterações na estrutura do composto, devido à possibilidade de degradação em meio ácido e/ou interações do íon európio com o

adsorbato, pode ser detectada. O espectro de emissão do EuBDC e do compósito EuBDC@CA, Figura 6.21 e 6.23, exibem as mesmas características dos perfis espectrais do Eu^{3+} , a partir de suas transições correspondentes, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1 - 4$), indicando para uma pseudo simetria C_4 ao redor do íon európio^[238].

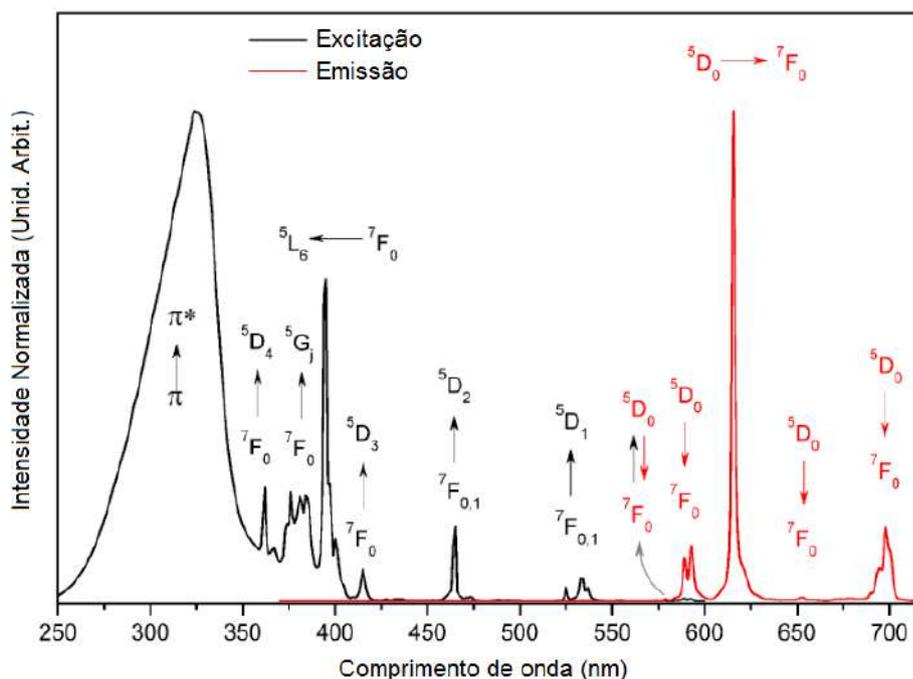


Figura 6.23: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{Ex}} = 325 \text{ nm}$) do EuBDC.

Esses espectros acima discutidos indicam que não há mudanças no local do ambiente do íon Eu^{3+} com o confinamento do EuBDC nos poros do carvão ativado, como já bem relatado por nosso grupo de pesquisa, para compósitos de succinatos de lantanídeos/CA^[145], abordado no Capítulo 5 desta Tese.

Os espectros de excitação e emissão após a adsorção de corantes (Figura 6.22C), mostraram perfis espectrais idênticos para a MOF livre do EuBDC, sem alterações estruturais ou defeitos significativos para o compósito EuBDC@CA durante os testes de adsorção em pH 5, 7 e 9.

Por outro lado, o perfil espectral após a experiência de adsorção em pH 3 mostrou uma mudança significativa, com o surgimento de uma banda larga na emissão entre 370-500 nm, podendo ser atribuída ao corante alaranjado de metila (MO) adsorvido, já ilustrada na Figura 6.22C. Este comportamento sugere a

degradação ácida de MOF, resultando na perda de cristalinidade e modificações no ambiente de coordenação Eu^{3+} . Todos estes resultados estão de acordo com dados experimentais de DRX.

No APÊNDICE C deste Capítulo, encontram-se disponíveis as taxas radiativas, não radiativas, os tempos de vida de emissão e a eficiência quântica do EuBDC@CA adsorvido apenas com o alaranjado de metila em pH igual 3 (Tabela A6.1), bem como para esse compósito adsorvido com os dois corantes, tanto em pH igual a 5 (Tabela A6.2), quanto em pH igual a 9 (Tabela A6.3). Nota-se que em pH ácido, o tempo de vida e a eficiência quântica são sutilmente maiores, e em pH igual a 3, a eficiência quântica chega a ser, quase uma vez e meia maior do que nas outras faixas de pH, fato este que necessita uma maior investigação, mas que à princípio, deva está relacionado com a diminuição da razão sinal/ruído, uma vez que em pHs mais baixos, há uma tendência ao não favorecimento da coordenação do íon na rede.

6.4.5. Microscopia eletrônica de varredura

A distribuição da MOF, EuBDC no compósito EuBDC@CA , foi determinada por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS). As imagens mostram os poros vazios do carvão ativado, Figura 6.24a, ocupados pela MOF, EuBDC , de európio (Figura 6.24b e Figura 6.24c), e os EDSs realizados dentro e fora dos poros da matriz de carvão para este compósito (Figura 6.24d e 6.24e). Estes resultados são semelhantes ao sistema constituído por Ln-succinato@CA ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}), já relatado por nosso grupo de pesquisa, e contemplado no Capítulo 5 desta pesquisa, também empregando-se o método hidrotermal, permitindo assim, a visualização da incorporação da MOF LnBDC dentro dos poros do carvão ativado.

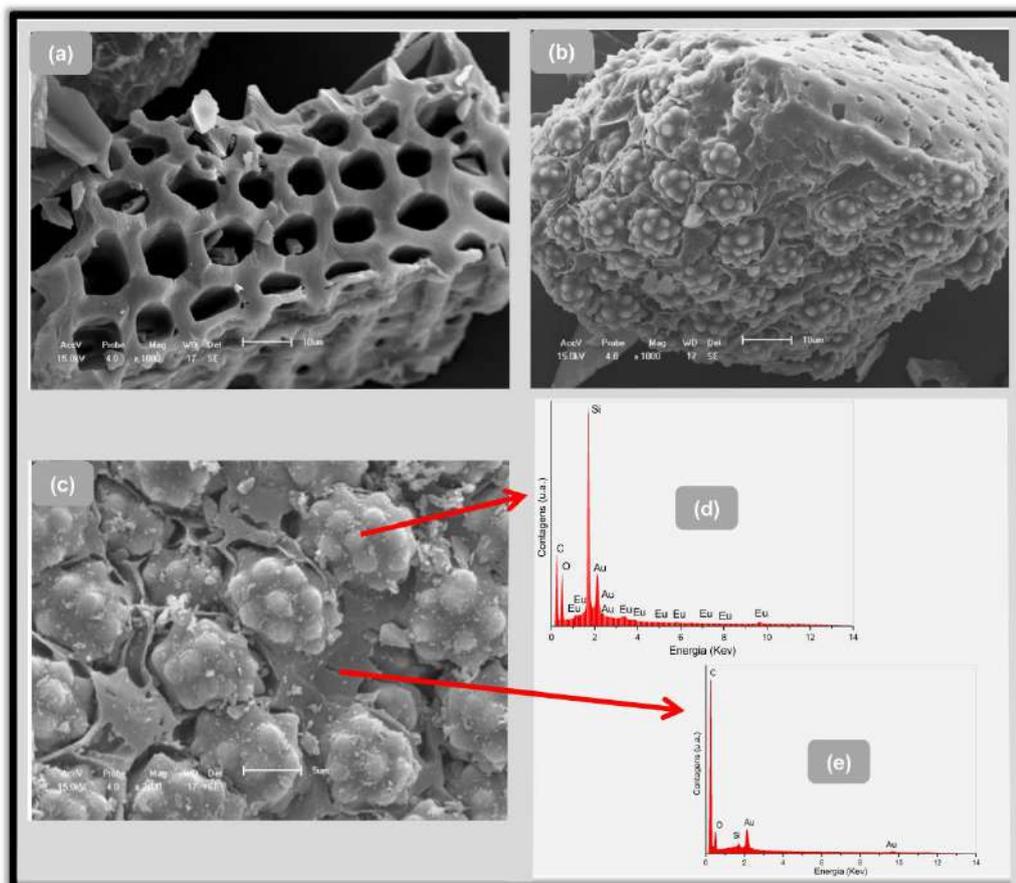


Figura 6.24: Imagem do carvão ativado (a); EuBDC@CA (b); 2400x de magnificação do EuBDC@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).

Com aspecto semelhante ao composto supramencionado, as imagens e os EDSs para o GdBDC@CA, exibem a distribuição da MOF GdBDC no carvão ativado. As imagens mostram os poros vazios da matriz carbonácea, Figura 6.25a, ocupados pela MOF, GdBDC, de gadolínio (Figura 6.25b e Figura 6.25c), e os EDSs realizados no interior e exterior dos poros do carvão ativado deste composto (Figura 6.25d e 6.25e).

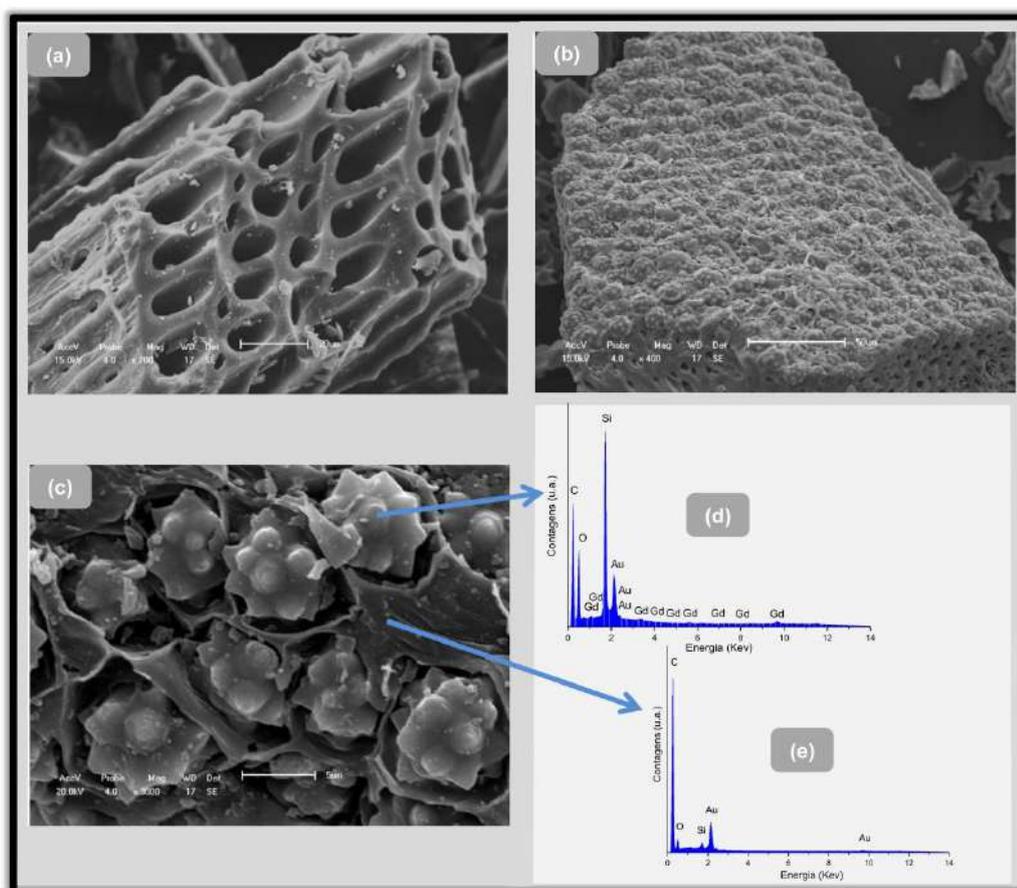


Figura 6.25: Imagem do carvão ativado (a); GdBDC@CA (b); 3000x de magnificação do GdBDC@CA (c); EDS no interior do poro (d) e EDS no exterior do poro (e).

Encontram-se disponíveis no APÊNDICE C (Figs. A6.20-A6.26), outras imagens dos compósitos de LnBDC@CA (Ln = Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e $\text{Eu}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$), obtidas por microscopia eletrônica de varredura, algumas com marcações de diâmetro do poro ocupado com a MOF, percebendo-se aspectos bastante parecidos com as imagens já apresentadas, tanto no Capítulo 5, como neste Capítulo 6.

6.4.6. Difração de raios-X de pó

As MOFs 3D, LnBDC, são isoestruturais e cristalizam-se no sistema triclinico, com um grupo espacial P1, ficando cada íon lantanídeo coordenado a seis átomos de oxigênios do ânion BDC^{2-} , e a duas moléculas de água, resultando num centro de oito coordenadas em torno do Ln^{3+} [57].

O padrão experimental de DRX das MOFs LnBDC sintetizadas (Figura 6.26) está em bom acordo com o calculado para o TbBDC, relatado pela primeira vez por Yaghi *et al.*^[57]. A boa correlação entre os difratogramas, indicando que a fase obtida corresponde à encontrada na literatura, não inclui aqui a MOF TmBDC, grafada com pelo menos cinco asteriscos nos picos adicionais, o que pode está atrelados a(s) nova(s) fase(s) cristalina(s), necessitando-se maiores investigações para esse sistema. Os difratogramas exibidos para as demais redes, possuem como orientações mais intensas, os planos (010), (100) e o (1,-1,0), com a permanência, principalmente, da primeira intensidade relativa.

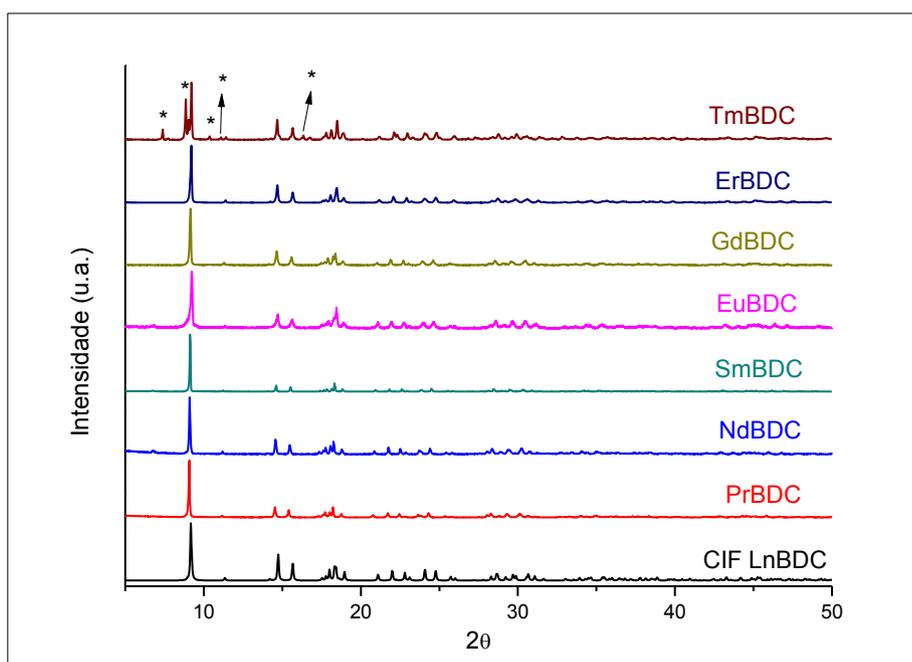


Figura 6.26: Difratogramas das MOFs LnBDC (Ln = Pr³⁺; Nd³⁺; Sm³⁺; Eu³⁺; Gd³⁺; Er³⁺ e Tm³⁺) sintetizadas, em relação ao seu padrão calculado ^[57].

Os padrões de pó LnBDC@CA estão de acordo com as MOFs de LnBDC livres, indicando que a mesma estrutura cristalina foi formada dentro dos poros do carvão ativado, conforme observa-se na Figura 6.27.

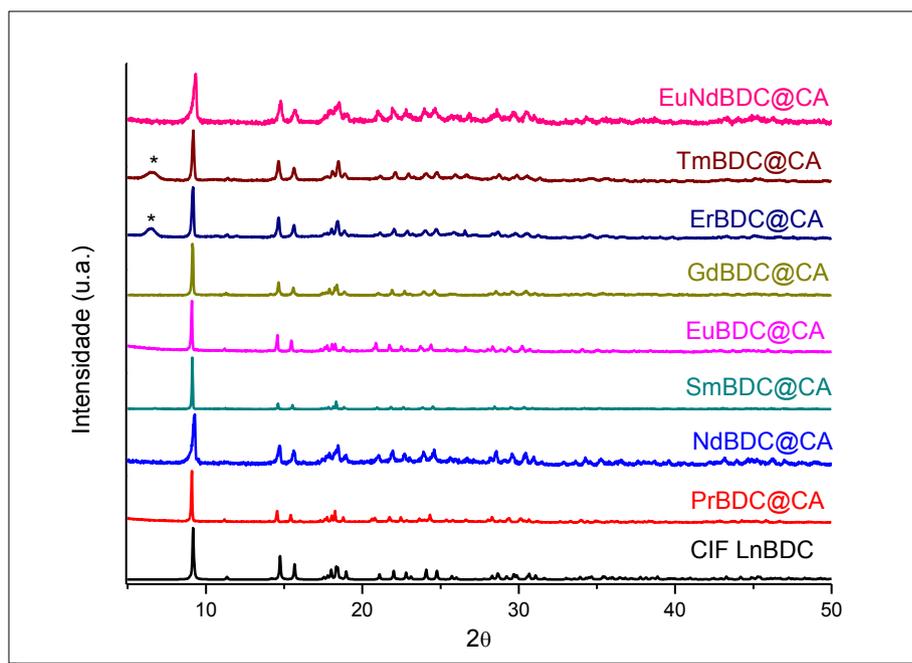


Figura 6.27: Difractogramas dos compostos LnBDC@CA (Ln = Pr³⁺; Nd³⁺; Sm³⁺; Eu³⁺; Gd³⁺; Er³⁺, Tm³⁺ e da mistura Eu³⁺/Nd³⁺) sintetizados, em relação ao padrão da MOF livre calculada^[57].

Fato curioso mostra-se no difratograma do composto formado com o lantanídeo Er³⁺, uma vez que o ombro grafado com um asterisco não havia na sua MOF livre de carvão ativado, o que pode associar-se com alguma fase surgente da interação MOF-matriz carbonácea. O composto TmBDC@CA, exibe uma maior similitude com o difratograma calculado, não ficando tão detectável a presença dos outros asteriscos assinalados na sua MOF livre, mas, ainda com a permanência do pico que antecede o plano de maior intensidade, (010), bem como o desaparecimento do seu desdobramento, mostrado no difratograma de sua MOF livre de carvão.

6.4.7. Compostos como Sistemas de Adsorção Seletiva de Corantes

Admitindo-se que as MOFs LnBDC são isoestruturais, realizou-se análises de porosimetria, apenas para o EuBDC@CA, não devendo apresentar diferenças tão significativas para os demais compostos, principalmente para o GdBDC@CA, tendo em vista seus aspectos bastante semelhantes em outras caracterizações já mencionadas.

Os dados das isotermas de adsorção, N_2 à 77K, da matriz de carvão ativado e do EuBDC@CA, podem ser vistos na Figura 6.28a e 6.28b.

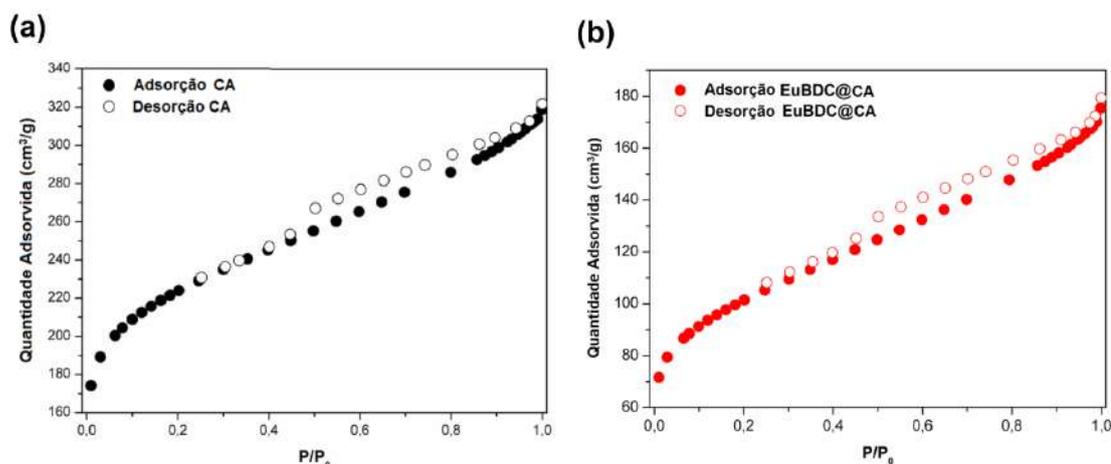


Figura 6.28: Isotermas de adsorção do carvão ativado (a) e do composto EuBDC@CA (b).

Os dados referentes à área superficial, volume e diâmetro de poro, para o carvão ativado e o EuBDC@CA, encontram-se disponíveis na Tabela 6.5.

Tabela 6.5: Parâmetros experimentais de porosimetria para o EuBDC@CA.

	CA	EuBDC@CA
Área Superficial (m^2/g)	767.48	353.98
Volume de poro (cm^3/g)	0.484	0.261
Diâmetro de poro (Å)	25.22	29.56

O coeficiente de correlação da área superficial, BET, foi de 0,9998381 para o composto supracitado. Para o carvão ativado este parâmetro é 0,9996010, indicando tipos de isotermas favoráveis ao processo de adsorção, tendo em vista que esse coeficiente deve ser maior que zero e menor que um^[239]. O carvão comercial, empregado aqui como matriz para a síntese de todos os compostos, exibe isoterma Tipo II, típica de materiais mesoporoso^[239-241], conforme mostrado na Figura 6.28a.

De modo semelhante ao carvão ativado, o EuBDC@CA mantém a isoterma Tipo II, Figura 6.28b, devido ao fato do EuBDC possuir uma baixa área superficial e porosidade, fazendo prevalecer o domínio da matriz carbonácea^[232]. No entanto, o compósito EuBDC@CA apresenta uma considerável redução no valor da área superficial e do volume de poros, entorno dos 54% e 46%, respectivamente, relacionou-se aqui este fato com a ocupação física dos poros do carvão ativado.

6.4.7.1. Propriedades da adsorção

Os testes de adsorção em batelada com os compósitos EuBDC@CA e o GdBDC@CA, foram realizados para avaliar a seletividade na adsorção de corantes do alaranjado de metila (MO) e do azul de metileno (MB) em função do pH, variando de 3 a 9, empregando-se os passos experimentais descritos no Subtópico 6.2.5, do Tópico 6.2 desta Pesquisa.

Observa-se que em pH 3, esses materiais compósitos adsorvem preferencialmente o corante MO, e com o aumento do pH este comportamento é modificado gradativamente, ao passo de que em pH 7 há uma inversão, passando a adsorção do corante MB a ocorrer com uma maior preferência. Este comportamento pode está associado à interação eletrostática entre o adsorvente e os corantes, que com os sistemas LnBDC@CA, a força de atração entre eles e o MB, o qual é um corante catiônico, aumenta em valores de pH mais elevados.

O MO, por sua vez, é um corante aniônico e será então atraído pelo adsorvente em valores de pH mais baixos. De fato, a capacidade seletiva desses dois compósitos não se mostra muito eficiente, e uma possível interpretação para isso, pode está atrelada ao fato de que na MOF EuBDC, os átomos de oxigênio do ligante 1,4-tereftalato encontram-se coordenados ao Ln³⁺ (Eu³⁺ ou Gd³⁺), tornando esses compósitos não muito sensíveis à mudanças de pH.

Comparando-se visualmente as colorações das soluções após adsorção com os compósitos e com o carvão ativado separadamente, a seletividade é percebida. O aspecto visual pós-sorção dos compósitos está exibido na Figura 6.29.

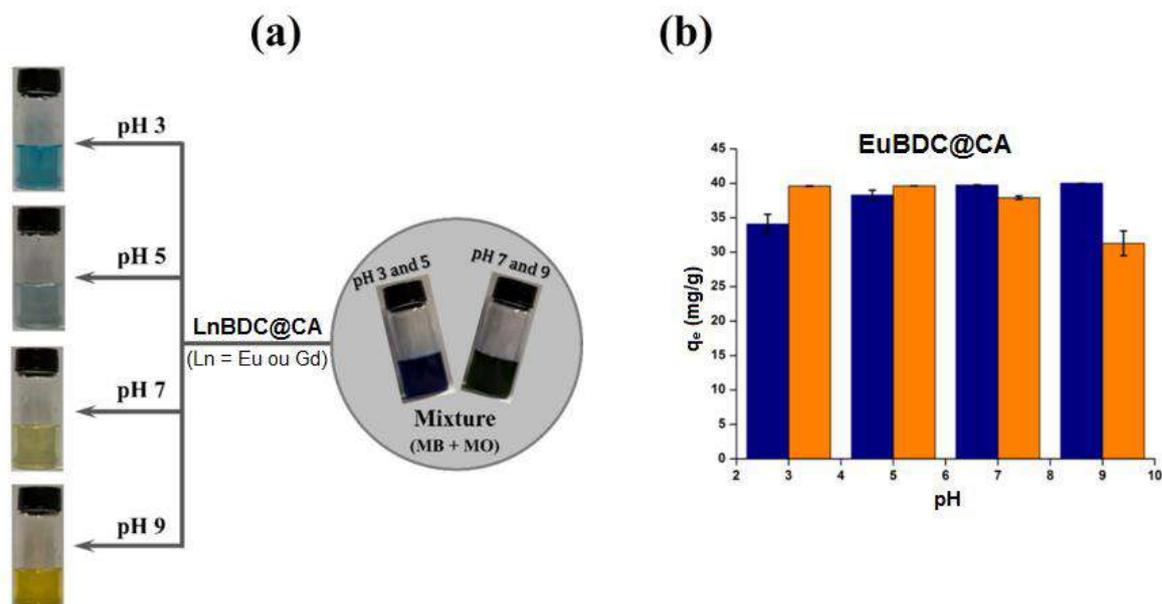


Figura 6.29: Representação esquemática da adsorção da mistura de corantes (MO + MB) em LnBDC@CA, mostrando a coloração final do sobrenadante (a), e a variação q_e do LnBDC @CA para a mistura de corantes em função de pH (b).

Para compreender o aumento ou a diminuição da capacidade adsorptiva de um material, é necessário determinar o potencial zeta (PZ) do adsorvente, o qual consiste em medidas da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática das cargas entre as partículas^[242]. O potencial zeta do carvão ativado comercial, empregado como matriz dos sistemas foi de -18,22 mV em pH 3; -27,00 mV em pH 5; -35,9 mV em pH 7 e -38,01 mV em pH 9, em água. A Tabela 6.6 traz os valores médios dos potenciais zeta da MOF e dos compósitos LnBDC@CA.

Tabela 6.6: Valores médios das medidas do potencial zeta, em água, para a MOF e o Compósitos, nos diferentes valores de pH.

	pH= 3		pH = 5		pH = 7		pH = 9	
	MOF	LnBDC@CA	MOF	LnBDC@CA	MOF	LnBDC@CA	MOF	LnBDC@CA
PZ (mV)	11,6	25,2	18,6	22,5	5,44	10,7	-6,39	-16,9

No APÊNDICE C deste Capítulo (Figs. de A6.27 a A6.31) encontram-se disponíveis as análises em triplicata dos potenciais zeta, com as convergências das

distribuições das cargas superficiais do carvão ativado, e do LnBDC@CA nos diferentes valores de pH.

O fato do PZ do carvão ativado ser negativo, está relacionado com todos os grupamentos funcionais, especialmente, os carboxilatos existentes na superfície desse material^[242]. Pode ser observado na Tabela supramencionada que, valores acima do pH neutro, a superfície do LnBDC@CA carrega-se negativamente, favorecendo a adsorção do azul de metileno (catiônico), e em pHs ácidos, ou até mesmo neutro, o domínio de cargas positivas na superfície do compósito, vêm propiciar a adsorção do alaranjado de metila (aniônico), através de forças eletrostáticas, comportamento este, condizente com a literatura^[243,244].

Nota-se que o LnBDC@CA adsorve o MO um pouco mais que o MB em pH 3, no pH 5 praticamente não há uma seletividade significativa, repetindo-se essa tendência, apenas invertida, no pH 7, o que não se esperava, uma vez que o PZ nessa faixa ainda está positiva. Já em pH 9, a preferência pelo MB é mais pronunciada, o que está congruente com valor negativo do PZ nessa faixa alcalina.

Como já trazido nesta Pesquisa, o carvão ativado embora seja um excelente material adsorvente, não possui seletividade frente à molécula de adsorvatos que venham interagir com ele. O aspecto visual da adsorção da mistura de corantes com o emprego do carvão sozinho está ilustrado na Figura 6.30.

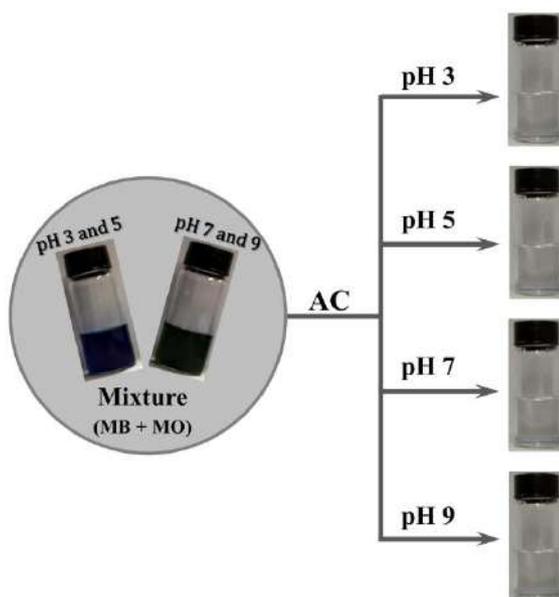


Figure 6.30: Representação esquemática da adsorção da mistura de corantes (MO + MB) em carvão ativado, mostrando a coloração final do sobrenadante.

A capacidade de adsorção do compósito, LnBDC@CA, da MOF LnBDC e do carvão ativado, foram obtidas tanto para cada corante individualmente quanto para a mistura de corantes (Figura 6.31). O carvão ativado puro possui uma elevada capacidade de adsorção para ambos os corantes MB e MO, conforme já discutido e trazido na literatura. No entanto, ao analisar seu comportamento na presença da mistura de corantes, observa-se que a sua capacidade de adsorção é similar para o MB quanto para o MO, não havendo seletividade no processo de adsorção.

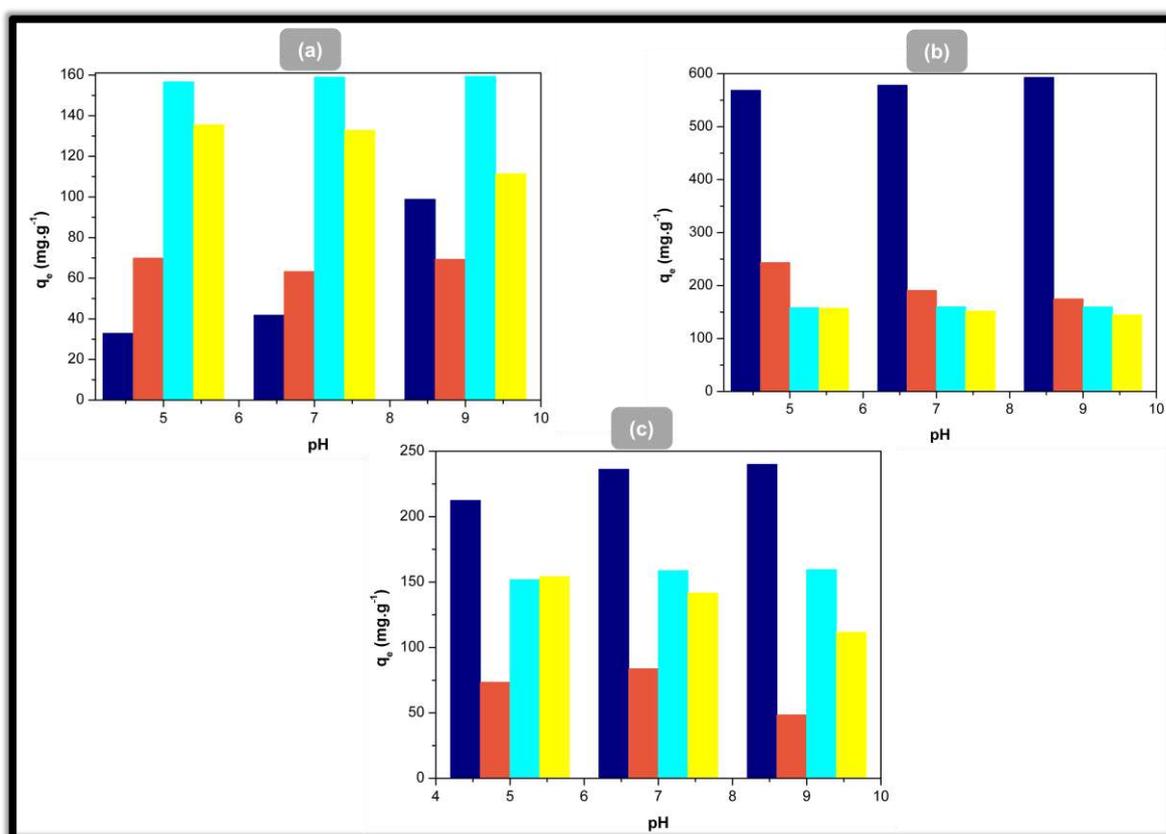


Figura 6.31: Capacidade adsortiva da MOF (a), do carvão ativado (b) e do compósito (c) para os corantes individuais, Azul de metileno (Coluna azul), Alaranjado de metila (Coluna marrom), e para a mistura dos corantes (Coluna ciana e amarela).

Os valores de q_e dos compósitos para cada corante individualmente é inferior ao do carvão ativado, porém, como já reportado, quando se analisa a mistura de corantes, esses sistemas possuem seletividade na adsorção dos corantes em função do pH.

O LnBDC sem que esteja na matriz carbonácea, também exhibe seletividade, mas em alguns casos essas MOFs apresentam menor capacidade de adsorção do

que os seus compósitos. Os compósitos, por sua vez, têm uma maior capacidade de adsorção, devido ao carvão de sua matriz, porém, a seletividade no processo de adsorção é conduzida pelo LnBDC.

Os padrões de difração de pó do compósito EuBDC@CA após experiências de adsorção em pH = 3, 5, 7 e 9 são mostrados na Figura 6.32. Não se observa alterações significativas no padrão de difração do compósito nas faixas de pH = 5, 7 e 9. No entanto, em pH = 3, verifica-se a presença de uma banda larga amorfa, associada à degradação ácida da MOF presente no compósito EuBDC@CA.

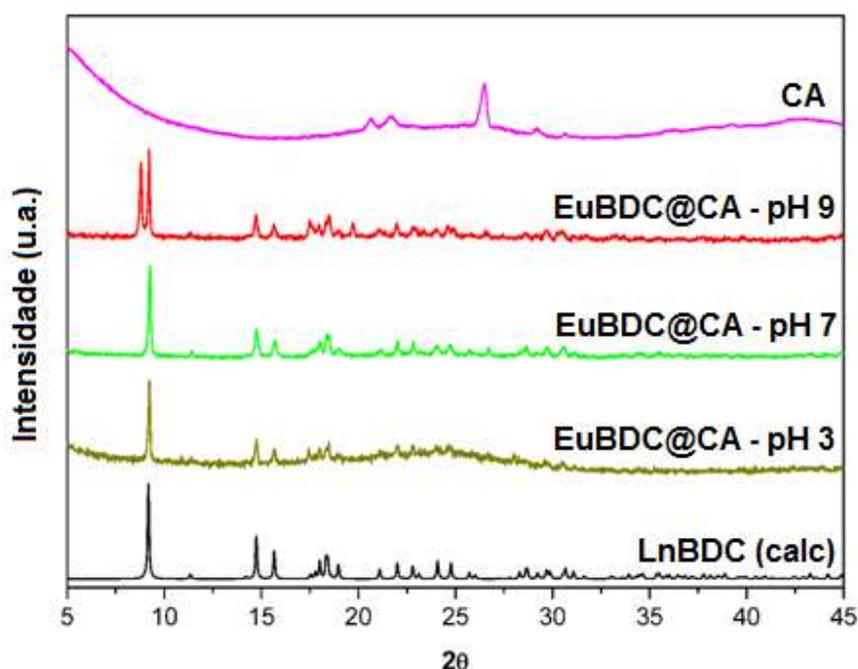


Figura 6.32: DRX do CA, EuBDC@CA em pH = 3, 7 e 9, e o LnBDC calculado^[57].

6.4.7.2. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas em pH 5, sob agitação por um período de 24 horas, similarmente aos outros testes de adsorção em batelada procedidos. A isoterma de adsorção fez-se necessária para descrever os diferentes comportamentos dos adsorventes. Existem várias equações de isotermas para se analisar parâmetros experimentais no equilíbrio de um processo de sorção, sendo as mais comuns, os modelos de Langmuir e Freundlich^[245].

A isoterma de adsorção de Langmuir tem sido amplamente utilizada para avaliar a performance de diferentes adsorventes. Seu modelo assume adsorção em monocamada, e refere-se a adsorções homogêneas^[246]. A forma linear da isoterma de Langmuir pode ser representada pela equação 6.2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b} \quad (6.2)$$

Em que C_e é a concentração no equilíbrio do adsorvato (mg/L); q_e é a capacidade de adsorção (mg/g); Q_0 é a constante de Langmuir (capacidade de adsorção máxima) (mg/g) e b é a constante de Langmuir (L/mg).

O modelo da isoterma de Freundlich é largamente utilizado para descrever sistemas heterogêneos^[247], podendo ser aplicada em adsorções em multicamadas, com distribuições não uniformes. A isoterma na forma linear de Freundlich é dada pela equação 6.3.

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (6.3)$$

Sendo K_F ((mg/g)(L/mg)^{1/n}) é uma aproximação de um indicador da capacidade de adsorção e $(1/n)$ da intensidade de adsorção. Valor de $n > 1$ representa uma condição de adsorção favorável^[248].

A Figura 6.33 mostram as parcelas das isotermas de adsorção da equação de Langmuir e Freundlich. A Tabela 6.7 resume os parâmetros das isotermas obtidas. Os dados obtidos indicam um melhor ajuste ao modelo de Langmuir, que é um indicador da adsorção em monocamada.

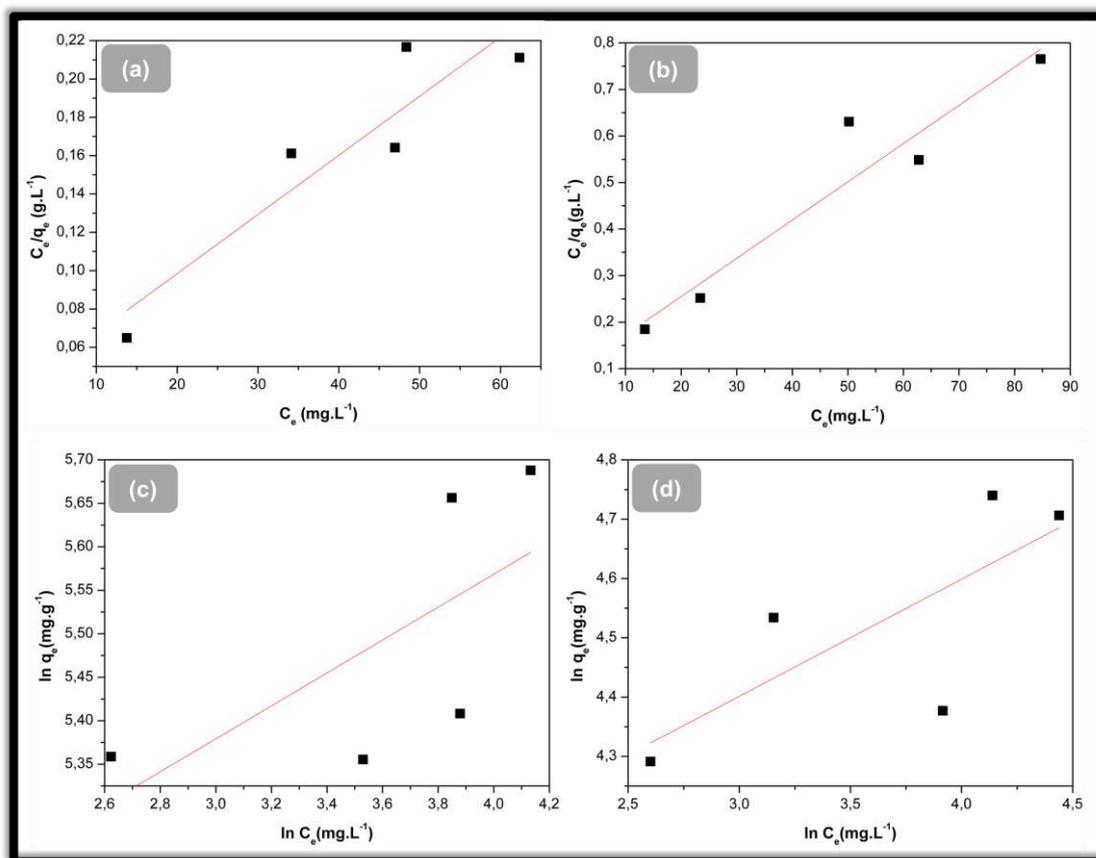


Figura 6.33: Isotermas de adsorção para o composto LnBDC@CA – Langmuir; com o MB (a) e com o MO (b), – Freundlich; com o MB (c) e como o MO (d).

Tabela 6.7: Parâmetros das isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Isotermas	Azul de metileno	Alaranjado de metila
	LnBDC@CA	
Langmuir		
R^2	0,807	0,885
Q_0 (mg/g)	324,67	125,00
B (L/mg)	0,084	0,089
Freundlich		
R^2	0,274	0,427
$K_f(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	122,89	45,10
n	5,28	5,06

Valores mais elevados de Q_0 são observados na adsorção do azul de metileno (MB) para o compósito LnBDC@CA, nas três faixas de pH (ácida, neutra e alcalina), o que torna interessante pelo fato do LnBDC, apenas em pH alcalino, apresentar melhor desempenho na adsorção do azul de metileno, e o carvão ativado ter elevada capacidade na sorção desse corante, também nas diferentes faixas de pH.

6.5. Conclusões e Perspectivas

Conclusões

Ficou demonstrado neste Capítulo, a síntese de um novo compósito com base na inserção da MOF LnBDC no interior dos poros do carvão ativado. Este sistema mostrou-se com alguma seletividade frente a processos adsortivos de corantes em faixas diferentes de pH.

Interações específicas entre a superfície do compósito, LnBDC@CA, e os corantes, alaranjado de metila e azul de metileno, puderam ser identificadas. A específica potencialidade de adsorção desse material compósito, é sintonizável com o ajuste do pH da solução de corante. Contrações lantanídicas, também foram observadas nesse estudo, percebendo-se que, pelo menos em termos de capacidade adsortiva/seletividade, não houve diferença nenhuma, com os compósitos frente às soluções de corantes empregadas (Alaranjado de metila e azul de metileno).

A adsorção do alaranjado de metila é favorecida em pH ácido, enquanto a do azul de metileno em valores de pH alcalino, tendo em vista, a distribuição de cargas positivas e negativas, respectivamente, confirmadas pelo Potencial Zeta do compósito, uma vez que, o azul de metileno é uma molécula catiônica e o alaranjado de metila, aniônico.

Embora, os compósitos LnBDC@CA possuam uma capacidade seletiva, em função do ajuste de pH, menos pronunciada que o compósito abordado no próximo Capítulo desta Tese, a capacidade de adsorção de grandes quantidades de ambos os corantes presentes na mistura, com cinética rápida, é o que melhor lhe caracteriza.

Deste modo, estes materiais compósitos, LnBDC@CA, desempenham uma certa capacidade na adsorção e remoção de corantes em água, com alguma tendência à separação seletiva desses adsorvatos presentes na mistura aquosa.

A seletividade para esses compósitos é mais acentuada em concentrações não tão elevadas, até aproximadamente, a marca dos 100 ppm, pois, em soluções muito

concentradas, visualmente, não se percebe a coloração da solução do alaranjado de metila em pH ácido, por exemplo, mas, uma coloração amarronzada puxada para o castanho.

Perspectivas

Investigar possíveis efeitos das contrações lantanídicas nos íons das MOFs a base do ligante 1,4-BDC, dos compósitos sintetizados, estudando se esse fenômeno interfere na capacidade adsortiva do material.

Estudar quais os melhores compósitos, constituídos pelos íons Pr^{3+} ; Nd^{3+} ; Sm^{3+} ; Eu^{3+} ; Gd^{3+} ; Dy^{3+} ; Er^{3+} ; Tm^{3+} e Yb^{3+} , com o ligante 1,4-BDC e a matriz de carvão ativado, respondem melhor frente à corantes, em termos de seletividade na sua adsorção.

Sintetizar novos compósitos à base do 1,4-BDC de: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$; $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, explorando suas capacidades de emissão por *upconversion*.

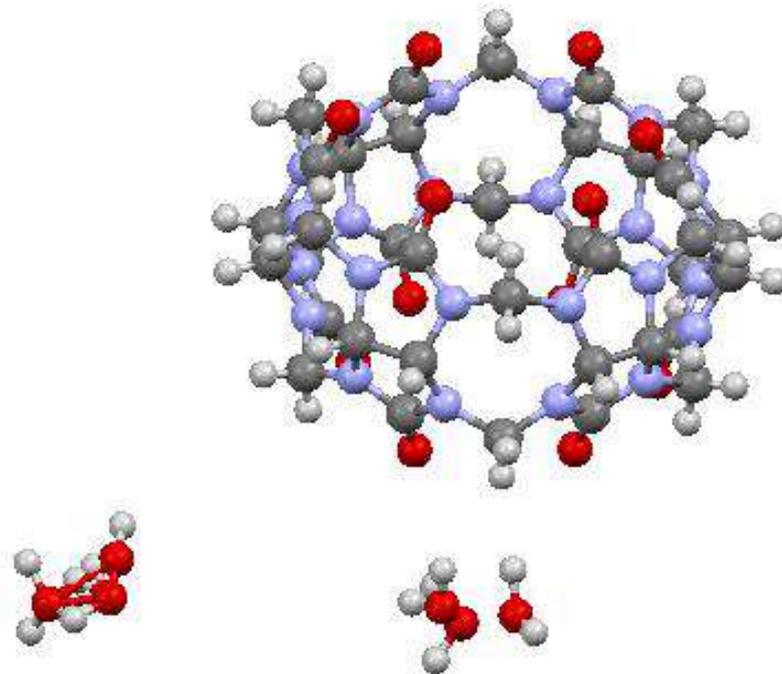
Investigar a capacidade adsortiva/seletiva desses compósito frente a outros tipos de corantes (vermelho congo, vermelho índigo, azul da prússia e etc) podem também fornecer bons resultados. Avaliar melhor o modelo da isoterma de Freundlich para o sistema $\text{LnBDC}@CA$, frente aos dois corantes individualmente, tendo em vista uma razoável dispersão dos pontos em relação a reta.

6.6. Considerações Finais

Materiais compósitos sintetizados pelo método hidrotermal, empregando redes de coordenação 3D e o carvão ativado como precursores, mostrou-se como uma certa potencialidade estratégica na funcionalização e seletividade do carvão adsorvente. Neste estudo, o emprego dessas redes, com o ligante rígido (BDC - ácido 1,4-tereftálico- H_2BDC), incorporadas nos poros dessa matriz de carvão, permitiu a obtenção de compósitos, $LnBDC@CA$, que puderam ser testados na adsorção seletiva de corantes, em relação ao carvão ativado separadamente.

Sistemas envolvendo MOF como componentes, podem constituir materiais com propriedades funcionais específicas^[1], como foi o caso da obtenção do “carvão luminescente” ($EuBDC@CA$), sintetizado neste Capítulo. Embora tenha sido sintetizada, nesta pesquisa, a funcionalização dos poros do carvão ativado com MOF constituídas por quase toda a série lantanídica, essencialmente, apenas os sistemas $EuBDC@CA$ e o $GdBDC@CA$ foram alvos das análises espectroscópicas, uma vez que, o emprego do európio trivalente se deu por conta dos seus bons resultados de caracterização luminescente, permitindo a verificação da preservação da rede no carvão frente à molécula hóspede. Enquanto que, o emprego do íon gadolínio, se sucedeu pelo fato do mesmo não ser visível na fluorescência, possibilitando a observação da chegada da molécula do corante via espectroscopia de luminescência.

7. COMPÓSITO À BASE DE CURCUBIT[6]URILA – CB[6] INCORPORADA NO CARVÃO ATIVADO



7.1. Introdução

As cavidades hidrofóbicas centrais, associadas às formas simétricas que as cucurbiturilas possuem, permitem que essas estruturas sejam utilizadas em diversos tipos de acomodações moleculares (caviplexos). Na CB[6], existem 12 carbonilas orientadas para fora das cavidades, 6 de cada lado, formando assim dois portais para as cavidades, e conferindo à molécula um caráter básico de Lewis. Essa classe de material constitui um importante e versátil bloco de montagem para estruturas supramoleculares, podendo ser empregada como carreadora de fármacos, modificadores de colunas cromatográficas, chaveadores moleculares e etc^[115].

Estes hexâmeros cíclicos têm sido estudados como sorvente para a remoção de corantes, tornando-se um material com potenciais aplicações técnicas de interesse, mesmo em sistemas de elevadas cargas (1g/1g ou superior) contaminantes de corantes. No entanto, concentrações da ordem de 100 mmol/L ou maior diminuem a eficiência da sorção, devido ao aumento da solubilidade da cucurbiturila^[249], uma vez que sua solubilidade pode ser aumentada com a presença do corante, mesmo sendo esse macrociclo praticamente insolúvel em água. Normalmente, quando as cucurbiturilas adsorvem moléculas de corantes, sua solubilidade é drasticamente diminuída, variando de corante para corante. Devido à sua solubilidade, as cucurbiturilas não são muito viáveis como um sorvente no tratamento de sistemas aquosos com corantes, a menos que esteja covalentemente fixada sobre um material de suporte adequado^[250].

O pH entre 4,0 e 7,5 exerce pouca influência na sorção desses compostos, porém valores superiores a estes podem resultar numa diminuição deste processo. É relatado na literatura que a influência da concentração na adsorção, é bem semelhante para a maioria dos corantes, ao passo que o efeito do pH é mais determinante nesse contexto, variando bastante para cada corante^[249]. Resultados obtidos pela Mecânica Molecular da área superficial das cucurbiturilas indicam que as interações eletrostáticas hóspede-hospedeiro contribuem significativamente para a estabilidade dos complexos formados com esses macrociclos^[251].

É sabido da necessidade de se modificar a química da superfície de carvões ativados por meio de tratamentos essencialmente químicos, a fim de aumentar o número de grupos funcionais^[13;20]. Estudos relatam^[33;242;252] sobre a influência do pH nos processos adsorptivos com o carvão, observando sua grande importância, por causa das características quase sempre anfotérica desse material. Muitos processos de adsorção de corantes ácidos são governados pelo volume dos poros, não sendo tão significativamente afetada pela química de superfície, sendo mais favorecida em valores baixos de pHs, enquanto que um valor alto no potencial hidrogeniônico beneficia a adsorção de corantes básicos^[252].

Interessante mostra-se a incorporação da CB[6] sem está coordenada a nenhum íon metálico, na forma de complexo ou rede de coordenação, nos poros do carvão ativado com boas perspectivas de aplicações em adsorções^[253].

7.2. Aplicações do Compósito (CB[6]@CA) na formação de material funcionalizado e multifuncional

Pelo fato do carvão ativado apresentar uma baixa seletividade, seu uso em aplicações mais específicas torna-se limitado. Uma alternativa é a formação de compósitos, pela modificação nos poros do material. Esta inserção provoca uma mudança na natureza química das cavidades, aumentando a seletividade na adsorção. Estudos apontam para as possibilidades de crescimento de MOFs em suportes porosos (poliacrilamida macroporosa, poliuretano, grafenos, nanotubos etc) [1,254,255], protegendo-as e funcionalizando esses suportes, como é o caso dos MOF@SiO₂[256,257], MOF@CNTs[258], MOF@CNF[129], e dos MOF@AC[145], os quais já se mostram bem promissores.

Relata-se nesta pesquisa a síntese *in situ* do compósito constituído apenas de carvão ativado e a CB[6]. Este material torna-se importante por atribuir ao carvão ativado um caráter seletivo frente a processos adsortivos, permitindo a remoção de corantes dissolvidos em água em função do pH. Testes de adsorção com este compósito foram realizados em bateladas para avaliar a capacidade seletiva na adsorção dos corantes alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB), em função do pH, variando-o de 3 a 11, encontrando-se bons resultados em termos de seletividade para este novo material obtido, intitulado aqui por CB[6]@CA[253].

7.3. Materiais e Métodos

7.3.1. Reagentes

A curcubiturila empregada na síntese do compósito realizado nesta pesquisa, foi preparada no Laboratório de Materiais e Interfaces Moleculares (LMIM), da Universidade de São Paulo – USP, Departamento de Química, do Professor, Grégoire Jean-François Demets, e fornecida ao Laboratório BSTR.

A metodologia de síntese da cucurbit[6]uril, empregada no Laboratório supramencionado, dar-se a partir da condensação do glicouril ($C_4H_6O_2N_4$) com o formaldeído (CH_2O) em HCl a 9 M, como descrito por Day e colaboradores^[117], e sua purificação de acordo com o método descrito por Isaacs e colaboradores^[259].

O carvão utilizado na síntese de todos os sistemas carbonáceos foi o: Carvão Ativo em pó P.A (Purificado), da marca Dinâmica Ltda, de referência [7440-44-0].

O hidróxido de sódio empregado na alcalinização das soluções de corantes, bem como o ácido clorídrico utilizado na diminuição do pH das soluções desses corantes, utilizados nos testes de adsorção com o compósito em questão, estão listados na Tabela A4.1 do ANEXO 1 desta pesquisa.

7.3.2. Síntese do Compósito

O compósito intitulado por CB[6]@CA, foi sintetizado em um reator de inox e teflon, já descrito nos capítulos anteriores, por via hidrotermal, adicionando-se 10,0 mL de água destilada, seguido de 500 mg (0,5 mmol) da curcubit[6]urila (CB[6]). Após esta mistura, acrescentou-se uma massa de carvão ativado equivalente a 50% m/m em relação à quantidade adicionada da CB[6], massa esta correspondente a 250 mg de material carbonáceo.

No forno programável ou estufa, foram deixados cada um dos reatores contendo essas massas de precursores em meio aquoso, hermeticamente lacrados, à 120°C por um período de quatro dias ininterruptos, finalizando o processo com o resfriamento na própria bancada, seguido da filtração do sólido preto e seu recolhimento em eppendorfs.

7.3.3. Ensaio das adsorções em bateladas do compósito CB[6]@CA

Com as mesmas soluções de corantes preparadas no tópico 6.2.5, do Capítulo 6 desta Tese, realizou-se os ensaios em bateladas, agora para este compósito, seguindo os mesmos direcionamentos experimentais já descritos, com a utilização do aparato ilustrado na Figura 6.1.

A capacidade adsorvente seletiva desse compósito, também foi investigada com esses ensaios em bateladas, utilizando-se 10 mg do compósito em 20,0 mL da mistura dos corantes, sendo, 10,0 mL do alaranjado de metila e 10,0 mL do azul de metileno dispersos num balão de fundo redondo de 50,0 mL de capacidade. Deixados em agitação por um dia e separados por filtração, analisou-se o sólido adsorvente pelas mesmas técnicas empregadas para os compósitos LnBDC@CA.

7.4. Resultados e Discussão

Apresenta-se e discute-se neste capítulo, os resultados obtidos para o sistema CB[6]@CA, tanto em termos de sua caracterização, quanto de aplicação em testes de adsorção de corantes. Espectroscopia no infravermelho (FT-IR), análises termogravimétricas (TGA), microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDS), difração de raios X de pó (DRX), análises de porosimetria e detecção pós-adsorção por UV-VIS, permitiram a compreensão do inédito compósito mencionado. Os experimentos de adsorção com os corantes alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB), foram realizados em temperatura ambiente, usando-se o UV-VIS na detecção dessas moléculas adsorvatas, em diferentes valores de pH.

Conforme abordado no Capítulo 6, a produção de materiais com novas possibilidades de aplicação constitui um profundo interesse por parte dos grupos de pesquisas. A busca da seletividade, em processos adsortivos de corantes, com base em modificações nos poros do carvão ativado foi alcançada com o material compósito mostrado nesta Pesquisa.

A cucurbit[n]uril (CB [n]), por ser um macrociclo rígido, simétrico, composto por regiões hidrofóbicas e hidrofílicas^[260], possui propriedades físico-químicas e biológicas muito peculiares^[123], propicia uma capacidade significativa de interações com moléculas convidadas^[126], formando complexos hóspede-hospedeiro com alta estabilidade^[251]. Esta estrutura macrocíclica, não apresenta resultados satisfatórios na remoção de corantes dispersos em soluções aquosas, quando isoladamente^[250], porém, nesta investigação, essa estrutura incorporada nos poros da matriz de carvão ativado, mostrou-se com significativa potencialidade de seletividade na separação, em solução aquosa, dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno, em função do pH.

Na literatura, não encontra-se muitos compósitos sintetizados com a cucurbit[6]uril (CB[6]) além da matriz de polioxometalato incorporada com este macrociclo, o qual foi testado como um promissor fotocatalisador para o corante alaranjado de metila^[261,262], portanto é a primeira vez que se emprega o CB[6] com o carvão ativado, em testes de adsorção seletiva de corantes.

O rendimento do compósito CB[6]@CA, após pesagem do material obtido, depois de sucessivas lavagens com água destilada e secos nas condições ambientes, foi calculado. Tomou-se por base a CB[6], para o respectivo cálculo do rendimento, subtraiu-se a massa do compósito obtida, 510 mg, da massa de carvão ativado empregada como precursor, 250 mg, relacionando-se com a massa de partida da CB[6], 500 mg, o qual resultou em um rendimento de 52%.

7.4.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho

A Figura 7.1 exibe os espectros de infravermelho, tanto dos precursores, a CB[6] e o carvão ativado, ambos livres, quanto do compósito CB[6]@CA.

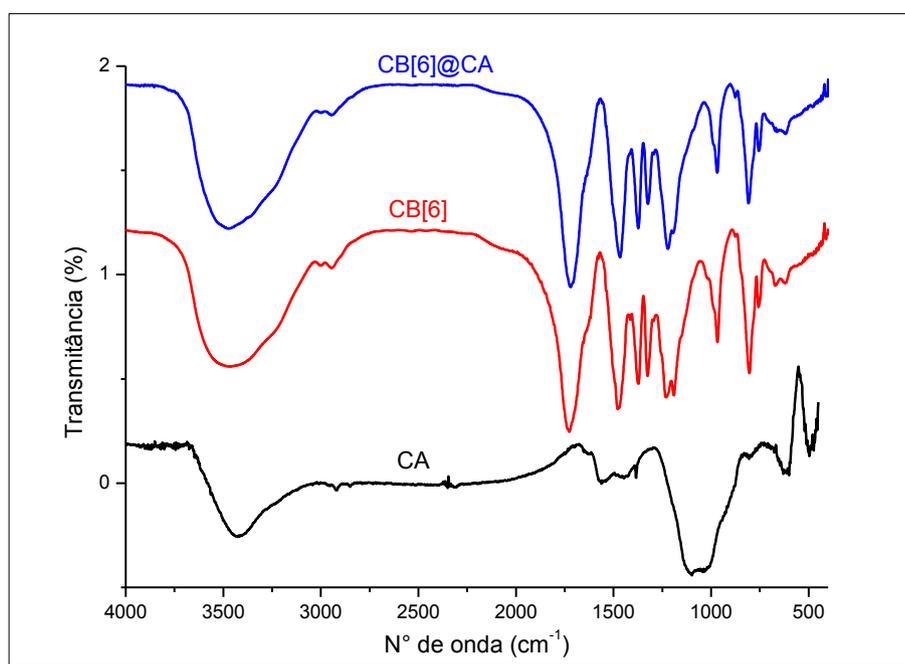


Figura 7.1: Espectro de absorção no infravermelho do compósito CB[6]@CA e seus precursores.

O espectro de infravermelho do CB[6]@CA, contém os mesmos modos vibracionais do macrocíclo, CB[6], livre da matriz de carvão ativado, corroborando com a confirmação da sua presença no material compósito.

As bandas em 1.726 cm^{-1} , 1.325 cm^{-1} , 1.372 cm^{-1} e em 1.478 cm^{-1} , estão associadas aos estiramentos $\nu_{C=O}$, ν_{C-N} e ν_{N-H} , respectivamente. Os modos dos

sinais vibracionais do carvão ativado, Figura 5.4 desta Tese, não são observados no espectro de infravermelho do compósito, CB[6]@CA, uma vez que as bandas dessa matriz estão encobertas pelas bandas da CB[6]. Adicionalmente, o estiramento O-H, entre 3.300 e 3.700 cm^{-1} , das moléculas de água adsorvidas, é claramente visível.

7.4.2. Análise Termogravimétrica

Os termogramas do compósito CB[6]@CA, em relação aos seus precursores estão exibidos na Figura 7.2. A análise termogravimétrica do carvão ativado, CA, (linhas pretas contínuas) mostra dois eventos bem definidos de perda de massa. O primeiro evento corresponde à perda de moléculas de água adsorvidas, e o segundo, próximo dos 400°C, é atribuído ao início da decomposição dessa matriz de carvão ativado.

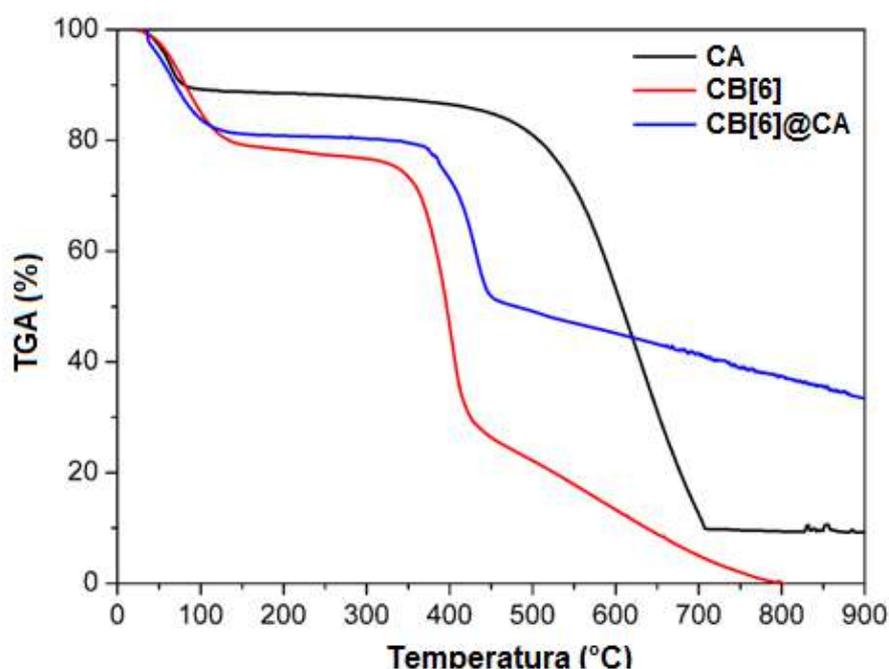


Figura 7.2: Termogramas do compósito, CB[6]@CA, em relação aos seus precursores.

Por outro lado, a análise termogravimétrica do compósito supramencionado exibe uma maior estabilidade térmica, em relação ao CB[6] livre, conforme observa-se na Figura 7.2. A CB[6], tem uma perda de massa, até a marca dos 190,5°C, atribuída a eliminação de moléculas de água, e a partir dessa temperatura, a sua

decomposição ocorre acentuadamente até a sua completa deterioração. Em contra partida, seu compósito apresenta uma perda de massa, associada a moléculas de água, um pouco antes da CB[6], em 163,9°C, também confirmada pelo espectro de infravermelho, porém, mostrando-se estável até os 362,86°C, seguido de subsequentes perdas de massa, correlacionadas com a decomposição orgânica do sistema.

Uma significativa degradação térmica inicia-se dos 362,83°C até 500°C (Figura A7.1 do APÊNDICE D), a partir dessa temperatura, a decomposição do material ocorre de maneira gradativa até o final do processo. Observa-se que no termograma do compósito em questão, o TGA(%) não finda em zero, uma vez que a formação de carbetos, sulfetos e nitretos, seja bem provável, além de eventuais impurezas do carvão, que possam está presentes e não terem tido degradadas durante o processo.

7.4.3. Microscopia eletrônica de varredura

A distribuição da CB[6] no compósito CB[6]@CA, foi determinada por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS), confirmando a incorporação do CB[6] dentro dos poros do carvão ativado. No entanto, a inserção de moléculas macrocíclicas, como a cucurbit[6]uril nos poros dessa matriz de carvão, até então, não havia sido relatada na literatura. A Figura 7.3 ilustra a ocupação dos poros do carvão ativado por esse macrociclo, acompanhado dos EDS tanto no interior do poro, quanto fora do mesmo. Outras micrografias para esse compósito, inclusive com menção do diâmetro de poro e EDS estão disponíveis no APÊNDICE D (Figs. A7.2 a A7.4).

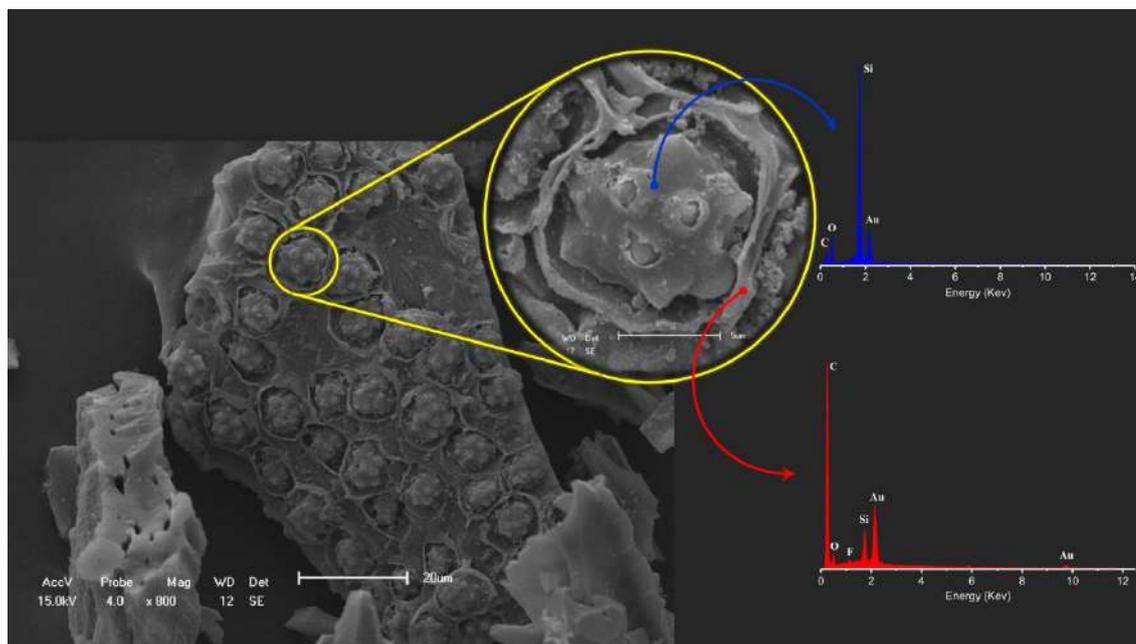


Figura 7.3: Micrografia e espectros de EDS dentro (espectro azul) e fora (espectro vermelho) dos poros do composto CB[6]@CA.

7.4.4. Difração de raios-X de pó

No trabalho de *David Bardelang*, foi observado que a CB[6] assume algumas diferentes formas cristalinas, em função da temperatura. Tratamentos térmicos foram investigados na obtenção de diferentes conformações estruturais desse macrociclo^[121]. A CB[6], de conformação $P6/mmm$, produzida à temperatura ambiente com um ou dois dias de reação, contém moléculas de água e de HCl nas suas cavidades^[263], porém, esses cristais perdem solvente muito facilmente, transformando-se na estrutura $R\bar{3}$ ^[264], de modo que, com pouco tempo, 10 minutos, de exposição ao ar, os padrões de DRXs da CB[6], já mostram misturas da $P6/mmm$ e $R\bar{3}$. Aquecimento à 70°C por 48h, a conversão para $R\bar{3}$. Já é praticamente finalizada, e a 100°C, por 48h tem-se a correspondência com o seu padrão calculado^[121].

Nessa conformidade, embora a CB[6] apresente algumas fases cristalinas^[121], nesta Tese trabalhou-se com a CB[6] apresentando uma certa semicristalinidade, com picos correspondentes ao padrão de raio-X de pó da $R\bar{3}$. Aspecto esse, que pode está relacionado com os modos de síntese empregado, ou até mesmo, com o

tempo exposto às condições ambientes, desde a sua obtenção ao seu acondicionamento no laboratório. Na Figura 7.4, pode ser visto o DRX do compósito sintetizado, o qual exibe bandas amorfas típicas do carvão ativado utilizado como precursor.

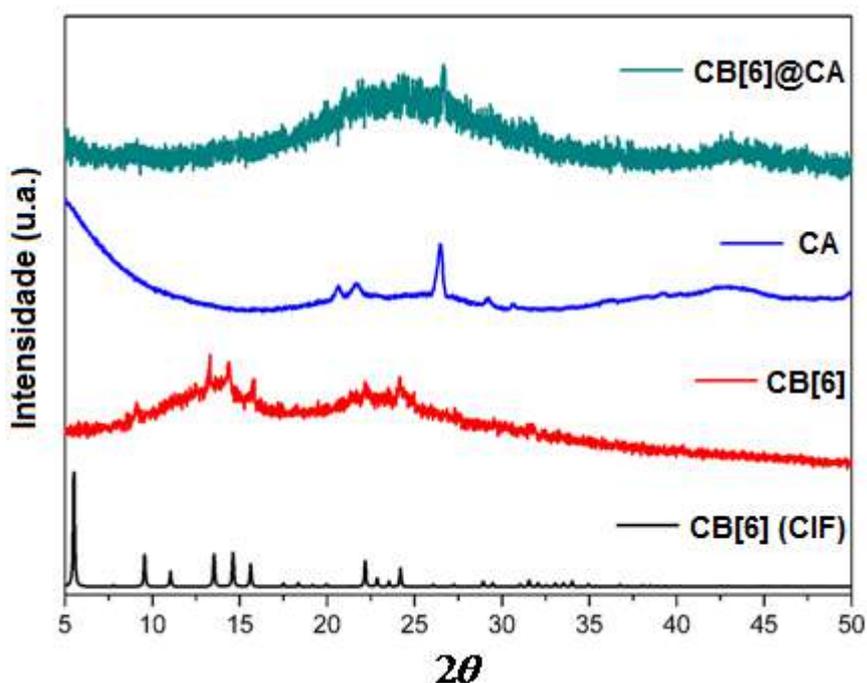


Figura 7.4: DRX da CB[6] calculada^[263], do compósito, CB[6]@CA e seus precursores.

7.4.5. Compósito como Sistema de Adsorção Seletiva de Corantes

Os dados das isotermas de adsorção, N₂ à 77K, da matriz de carvão ativado e do CB[6]@CA, podem ser vistos na Figura 7.5a e 7.5b.

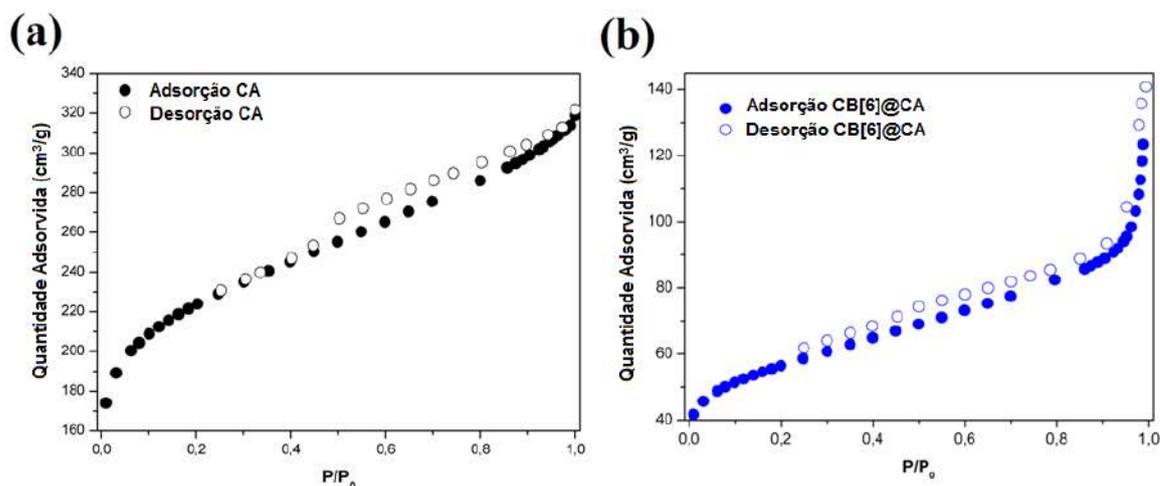


Figura 7.5: Isotermas de adsorção do carvão ativado (a) e do composto CB[6]@CA (b).

Os dados referentes à área superficial, volume e diâmetro de poro, para o carvão ativado e o CB[6]@CA, encontram-se disponíveis na Tabela 7.1.

Tabela 7.1: Parâmetros de porosimetria do CB[6]@CA em relação ao carvão ativado.

	CA	CB[6]@CA
Área Superficial (m ² /g)	767,48	196,28
Volume de poro (cm ³ /g)	0,484	0,174
Diâmetro de poro (Å)	25,22	35,53

O coeficiente de correlação da área superficial, BET, foi de 0,9998111 para o composto supracitado, indicando tipos de isothermas favoráveis ao processo de adsorção, tendo em vista que esse coeficiente deve ser maior que zero e menor que um^[239].

Por outro lado, a forma isotérmica do composto CB[6]@CA pode ser categorizada como tipo IV, indicando a presença de micro e mesoporos. O comportamento microporoso foi atribuído a CB[6] no interior do poro da AC, no entanto, o modelo BET tem menos aplicabilidade aos materiais microporosos^[239-241], levando a um pequeno valor de área superficial (196 m²g⁻¹) e volume de poros

(0,174 cm³ g⁻¹) exibido para CB[6]@CA em detrimento do CA mostrado na Tabela 7.1.

Observou-se um aumento nos diâmetros dos poros em relação aos do carvão ativado, especialmente para o CB[6]@CA, entorno dos 29%, percebido também para o LnBDC@CA, ainda que menos pronunciado, discutido no Capítulo 6. Provavelmente, esse aumento de diâmetro para o compósito formado por esse macrociclo, esteja intrinsecamente correlacionado à sua microporosidade de suas moléculas, respondendo por uma diminuição de 74% na área superficial, bem como pela redução de 64% do volume de poro, em relação à matriz de carvão com seus poros livres.

7.4.5.1. Propriedades da adsorção

Os testes de adsorção ocorreram em batelada conforme já abordado no tópico 7.2.3, com o objetivo de se investigar a seletividade frente aos corantes alaranjado de metila (MO) e do azul de metileno (MB) em função do pH, trabalhando-se nas faixas de 3 a 9.

O compósito CB[6]@CA apresentou resultados significativos em termos de seletividade. Em pH igual a 3, este compósito adsorve preferencialmente o alaranjado de metila. Contudo, aumentando-se o pH este comportamento modifica-se gradativamente, invertendo-se completamente a partir do pH 7, aonde o azul de metileno passa a ser adsorvido preferencialmente.

Este comportamento pode está relacionado com a interação eletrostática entre o adsorvente e os corantes. Neste caso, a força de atração entre o compósito e o MB, o qual é um corante catiônico, aumenta em valores de pH mais elevados. Ambos os corantes, ver Figuras A6.1 e A6.2 do ANEXO 3, possuem grupos terminais acessíveis, =N⁺(CH₃)₂, em suas estruturas, que podem ligar-se com as carbonilas da CB[6] por interações do tipo íon dipolo. O fato do MO ser uma molécula menor que o MB, pode vir favorecer a uma melhor interação com o adsorvente, uma vez que proporciona um menor impedimento estérico, além de que

o seu ponto de viragem ocorre em pH 3, faixa esta em que o átomo de nitrogênio encontra-se protonado.

Já em valores de pH mais elevados, esse corante perde sua carga positiva e permanece apenas com o grupamento SO_3^- carregado, reduzindo consideravelmente as chances de interação com a CB[6], ao contrário do MB, que interage com o macrociclo horizontalmente, mesmo em pHs mais altos, pelo fato de não deixar de ser catiônico^[265,266].

A Figura 7.6a exibe claramente a seletividade do CB[6]@CA, a partir das colorações das soluções após sua adsorção, bem como a sua capacidade adsortiva, em mg/g do compósito, em função das faixas de pH (Figura 7.6b).

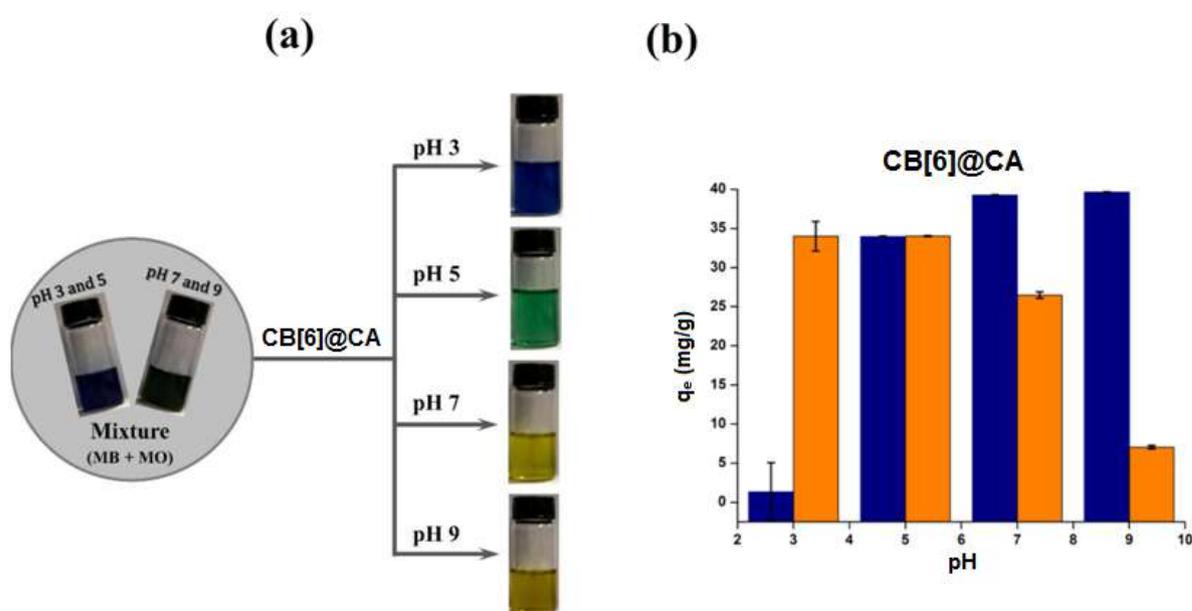


Figura 7.6: Representação esquemática da adsorção da mistura de corantes (MO + MB) em CB[6]@CA, mostrando a coloração final do sobrenadante (a), e a variação q_e do CB[6]@CA para a mistura de corantes em função de pH (b).

A Tabela 7.2 exibe os valores médios da determinação do potencial zeta (PZ) da CB[6] e CB[6]@CA, para a compreensão da capacidade adsortiva desses materiais em função das faixas de pH. Levando-se em consideração o PZ (-35,9 mV) da matriz de carvão, em água, empregada para este compósito.

Tabela 7.2: Valores médios das medidas do potencial zeta, em água, para a CB[6] e seu composto, nos diferentes valores de pHs.

	pH= 3		pH = 5		pH = 7		pH = 9	
	CB[6]	CB[6]@CA	CB[6]	CB[6]@CA	CB[6]	CB[6]@CA	CB[6]	CB[6]@CA
PZ (mV)	15,4	16,0	21,5	27,2	21,6	-9,01	-22,7	-30,2

No APÊNDICE D, encontram-se disponíveis as análises em triplicata dos potenciais zeta, em diferentes faixas de pH para a CB[6], como também para o seu composto (Figs. de A7.5 a A7.8).

Observa-se na Tabela supramencionada que em valores ácidos de pH o potencial zeta é positivo, e em pH alcalino bastante negativo. Fato curioso é percebido em pH neutro, onde o PZ da CB[6] livre é positivo, enquanto que para o seu composto tem-se um valor negativo. Tal diferença de comportamento, valores com sinais algébricos diferentes do composto em relação ao seu precursor, em relação às demais faixas de pH, pode está relacionada com interações existentes entre o macrociclo e a matriz de carvão ativado durante o seu processo de síntese, levando a crer que as carbonilas da CB[6] promovem uma significativa contribuição em termos de distribuição das cargas negativas, ocasionadas a partir da funcionalização dos poros do carvão.

A capacidade de adsorção do composto, CB[6]@CA, da CB[6] e do carvão ativado, foram obtidas para cada corante individualmente como também para a mistura de corantes (Figura 7.7). Foi visto que o carvão ativado possui uma elevada capacidade de adsorção para os dois corantes aqui empregados nos testes adsortivos, MB e o MO, e numa mistura entre eles, observa-se que a sua capacidade de adsorção é similar para ambos, não havendo, portanto, seletividade no processo de adsorção.

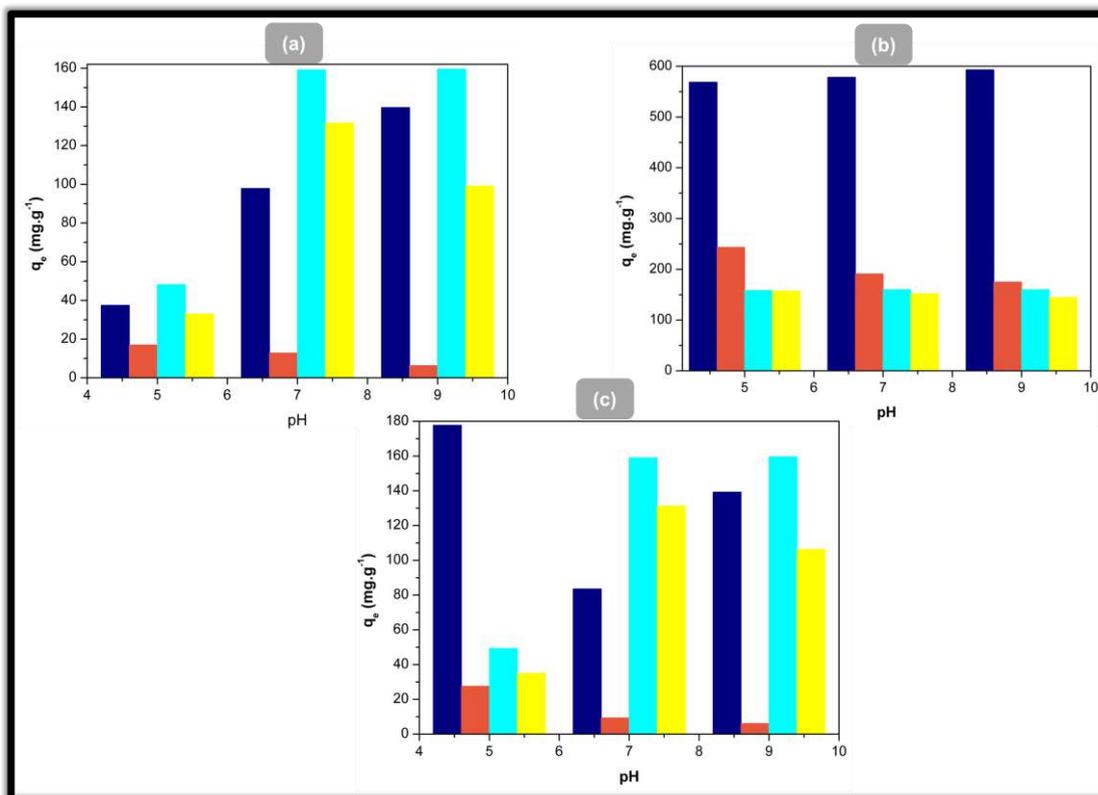


Figura 7.7: Capacidade adsorptiva da CB[6] (a), do carvão ativado (b) e do CB[6]@CA (c) para os corantes individuais, Azul de metileno (Coluna azul), Alaranjado de metila (Coluna marrom), e para a mistura dos corantes (Coluna ciana e amarela).

Os valores de q_e do CB[6]@CA para cada corante individualmente é inferior ao do carvão ativado, porém, quando se analisa a mistura de corantes (MB + MO), esse composto possui seletividade na adsorção desse sistema em função do pH. A CB[6] também exibe seletividade, mas em alguns casos ela apresenta uma menor capacidade de adsorção do que o seu composto. O CB[6]@CA, por sua vez, tem uma maior capacidade de adsorção, devido à presença do carvão ativado, porém, a seletividade no processo de adsorção é determinada pelo macrociclo, CB[6] que encontra-se nos poros dessa matriz.

7.4.5.2. Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção fez-se necessária para descrever os diferentes comportamentos do composto CB[6]@CA. Semelhantemente aos testes em bateladas realizados nessa pesquisa, as isotermas de adsorção ocorreram em pH 5, sob agitação por um período de 24 horas.

Adsorções homogêneas e em monocamadas, tem sido descritas pelo modelo de Langmuir^[246]. A representação linear da isoterma de Langmuir encontra-se exibida na Equação 6.2 desta pesquisa.

É sabido que o modelo da isoterma de Freundlich é largamente utilizado para descrever sistemas heterogêneos, em multicamadas, com distribuições não uniformes^[247], e sua Equação (Eq. 6.3) está disposta na Página 215 do Capítulo anterior desta pesquisa.

A Figura 7.8 mostra as parcelas das isotermas de adsorção da equação de Langmuir e Freundlich. A Tabela 7.3 resume os parâmetros das isotermas obtidas. Os dados obtidos indicam um melhor ajuste ao modelo de Langmuir, exceto para o sistema CB[6]@CA com o corante alaranjado de metila. É preciso uma maior investigação no que tange melhores ajustes para este compósito.

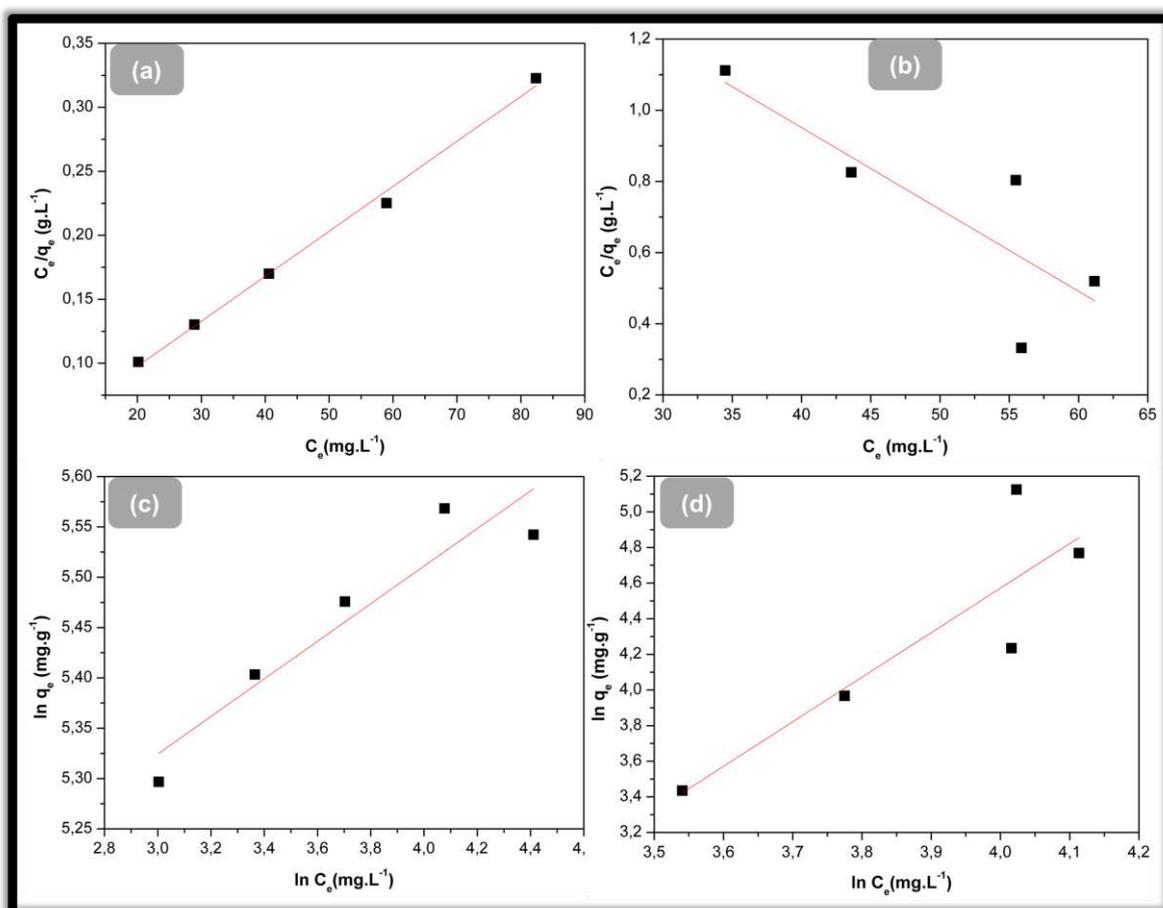


Figura 7.8: Isotermas de adsorção para o compósito CB[6]@CA – Langmuir; com o MB (a) e com o MO (b),– Freundlich; com o MB (c) e como o MO (d).

Tabela 7.3: Parametros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o CB[6]@CA.

Isotermas	Azul de metileno	Alaranjado de metila
	CB[6]@CA	
Langmuir		
R^2	0,994	0,581
Q_0 (mg/g)	333,33	-45,45
B (L/mg)	0,111	-0,012
Freundlich		
R^2	0,856	0,700
$K_f(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	117,27	0,0044
n	5,36	0,4

Valores mais elevados de Q_0 são observados na adsorção do azul de metileno (MB) para o compósito CB[6]@CA, o que já era esperado pelo fato do CB[6] e do CA puros, possuírem uma maior capacidade de adsorção para o MB do que para o MO.

7.5. Conclusões e Perspectivas

Conclusões

Ficou demonstrado neste Capítulo, a síntese de um novo compósito com base na inserção do macrociclo CB[6] no interior dos poros do carvão ativado. Este sistema mostrou-se com uma boa seletividade frente a processos adsorptivos de corantes em diferentes faixas de pH.

Interações específicas entre a superfície do compósito, CB[6]@CA, e os corantes, alaranjado de metila e azul de metileno, puderam ser identificadas. A específica potencialidade de adsorção desse material compósito, é sintonizável tanto com o ajuste do pH da solução de corante, quanto em misturas equimolares desses adsorvatos.

A adsorção do alaranjado de metila é favorecida em pH ácido, enquanto a do azul de metileno em valores de pH alcalino, tendo em vista, a distribuição de cargas positivas e negativas, respectivamente, confirmadas pelo Potencial Zeta do compósito, uma vez que, o azul de metileno é uma molécula catiônica e o alaranjado de metila, aniônico.

Deste modo, o compósito CB[6]@CA possui uma capacidade importante de poder desempenhar tanto a adsorção de corantes, para uma desejada remoção desses adsorvatos em águas contaminadas, como também a potencialidade em separá-los de uma mesma solução.

Tornou-se perceptível que o maior responsável pela seletividade do carvão ativado, é o macrociclo, CB[6], uma vez que, ensaios comprovaram que este, isoladamente da matriz carbonácea, possui uma certa seletividade, porém além de menos pronunciada que o seu compósito resultante, a CB[6] fornece resultados que oscilam bastante em função do pH, podendo está relacionado com a protonação das carbonilas do macrociclo, limitando-a sua capacidade adsorptiva/seletiva, ou até mesmo degradando-a, de um certa maneira.

A seletividade desse compósito é mais acentuada em concentrações não tão elevadas, até aproximadamente, a marca dos 100 ppm, pois, em soluções muito concentradas, visualmente, não se percebe a coloração da solução do alaranjado de metila em pH ácido, por exemplo.

Perspectivas

Investigar a capacidade adsortiva/seletiva desse compósito frente a outros tipos de corantes (vermelho congo, vermelho índigo, azul da prússia e etc) podem também fornecer resultados interessantes.

Pesquisar sobre a possibilidade de incorporação desse material compósito, em bases farmacêuticas do tipo *Polawax*, *Lanette*, *Carbopol* ou *Natrosol*, a fim de investigar a tentativa de se aumentar sobre a pele, uma camada protetiva com propriedades adsorventes, com o propósito de minimizar um indivíduo a exposição aos haptenos, tendo em vista que a necessidade de obtenção de novos materiais, a fim de serem aplicados também com fins cosméticos, no intuito de reter em seus poros moléculas correspondentes a haptenos incompletos (Linear Alquil Benzeno Sulfato de Sódio e o Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio, por exemplo), capazes de se transformarem em antígenos completos, acarretando nos transtornos acometidos na epiderme.

7.6. Considerações Finais

A síntese e aplicação de materiais capazes de adsorverem corantes, claramente não vêm a ser a solução para contaminação de águas, mas constituem alternativas promissoras na remediação desses resíduos em corpos hídricos, contribuindo com uma Química mais sustentável, uma Química Ambientalmente amiga do meio ambiente.

A adsorção em carvão ativado, todavia foi vista como uma tecnologia eficaz para reduzir substâncias coloridas em meio aquoso, devido às grandes áreas superficiais específicas, associada à química favorável de sua superfície^[267]. No entanto, a maioria dos artigos envolvendo carvão ativado relata essencialmente sobre potenciais precursores empregados na sua síntese, condições de preparação, metodologias de ativação e de suas propriedades texturais, sendo dificilmente mencionado sobre os melhores parâmetros de síntese para a obtenção de um bom material adsorvente, muito menos, a respeito de sua seletividade ou incorporações de outros materiais que possam interagir sinergicamente frente a retenção de corantes em água.

Material compósito sintetizado pelo método hidrotermal, empregando a estrutura CB[6] e o carvão ativado como precursores, mostrou-se como uma promissora estratégia na funcionalização e seletividade do carvão adsorvente, em soluções aquosas de corantes.

É sabido que materiais compósitos possuem propriedades perceptivelmente diferentes das de seus componentes individuais, os quais podem ser combinados de maneira eficaz e sinérgica, promovendo novas e melhores propriedades físico-químicas, em relação aos seus precursores de partida. A perspectiva de se utilizar precursores ativos, a fim de se aproveitar suas propriedades originais já constitui um forte aspecto para a sua escolha como um dos critérios de partida. Neste estudo, o carvão ativado associado ao macrociclo, curcubit[6]uril, resultou em um novo material compósito multifuncionalizado, que foi devidamente caracterizado e aplicado com fins de seletividade na adsorção, devido as suas boas interações, principalmente com molécula catiônica.

Portanto, é de total interesse para o meio ambiente, se investigar materiais com capacidade adsorptivas em fase líquida^[268]. Como mencionado acima, o desempenho da captura de corantes por compósitos, não tem sido estudado extensivamente em contraste com outros materiais, a exemplo das zeólitas e do próprio carvão ativado puro. Com isso, além do foco dessa pesquisa, este trabalho abre algumas possibilidades de exploração nessa área.

8. INSTRUMENTAÇÃO



8.1. Análise Elementar

As análises dos elementos químicos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) presentes nos compostos sintetizados nesta Tese foram feitas no estado sólido, no equipamento de referência CE Instruments-modelo EA1110, da Central Analítica do DQF-UFPE.

8.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises das ligações covalentes dos compostos sintetizados nesta pesquisa, focando-se nos modos vibracionais das partes orgânicas e inorgânicas, foram elucidadas pelos espectros de infravermelho em pastilha de KBr, na região entre 4.000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , nas condições ambientes, possibilitada pelo Equipamento de referência IR-FT Bruker-modelo IFS66.

8.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

Esta análise via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi de muita relevância para esta Pesquisa, tendo em vista a possibilidade de aquisição das imagens com resolução que atingiram até 30.000 vezes de magnificação, permitindo uma avaliação mais minuciosa das morfologias dos cristais sintetizados. Para tal, as amostras foram devidamente metalizadas com uma fina camada de ouro e inseridas no Equipamento. As imagens foram obtidas em um microscópio de filamento de tungstênio de referência SHIMADZU-SS550, do Laboratório de Microscopia e Microanálise do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), com voltagem de 20 KV, sonda 4.0 e distância de trabalho oscilando de 9.8 a 10 mm.

8.4. Difração de Raios-x de Pó (DRX)

Em se tratando de sistemas cristalinos, a difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural desses materiais. De modo que, os padrões de difração foram medidos, à temperatura ambiente, em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-700 Diffractometer com fonte $K\alpha(\text{Cu})$ 1,54 Å, operando a 40 KV, 40 mA, com passo de 0,01°, tempo de aquisição de 1 segundo, numa faixa de 2θ e janela de 5-50°.

8.5. Análises TGA

As análises da avaliação da estabilidade térmica e da dinâmica de decomposição dos sólidos sintetizados, o chamado dados termogravimétricos, foram obtidos a partir de 3,0 mg de cada material preparado, em porta amostra de alumina, no Equipamento Thermogravimetric Analyzer-Shimadzu, modelo TGA 60/60 H, do próprio BSTR, com fluxo de 50 mL/min de N_2 , e taxa de aquecimento de 10°C/min até 900°-1.000°C.

8.6. Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de emissão e excitação das amostras sólidas preparadas foram obtidos à temperatura ambiente usando um fluorímetro Horiba Jobin Yvon – modelo Fluorolog-3, equipado com um monocromador do tipo FL-1039/40, lâmpada de 450 W de xenônio e uma fotomultiplicadora R928P. Utilizou-se uma fenda de 3 nm para as redes de coordenação cristalinas, todas as MOFs, inclusive as dopadas com lantanídeo, e uma fenda de 5 nm para as amostras compostas por carvão ativado, os compósitos, com um tempo de aquisição de 100 ms, permitiram a aquisição dos espectros de excitação. Já para a obtenção dos espectros de emissão das MOFs,

utilizou-se uma fenda de 1nm, e para os compósitos uma fenda de 3 nm, também acompanhadas de um tempo de aquisição de 100 ms.

8.7. Potencial Zeta

As análises da avaliação do tipo e distribuição de cargas na superfície dos materiais, o chamado Potencial Zeta, foram obtidos a partir da dissolução de cada material em água, utilizando-se 1,0 mL de cada amostra, injetando-as com uma seringa na cubeta própria do Equipamento Zetasizer Nano Series Malvern, modelo ZS90, do Departamento de Farmácia da UFPE. Tais análise permitem a compreensão do mecanismo de adsorção.

8.8. Espectrofotometria UV-VIS

A concentração de corantes no sobrenadante foi determinada por espectrometria UV-VIS, utilizando-se o Espectrofotômetro PerkinElmer *precisely* – Lambda 650, da Central Analítica do Departamento de Química da UFPE.

Essa foi uma importante ferramenta na determinação dos parâmetros físico-químicos empregados, tais como, capacidade adsortiva dos compósitos sintetizados e obtenções das suas isotermas. Para isso, fixou-se a absorbância em 464 nm e 664 nm para o MO e MB, respectivamente, realizando-se o “branco” com o solvente empregado, água, levando em consideração o aspecto do pH dos sistemas. Toda a operacionalização ocorreu transferindo-se as alíquotas dos frascos com as amostras para a cubeta de quartzo do equipamento, quantidade essa que perfizesse a capacidade da mesma, e diluindo-se quando necessário, iniciando-se a varredura da leitura no aparelho para a aquisição dos dados.

9. REFERÊNCIAS

- [1] Zhu Q-L and Xu Q. Metal-Organic Framework Composites. *Chem.Soc. Rev.* 2014; 43: 5468-5512.
- [2] Tang F., Fudouzi H., Uchikoshi T. and Sakka Y. Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004; 24: 341-344.
- [3] Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W., Everett D. H., Haynes J. H., Pernicone N. et al. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure & Appl. Chem.*, Nº 8. 1994; 66: 1739-1758.
- [4] Birdi K.S. *Surface and Colloid Chemistry – Principles and Applications*. CRC Press. eBook-PDF – International Standard Book Number: 13: 978-1-4200-9504-3, EUA, Copyrighted Material. 2004; 3ª: 1-6.
- [5] Ferreira O.P. e Alves O.L. Ecomateriais: Desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. *Quim. Nova.* 2007; 30: 464-467.
- [6] Leonard J. P. and Gunnlaugsson T. Luminescent Eu(III) and Tb(III) Complexes: Developing Lanthanide Luminescent-Based Devices. *J. Fluorescence.* 2005; 15: 585-595.
- [7] Włodarczyk-Stasiak, M. and Jamroz, J. Specific surface area and porosity of starch extrudates determined from nitrogen adsorption data. *J. Food. Eng.* 2009; 93: 379-385.
- [8] Jelfs K. E. and Cooper A. I. Molecular simulations to understand and to design porous organic molecules. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2013; 17: 19-30.
- [9] Thomas K. M. Adsorption and desorption of hydrogen on metal-organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials. *Dalton. Trans.* 2009: 1487-1505. DOI: 10.1039/b815583f.
- [10] Boer J.H De. *Adsorption Phenomena*. *Adv. Catal.* 1956; 8: 17-161.
- [11] Dabrowski A. Adsorption – from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001; 93: 135-224.
- [12] Srivastava N.C. and Eames, I. W. A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems. *Appl. Therm. Eng.* 1998; 18: 707-714.
- [13] Marsh H. and Rodríguez-Reinoso F. *Activated Carbon*. Elsevier, Ed. 1ª, Chapter 8 - Applicability of Activated Carbon; 2006: 383-447.
- [14] Suzuki M. *Adsorption Engineering*. Elsevier Science Publishers. 1990; 25: 275 p.
- [15] Makowski P., Thomas A., Kuhn P. and Goettmann F. Organic materials for hydrogen storage applications: from physisorption on organic solids to chemisorptions in organic molecules. *Energy Environ. Sci.* 2009; 2: 480-490.
- [16] De Leeuw N. H. and Parker S. C. Effect of chemisorptions and physisorption of water on the surface structure and stability of α -alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999; 82: 3209-3216.
- [17] Lavrich D. J., Wetterer S. M., Bernasek S. L. and Scoles G. Physisorption and

- Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111). *J. Phys. Chem. B.* 1998; 102: 3456-3465.
- [18] Storck S., Bretinger H., Maier W. F. Characterization of Micro and Mesoporous Solids by Physorption Methods and Pore-Size Analysis. *Appl. Catal., A: General.* 1998; 174: 137-146.
- [19] Panella B. and Hirscher M. Hydrogen Physorption in Metal-Organic Porous Crystals. *Adv. Mater.* 2005; 17: 538- 541.
- [20] Hsieh C-T. and Teng H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon.* 2000; 38: 863-869.
- [21] Brunauer S., Emmett P.H. and Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938; 60: 309- 319.
- [22] Avnir D. and Jaroniec M. An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials. *Langmuir.* 1989; 5: 1431-1433.
- [23] Barrett E. P., Joyner L. G. and Halenda P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 1951; 73: 373-380.
- [24] Franke O., Schulz-Ekloff G., Rathousky J., Starek J. and Zukal A. Unusual type of adsorption isotherm describing capillary condensation without hysteresis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993: 724-726.
- [25] Cessa R.M. A., Celi L., Vitorino A.C.T., Novelino J.O. and Barberis E. Área Superficial Específica, Porosidade da Fração Argila e Adsorção de Fósforo em dois Latossolos Vermelhos. *R. Bras. Ci. Solo.* 2009; 33: 1153-1162, 2009.
- [26] Gómez-Serrano V., González-García C.M. and González-Martín M.L. Nitrogen adsorption isotherms on carbonaceous materials. Comparison of BET and Langmuir surface áreas. *Powder Technol.* 2001; 116: 103-108.
- [27] Schwanke R. O. Determinação da Difusividade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas Y por Métodos Cromatográficos. 2003. 95 p. (Dissertação de mestrado em Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 2003.
- [28] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., and Teller E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* 1940; 62: 1723-1732.
- [29] Keller J. U., Dreisbach F., Rave H., Staudt R. and Tomalla M. Measurement of Gas Mixture Adsorption Equilibria of Natural Gas Compounds on Microporous Sorbents. *Adsorption.* 1999; 5: 199-214.
- [30] Horváth G. and Suzuki M. Advanced technical tools for the solution of high capacity adsorption separation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999; 120: 275-300.
- [31] Pons M., Laurent D. and Meunier F. Experimental temperature fronts for adsorptive heat pump applications. *Appl. Therm. Eng.* 1996; 16: 395-404.
- [32] Olorundare O. F., Krause R. W. M., Okonkwo J. O. and Mamba B. B. Potencial Application of Activated Carbon from Maize Tassel for the Removal of Heavy Metals in Water. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C.* 2012; 50-52; 104-110.
- [33] Lillo-Ródenas M. A., Cazorla-Amorós D. and Linares-Solano A. Behaviour of

- Activated Carbons With Different Pore Size Distributions and Surface Oxygen Groups for Benzene and Toluene Adsorption at Low Concentrations. *Carbon*. 2005; 43: 1758-1767.
- [34] Py X., Guillot A. and Cagnon B. Nanomorphology of activated Carbon Porosity: Geometrical Models Confronted to Experimental Facts. *Carbon*. 2004; 42: 1743-1754.
- [35] Alfarrá A., Frackowiak E. and Béguin F. The HSAB Concept as a Means to Interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. *Appl. Surf. Sci.* 2004; 228: 84-92.
- [36] Wiki Notícia: Carvão Ativado, Cultura e Ciência – Ecologia e Meio Ambiente. <Disponível em: <http://pt.wikinoticia.com/cultura%20cient%C3%ADFica/ecologia%20e%20ambiente/85006-carvao-ativado>> Acesso em agosto de 2016.
- [37] Jiang H-L., Liu B., Lan Y-Q., Kuratani K., Akita T., Shioyama H. *et al.* From Metal-Organic Framework to Nanoporous Carbon: Toward a Very High Surface Area and Hydrogen Uptake. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133: 11854- 11857.
- [38] Sun J-K and Xu Q. From metal-organic framework to carbon: toward controlled hierarchial pore structures via a double-template approach. *Chem Commun.* 2014; 50: 13502-13505.
- [39] Silva, da J. Estudo da Eficiência e Aplicabilidade de Carvão Ativado Resultante de Pirólise de Casca de Arroz em Barreiras Reativas na Remoção de Contaminantes em Solos. 2009. 200 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Eng. Civil, UFRGS, Porto Alegre. 2009.
- [40] Guillarduci V. V. S., Mesquita J. P., Martelli P. B. e Gorgulho H. F. Adsorção de fenol sobre Carvão Ativado em Meio Alcalino. *Quim. Nova*. 2006; 29: 1226-1232.
- [41] Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N. and Pattabhi S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* 2003; 87: 129-132.
- [42] Tofighy M. A. and Mohammadi T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *J. Hazard. Mater.* 2011; 185: 140-147.
- [43] Liou T-H. Development of Mesoporous Structure and High Adsorption Capacity of Biomass-Based Activated Carbon by Phosphoric Acid and Zinc Chloride Activation. *Chem. Eng. J.* 2010; 158: 129-142.
- [44] Liu B., Shioyama H., Akita T. and Xu Q. Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* 2008; 130: 5390-539.
- [45] Batten S. R., Neville S. M. and Turner D. R. *Coordination Polymers – design, Analysis and Application*. RSC Publishing, Cambridge, 2009. 422 p.
- [46] Biradha K., Ramanan A. and Vittal J. Coordination Polymers versus Metal-Organic Frameworks. *Cryst. Growth Des.* 2009; 9: 2969-2970.
- [47] Cheetham A. K., Rao C. N. R. and Feller R. K. Structural Diversity and Chemical

- Trands in Inorganic-Organic Frameworks Materials. Chem. Commun. 2006; 46: 4780-4795.
- [48] Rao C. N. R., Cheetham A. K. and Thirumurugan A. Hybrid Inorganic-Organic Materials: A New Family in Condensed Matter Physics. J. Phys.: Condens. Matter. 2008; 20: 1-21.
- [49] Block B. P., Rose S. H., Schaumann C. W., Roth E. S. and Simkin J. Coordination Polymers with Inorganic Backbones Formed by Double-Bridging Tetrahedral Elements. J. Am. Chem. Soc. 1962; 84: 3200-3201.
- [50] Kitagawa S., Kitaura R. and Noro S-I. Functional Porous Coordination Polymers. Angew. Chem. 2004; 43: 2334-2374.
- [51] Decurtins S., Pellaux R., Antorrena G. and Palacio F. Multifunctional coordination compounds: design and properties. Coord. Chem. Rev. 1999; 190-192: 841-854.
- [52] Janiak, C., Vieth, J. K. MOFs, MILs and More: Concepts, Properties and Applications for Porous Coordination Networks (PCNs). New J. Chem. 2010; 34: 2366-2388.
- [53] Hoskins B. F. and Robson R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][CuI ZnII(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4''']$ - tetracyanotetraphenylmethane $BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$. J. Am. Chem. Soc. 1990; 112: 1546-1554.
- [54] Yaghi O. M., Li G. and Li H. Selective Binding and Removal of Guest in a Microporous Metal-organic Framework. Nature. 1995; 378: 703-706.
- [55] Kondo M., Yoshitomi T., Matsuzaka H. and Kitagawa S. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $\{[M_2(4,4'$ -bpy) $_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O\}_n$ (M = Co, Ni, Zn). Angew. Chem. Int. Ed. 1997; 36: 1725-1727.
- [56] Pan L., Adams K. M., Hernandez H. E., Wang X., Zheng C., Hattori Y. *et al.* Porous Lanthanide-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization and Unprecedented Gas Adsorption Properties. J. Chem. Soc. 2003; 125: 3062-3067.
- [57] Reineke T. M., Eddaoudi M., Fehr M., Kelley D. and Yaghi O. M. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites. J. Am. Chem. Soc. 1999; 121: 1651-1657.
- [58] Gale P. A., Sessler J. L. and Steed J. W. Supramolecular Chemistry – Introducing the latest web themed issue. Chem. Commun. 2011; 47: 5931-5932.
- [59] Zukerman-Schpector J., Otero-de-la-Roza A., Luaña V. and Tiekink E.R.T.

Supramolecular architectures based on As (lone pair)... π (aryl) interactions. *Chem. Commun.* 2011; 47: 7608-7610.

- [60] Long L-S. *pH effect on the assembly of metal-organic architectures*. *Cryst. Eng. Comm.* 2010; 12: 1354-1365.
- [61] Hoskins B. F. and Robson R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like Segments. *J. Am. Chem. Soc.* 1989; 111: 5962-5964.
- [62] Yaghi O. M. and Li G. Mutually Interpenetrating Sheets and Channels in the Extended Structure of [Cu(4,4'-Bpy)Cl]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995; 34: 207-209.
- [63] Yaghi O. M., Richardson D. A., Li G., Davis C. E. and Groy T. L. Open-Frameworks Solids with Diamond-like Structures Prepared from Clusters and Metal-Organic Building Blocks. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995; 371: 15-19.
- [64] Davis M. E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature.* 2002; 417: 813-821.
- [65] Cheetham A. K., Férey G. and Loiseau T. Open-Frameworks Inorganic Materials. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 1999; 38: 3268-3292.
- [66] Férey G. The new microporous compounds and their design Les nouveaux composés microporeux et leur élaboration. *C.R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* 1998; 1: 1-13.
- [67] Yaghi O. M., O'Keeffe M., Ockwig N. W., Chae H. K., Eddaoudi M. and Kim J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature.* 2003; 423: 705-714.
- [68] Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M. and Yaghi O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Frameworks. *Nature.* 1999; 402: 276-279.
- [69] Chui S. S-Y., Lo S. M-F., Charmant J. P. H., Orpen A. G. and Williams I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Materials [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science.* 1999; 283: 1148-1150.
- [70] Millange F., Serre C. and Férey F. Synthesis, Structure Determination and Properties of MIL-53as and MIL-53ht: The first Cr^{III} Hybrid Inorganic-Organic Microporous Solids: Cr^{III}(OH){O₂C-C₆H₄-CO₂}{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x. *Chem. Commun.* 2002: 822-823.
- [71] Fred F. S. Ligantes não Convencionais como Precursores de Novas Redes de Coordenação. 131 f, Tese (Doutorado), UFPE, Recife, 2013.
- [72] Bußkamp H., Deacon G. B., Hilder M., Junk P. C., Kynast U. H., Lee W. W. *et al.* Structural Variations in Rare Earth Benzoate Complexes Part I. Lanthanum. *Cryst. Eng. Comm.* 2007; 9: 394-441.
- [73] Kitagawa S., Kitaura R. and Noro S-I. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004; 43: 2334-2375.
- [74] Horike S., Shimomura S. and Kitagawa S. Soft Porous Crystals. *Nature Chem.* 2009; 1: 695-704.
- [75] Khan N. A., Hasan Z. and Jhung S. H. Adsorptive removal of Hazardous

- Materials Using Metal-Organic Frameworks (MOFs): A Review. *J. Hazard. Mater.* 2013; 244-245: 444-456.
- [76] Kondo M., Okubo T., Asami A., Noro S., Yoshitomi T., Kitagawa S. *et al.* Rational Synthesis of Stable Channel-Like Cavities with Methane Gas Adsorption Properties: $[\{Cu_2(pzdc)_2(L)_n\}_n]$ (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; L = a Pillar Ligand). *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999; 38: 140-143.
- [77] Liu J., Thallapally P. K., McGrail B. P., Brown D. R. and Liu J. Progress in Adsorption-based CO₂ Capture by Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 2012; 41: 2308-2322.
- [78] Zhao D., Yuan D. and Zhou H-C. The Current Status of Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Energy Environ. Sci.* 2008; 1: 222-235.
- [79] Férey G., Serre C., Devic T., Maurin G., Jobic H., Llewellyn P. L. *et al.* Why Hybrid Porous Solids Capture Greenhouse Gases. *Chem. Soc. Rev.* 2012; 40: 550-562.
- [80] Song Y-F. and Cronin L. Postsynthetic Covalent Modification of Metal-Organic Framework (MOF) Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008; 47: 4635-4637.
- [81] Wang Z. and Cohen S. M., Tandem Modification of Metal-Organic Frameworks by a Postsynthetic Approach. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 2008; 47: 4699-4702.
- [82] <http://www.sciencedirect.com/>. Acessado em 01/2017
- [83] *Pure Appl. Chem.*, Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers – IUPAC Recommendations N° 8. 2013; 85: 1715-1724.
- [84] Kitagawa, S. and Noro S. 7.5 - Coordination Polymers: Infinite Systems. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from *Comprehensive Coordination Chemistry II*. 2003; 7: 231-261.
- [85] Venkataraman D., Lee S., Moore J. S., Zhang P., Hirsch K. A., Gardner G. B. *et al.* Coordination Networks Based on Multitopic Ligands and Silver(I) Salts: A Study of Network Connectivity and Topology as a Function of Counterion. *Chem. Mat.* 1996; 8: 2030-2040.
- [86] Chen J-X., Tang X-Y., Chen Y., Zhang W-H., Li L-L., Yuan R-X. *et al.* Formation of Four Different $[MoOS_3Cu_3]$ -Based Coordination Polymers from the Same Components via Four Synthetic Routes. *Cryst. Growth Des.* 2009; 9: 1461-1469.
- [87] Abrahams B. F., Hardie M. J., Hoskins B. F., Robson R. and Sutherland E. E. Infinite square-grid $[Cd(CN)_2]_n$ sheets linked together by either pyrazine bridges or polymerisable 1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne bridges arranged in an unusual criss-cross fashion. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994: 1049-1050.
- [88] Masoomi M. Y. and Morsali A. Applications of Metal-Organic Coordination Polymers as Precursors for Preparation of Nano-Materials. *Coord. Chem. Rev.* 2012; 256: 2921-2943.
- [89] Batten S. R., Champness N. R., Chen X-M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Öhrström L. *et al.* Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. *Cryst. Eng. Comm.* 2012; 14: 3001-3004.
- [90] Kitagawa, S., Munakata, M., Tanimura, T.. Synthesis of the Novel Infinite-Sheet

- and Chain Copper (I) Complex Polymers $\{[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_{3/2}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6) \cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\}_n$ and $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2)_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ and their x-ray Crystal Structures. *Inorg. Chem.* 1992; 31: 1714-1717.
- [91] Gascon J., Aguado S., Kapteijn F. Manufacture of Dense Coatings of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1) on α - Alumina Microporous Mesoporous Mater. 2008; 113: 132-138.
- [92] Ferreira R. B. Síntese, Caracterização e Funcionalização Superficial de redes Metalorgânicas Análogas ao MIL-101. 180 f, Dissertação (em Química Inorgânica), UNICAMP, São Paulo, 2013.
- [93] Tan C., Yang S., Champness N., Lin X., Blake A. and Lewis W. High Capacity Gas Storage by a 4,8-connected Metal-Organic Polyhedral Framework. *Chem. Commun.* 2011; 47: 4487-4489.
- [94] Harris R. K., Kowalewski J. and de Menezes S. C. Physical Chemistry Division. Commission on Molecular Structure and Spectroscopy. Parameters and Symbols for Use in Nuclear Magnetic Resonance (IUPAC Recommendations 1997), *Pure Appl. Chem.* Nº 12. 1997; 69: 2489-2495
- [95] Pedersen C. J., The Discovery of Crown Ethers. Nobel Prize Lecture, 1987.
- [96] McCleverty J. A. and Meyer T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*, Ed. Elsevier, 2^a ed. 2003; 1.
- [97] Walkowiak W., Ulewicz M. and Kozłowski C. A. Application of Macrocyclic Compounds for Metal Ions Separation and Removal – A Review. *Ars Separatoria Acta*, 2002; 1: 87-98.
- [98] Klöck C., Dsouza R. N. and Nau W. M. Cucurbituril-Mediated Supramolecular Acid Catalysis. *Organic Letters*, 2009; 11: 2595-2598.
- [99] Vila-Nova S. P., Pereira G. A. L., Albuquerque R. Q., Mathis G., Bazin H., Autiero H. *et al.* Study of the Luminescence of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) Cryptates Containing $\text{Py}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ as Ligands. *J. Lumin.* 2004; 109: 173-179.
- [100] Hardie M. J. Hydrogen Bonded Network Structure Constructed from Molecular Hosts. *Struct. Bond.* 2004; 111: 139-174.
- [101] Gutsche C. D. Calixarenes. *Acc. Chem. Res.* 1983; 16: 161-170.
- [102] Desch R. J., Daniel B., Frierson A., Miyahara L., Turner B. T., Kim J. *et al.* Physisorption of Three Calix[4]arenes on Alkyl-Functionalized Mesoporous Silica for Biomimetic Ligand Development. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013; 52: 16755-16765.
- [103] Gutsche C. D. and Alam I. Calixarenes. 23. The complexation and catalytic properties of water soluble calixarenes. *Tetrahedron.* 1988; 44: 4689-4694.
- [104] De Rosa M., Soriente A., Concilio G., Talotta C., Gaeta C. and Neri P. Nucleophilic Functionalization of the Calix[6]arene Para-and Meta-Position via *p*-Bromodienone Route. *J. Org. Chem.* 2015; 80: 7295-7300.
- [105] Andreetti G. D., Ungaro R. and Pochini A. Crystal and molecular structure of cyclo{quater[(5-*t*-butyl-2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene]}toluene (1:1)

- clathrate J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979: 1005-1007.
- [106] Shinkai S., Shirahama Y., Tsubaki T. and Manabe O. Calixarene-catalyzed basic hydrolysis of p-nitrophenyl dodecanoate: a possible change in the mechanism from deshielding to host-guest. J. Am. Chem. Soc. 1989; 111: 5477-5478.
- [107] Jr. Pliego J. R. and Riveros J. M. New insights on reaction pathway selectivity promoted by crown ether phase-transfer catalysis: Model *ab initio* calculations of nucleophilic fluorination. J. Mol. Catal. A: Chem. 2012; 364: 489-494.
- [108] Da Silva Júnior L. Modelagem e Síntese de Éteres-Coroa Contendo o Grupo Sulfoxido e seus Complexos com íons Lantanídeos. 2006. 75p (Mestrado em Química), Dept Química Fundamental, UFPE, Recife-PE. 2006.
- [109] Pedersen J. C. The Discovery of Crown Ethers. Nobel Prize Lecture, 1987: 495-511.
- [110] Abulrob A., Tauskela J. S., Mealing G., Brunette E., Faid K. and Stanimirovic D. Protection by cholesterol-extracting cyclodextrins: a role for N-methyl-D-aspartate receptor redistribution. J. Neurochem. 2005; 92(6): 1477-1486.
- [111] Disponível em:
http://www.portaldosfarmacos.ccs.ufri.br/resenhas_ciclodextrinas.html, acesso em 10 de Fev de 2016.
- [112] Danil De Namor A. F., Cleverley R. M. and Zapata-Ormachea M. L. Thermodynamics of Calixarene Chemistry. Chem Rev. 1998; 98: 2495-2526.
- [113] Behrend R., Meyer E. and Rusche F. Uber Condensationsprodukte aus Glycoluril und Formaldehyd. Liebigs Ann. Chem. 1905; 339: 1-37.
- [114] Freeman W. A., Mock W. L. and Shih N-Y. Cucurbituril. J. Am. Chem. Soc. 1981; 103: 7367-7368.
- [115] Demets G. J-F. Cucurbiturilas. Quím. Nova. 2007; 30: 1313-1322.
- [116] Lagona J., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S. and Isaacs L. The Curcubit[n]uril Family. Angew. Chem. Int. Ed. 2005; 44: 4844-4870.
- [117] Day A., Arnold A. P., Blanch R. and Snushall B. Controlling Factors in the Synthesis of Cucurbituril and Its Homologues. J. Org. Chem. 2001; 66: 8094-8100.
- [118] Kim J., Jung I-S., Kim S-Y., Lee E., Kang J-K., Sakamoto S. *et al.* New Cucurbituril Homologues: Syntheses, Isolation, Characterization, and X-Ray Crystal Structures of Cucurbit[n]uril (n= 5,7 and 8). J. Amer. Chem. Soc. 2000; 122: 540-541.
- [119] Diedderich F., Stang P. J. and Tykwinski R. R. Modern Supramolecular Chemistry: Strategies for Macrocyclic Synthesis. Germany, Wiley-Vch, 2008, 418 p.
- [120] Isaacs L. Cucurbit[n]urils: From Mechanism to Structure and Function. Chem. Commun. 2009: 619-629.
- [121] Bardelang D., Udachin K. A., Leek D. M., Margeson J. C., Chan G., Ratcliffe C. I. *et al.* Cucurbit[n]urils (n=5-8): A Comprehensive Solid State Study. Cryst.

- Growth Des. 2011; 11: 5598-5614.
- [122] Hardie M. j., Hydrogen Bonded Network Structure Constructed from Molecular Hosts. *Struct. Bond.* 2004;111: 139-174.
- [123] Masson E., Ling X., Joseph R., Keyeremeh-Mensah L. and Lu X., Curcubituril Chemistry: A tale of Supramolecular Success. *RSC Adv.* 2012: 2: 1213-1247.
- [124] Gerasko O. A., Samsonenko D. G. and Fedin V. P. Supramolecular Chemistry of Cucurbiturils *Russ. Chem. Rev.* 2002; 71: 741-760.
- [125] Isaacs L. The Mechanism of Curcubituril Formation. *Isr. J. Chem.* 2011; 51: 578-591.
- [126] Lee J. W., Samal S., Selvapalam N., Kim H-J. and Kim K. Curcubituril Homologues and Derivatives: New Opportunities in Supramolecular Chemistry. *Acc. Chem. Res.* 2003; 36: 621-630.
- [127] Parvari G., Reany O. and Keinan E. Applicablr Properties of Curcubiturils. *Isr. J. Chem.* 2011; 51: 646-663.
- [128] Zhao C-X. and Zhang W-D. Preparation of Waterborne Polyurethane Nanocomposites: Polymerization from Functionalized Hydroxyapatite. *Eur. Polym. J.* 2008; 44: 1988-1995.
- [129] Pachfule P., Balan B. K., Kurungot S. and Banerjee R. One-dimensional Confinement of a Nanosized Metal Organic Framework in Carbon Nanofibers for Improved Gas Adsorption. *Chem. Commun.* 2012; 48: 2009-2011.
- [130] Hull J. J. Performance evaluation for document analysis. *Int. J. Imag. Syst. Technol.* 1996; 7: 357-362.
- [131] Esteves A. C. C., Barros-Timmons A. and Trindade T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Quím. Nova.* Nº 5. 2004; 27: 798-806.
- [132] Cazotti J.C. Síntese e caracterização de látices híbridos de poli(acetato de vinila)/montmorilonita – PVAc/MMT para aplicação como adesivos. 2011. 172 p. (Mestrado em Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.
- [133] Work W. J., Horie K., Hess M. and Stepto R. F. T. Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). *Pure Appl. Chem*, Nº 11. 2004; 76: 1985-2007.
- [134] Dagoni R. Putting the 'Nano' Into Composites – From Nanoparticles to Nanotubes, Ultrasmall Building Blocks Lead to new and Improved Properties, better Performance. *Chem. Eng. News.* 1999; 77: 25-37.
- [135] Philipse A. P. and Vrij A. Preparation and Properties of Nonaqueous Model Dispersions of Chemically Modified, Charged sílica Spheres. *J. Colloid Interface Sci.* 1989; 128: 121-136.
- [136] Nassar E. J., Messaddeq Y. and Ribeiro S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. *Quím. Nova*, Nº. 1. 2002; 25: 27-31.
- [137] Jeon I-Y. and Baek J-B. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic

- Nanoparticles. *Mater.* 2010; 3: 3654-3674.
- [138] Skaff H. and Emrick T. Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization from Unprotected Cadmium Selenide Nanoparticles. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2004; 116: 5497-5500.
- [139] Peng Q., Lai D. M. Y., Kang E. T. and Neoh K. G. Preparation of polymer-Silicon (1000 Hybrids Via Interface-Initiated Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Polymerization. *Macromolecules.* 2006; 39: 5577-5582,.
- [140] Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y. and Kumar R. Surface Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic-Inorganic Nanocomposites - A review. *Prog. Polym. Sci.* 2013; 38: 1232-1261, 2013.
- [141] Rallapalli P. B. S., Raj M. C., Patil D. V., Prasanth K. P., Somani R. S., Bajaj H.C. Activated Carbon @MIL-101 (Cr): a Potencial Metal-Organic Framework Composite Material for Hydrogen Storage. *Int. J. Energy Res.* 2013; 37: 746-753.
- [142] Zhu Qi-L and Xu Q. Metal-organic framework composites. *Chem. Soc. Rev.* 2014; 43: 5468-5512.
- [143] Nowicki W. Structure and Entropy of a Long Polymer Chain in the Presence of Nanoparticles. *Macromolecules.* 2002; 35: 1424-1436.
- [144] Ginzburg V. V., Qiu F. and Balazs A. C. Three-dimensional Simulations of Diblock Copolymer/Particle Composites. *Polym.* 2002; 43: 461-466.
- [145] de Oliveira C. A. F., da Silva F. F, Jimenez G. C, da Silva Neto J. F; de Souza D.M.B., de Souza I. A, *et al.* MOF@activated carbon: a new material for adsorption of aldicarb in biological systems. *Chem. Commun.* 2013; 49: 6486-6488.
- [146] Férey G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. *Chem. Soc. Rev.* 2008; 37: 191-214.
- [147] Rowsell J. L. C., Millward A. R., Park K. S. and Yaghi O. M. Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2004; 126: 5666-5667.
- [148] Uemura T., Yanai N. and Kitagawa S. Polymerization Reaction in Porous Coordination Polymers. *Chem. Soc. Rev.* 2009; 38: 1228-1236.
- [149] Khoshaman A. H. and Bahreyni B. Application of Metal Organic Framework Crystals for Sensing of Volatile Organic Gases. *Sens. Actuators, B: Chem.* 2012; 162: 114-119.
- [150] Stock N. High-Throughput Investigations Employing Solvothermal Syntheses. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010; 129: 287-295.
- [151] Rao C. N. R., Cheetham A. K. and Thirumurugan A. Hybrid Inorganic-Organic materials: A New Family in Condensed Matter Physics. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008; 20: 1-21.
- [152] Clegg W. Current developments in small-molecule X-ray crystallography. *Comments Inorg. Chem.* 2006; 26: 165-182.

- [153] Tabatabaee M., Sharif M. A., Vakili F. and Saheli S. Hydrothermal Synthesis and Structural Studies of a New Coordination Polymer of Lanthanum (III) with Benzene-1,2,4,5-Tetracarboxylic Acid and 4,4'-Bipyridine. *J. Rare Earths*. 2009; 27:, p. 356-361.
- [154] Demazeau G. Solvothermal Reactions: An Original Route for the Synthesis of Novel Materials. *J. Mater. Sci.* 2008; 43: 2104-2114.
- [155] Zubieta J. Solid State Methods, Hydrothermal. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. 2003; 1: 697-709.
- [156] Ni L-Bu, Zhang R-H., Liu Q-X., Xia W-S., Wang H. and Zhou Z-H. pH and Mol-Ratio Dependent Formation of Zinc(II) Coordination Polymers with Iminodiacetic Acid: Synthesis, Spectroscopic, Crystal Structure and Thermal Studies. *J. Solid State Chem.* 2009; 182: 2698-2706.
- [157] Desmaerets C., Azcarate I., Gontard G. and Amouri H. A Rigid Angular Bidentate Ligand for the Design of a New Class of Coordination Polymers Based on Silver(II) Salts – Influence of the Anion on Coordination Assemblies. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011; 29: 4558-4563.
- [158] Vilela S. M. F. Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação com Lantanídeos. 2009. 180 f, (Dissertação de Mestrado em Análises Laboratoriais), Universidade de Trás-OS- Montes e Alto Douro, Vila Real - Portugal, 2009.
- [159] Flügel E. A., Ranft A., Haase F. And Lotsch B. V. Synthetic routes toward MOF nanomorphologies. *J. Mater. Chem.* 2012; 22: 10119-10113.
- [160] Azad F. N., Ghaedi M., Dashtian K., Hajati S. and Pezeshkpour V. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of activated carbon–HKUST-1-MOF hybrid for efficient simultaneous ultrasound-assisted removal of ternary organic dyes and antibacterial investigation: Taguchi optimization. *Ultrason. Sonochem.* 2016; 31: 383-393.
- [161] Takashima Y., Martínez V. M., Furukawa S., Kondo M., Shimomura S., Uehara H. *et al.* Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework. *Nat. Commun.* 2011; 2: 1-8.
- [162] Farha O. K., Yazaydin A. O., Eryazici I., Malliakas C. D., Hauser B. G., Kanatzidis M. G. *et al.* De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nat. Chem.* 2010; 2: 944-948.
- [163] Ryan P., Farha O. K., Broadbelt L. J. and Snurr R. Q. Computational screening of metal-organic frameworks for xenon/krypton separation. *AIChE J.* 2011; 57: 1759-1766.
- [164] Lauren E. K., Leong K., Farha O. K., Allendorf M., Van Duyne R. P. and Hupp J. T. Metal Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev.* 2012; 112: 1105-1125.
- [165] Esteves C. I.C., Raposo M. M. M. and Costa S. P.G. New 2,4,5-triarylimidazoles based on a phenylalanine core: synthesis, photophysical characterization and evaluation as fluorimetric chemosensors for ion

recognition. *Dyes and Pigments*. 2016; 134: 258-268.

- [166] Gu Z-Y., Wang G. and Yan X-P. MOF-5 Metal–Organic Framework as Sorbent for In-Field Sampling and Preconcentration in Combination with Thermal Desorption GC/MS for Determination of Atmospheric Formaldehyde. *Anal. Chem.* 2010; 82: 1365-1370.
- [167] Lin X., Blake A. J., Wilson C., Sun X. Z., Champness N. R., George M. W. *et al.* A Porous Framework Polymer Based on a Zinc(II) 4,4'-Bipyridine-2,6,2',6'-tetracarboxylate: Synthesis, Structure, and “Zeolite-Like” Behaviors. *J. AM. Chem. Soc.* 2006; 128: 10745-10753.
- [168] Dinolfo P. H., Williams M. E., Stern C. L. and Hupp J. T. Rhenium-Based Molecular Rectangles as Frameworks for Ligand-Centered Mixed Valency and Optical Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* 2004; 126: 12989-13001.
- [169] Alaerts L., Maes M., Jacobs P. A., Denayer J. F. M. and De Vos D. E. Activation of the metal-organic framework MIL-47 for selective adsorption of xylenes and other difunctionalized aromatics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008; 10: 2979-2985.
- [170] Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.* 2015; 295: 1-45.
- [171] Allendorf M. D., Bauer C. A., Bhakta R. K. and Houk R. J. T. Luminescent metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 2009; 38: 1330-1352.
- [172] Rocha J., Carlos L. D., Paz F. A. A. and Ananias D. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 2011; 40: 926-940.
- [173] Smith P. A., Koch D., Hook G. L., Lepage R.P.E.C.RJ. and Eckenrode H.D.M.W.G.B.B.A. Detection of gas-phase chemical warfare agents using field-portable gas chromatography–mass spectrometry systems: instrument and sampling strategy considerations. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2004; 23: 296- 306.
- [174] Gu Z-Y., Wang G. and Yan X-P. MOF-5 Metal–Organic Framework as Sorbent for In-Field Sampling and Preconcentration in Combination with Thermal Desorption GC/MS for Determination of Atmospheric Formaldehyde. *Anal. Chem.* 2010; 82: 1365-1370.
- [175] Skoulidas A. I. and Sholl D. S. Self-Diffusion and Transport Diffusion of Light Gases in Metal-Organic Framework Materials Assessed Using Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B.* 2005; 109: 15760-15768.
- [176] Wehring M., Gascon J., Dubbeldam D., Kapteijn F., Snurr R. Q., Stallmach F. Self-Diffusion Studies in CuBTC by PFG NMR and MD Simulations. *J. Phys. Chem. C.* 2010; 114:, 10527-10534.
- [177] Haldoupis E., Nair S. and Sholl D. S. Efficient Calculation of Diffusion Limitations in Metal Organic Framework Materials: A Tool for Identifying Materials for Kinetic Separations. *J. Am. Chem. Soc.* 2010; 132: 7528-7539.

- [178] Qiu L-G., Li Z-Q., Wu Y., Wang W., Xu T. and Jiang X. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal–organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. *Chem. Commun.* 2008: 3642-3644.
- [179] Zou X., Zhu G., Hewitt I. J., Sun F. and Qiu S. Synthesis of a metal–organic framework film by direct conversion technique for VOCs sensing. *Dalton Trans.* 2009: 3009-3013.
- [180] Kreno L. E., Leong K., Farha O. K., Allendorf M., Duyne R. P. V. and Hupp J. T. Metal-Organic Framework Material as Chemical Sensors. *Chem. Rev.* 2012; 112: 1105-1125.
- [181] Lu W-G., Su C-Y., Lu T-B., Jiang L. and Chen J-M. Two Stable 3D Metal-Organic Frameworks Constructed by Nanoscale Cages Via Sharing the Single-Layer Walls. *J. Am. Chem. Soc.* 2006; 128: 34-35.
- [182] Zang S., Su Y., Li Y., Ni Z. and Meng Q. Assemblies of a New Flexible Multicarboxylate Ligand and d10 Metal Centers Toward the Construction of Homochiral Helical Coordination Polymers: Structures, Luminescence, and NLO-Active properties. *Inorg. Chem.* 2006; 45: 174-180.
- [183] Cao R., Shi Q., Sun D., Hong M., Bi W. and Zhao Y. Syntheses and Characterizations of Copper(II) Polymeric Complexes Constructed from 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid. *Inorg. Chem.* 2002; 41: 6161-6168.
- [184] Grant A. B., Marc A. K. and Robin D. R. Green Chemistry and Lanthanide-Based Crystal Engineering. *J. Alloys Compd.* 2002; 344: 123-129.
- [185] Young D.M., Geiser U., Schultz A.J. and Wang H.H. Hydrothermal Synthesis of a Dense Metal-Organic Layered Framework that Contains Cu(I)-Olefinic Bonds, $CN(2)(O_2CCH=CHCO_2)$. *J. Am. Chem. Soc.* 1998; 120: 1331-1332.
- [186] Paz F.A.A. and Klinowski J. Synthesis and Characterization of a Novel Cadmium-Organic Framework with Trimesic Acid and 1,2-Bis(4-Pyridyl)Ethane. *Inorg. Chem.* 2004; 43: 3948-3954.
- [187] Li J.-R., Bu X.-H. and Zhang R.-H. Novel Cd(II) Coordination Polymers with Flexible Disulfoxide Ligands: Effects of Ligands Spacers, Terminal Groups and Anions on the Complex Framework Formations. *Dalton Trans.* 2004; 5: 813-819.
- [188] Zou R.-Q., Li J.-R., Xie Y.-B., Zhang R.-H. and Bu X.-H. Tuning the Framework Formation of Silver(I) Complexes with Flexible Bis(Benzothiazol-2-Ylsulfanyl) Alkanes by Varying the Ligand Spacers and Counteranions. *Cryst. Growth Des.* 2003; 4: 79-84.
- [189] Forster P.M., Burbank A.R., Livage C., Ferey G. and Cheetham A.K. The Role of Temperature in the Synthesis of Hybrid Inorganic-Organic Materials: The Example of Cobalt Succinates Electronic Supplementary Information (E SI) Available: Crystallographic Description of $Co(H_2O)_2(C_4H_4O_4)$, Additional Figures, Single Crystal X-Ray Refinement Experimental Details and Tables. *Chem. Commun.* 2004; 4: 368-369.
- [190] Martins T. S. and Isolani P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Quim. Nova.* 2005; 28: 111-117.

- [191] Judd B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.*, 1962; 127: 750-761.
- [192] Quirino W. G. *Produção e Caracterização de Dispositivos Orgânicos Eletroluminescentes (OLEDs) Baseados em Complexos β -Dicetonas de Terras-Raras*. 2007. 260 f. (Tese de doutoramento em Física). Pontifícia Universidade Católica – PUC, Rio de Janeiro, 2007.
- [193] Whan R. E. and Crosby G. A. Luminescence Studies of Rare Earth Complexes: Benzoylacetate and Dibenzoylmethide Chelates. *J. Mol. Spectrosc.* 1962; 8: 315-327.
- [194] Liu M-L., Ren P., Shi W., Cui J. Z., Cheng P. and Gao H-L. Synthesis, Structures and Magnetic Properties of 1D to 3D Coordinated Polymers Based on Series of Flexible Sulfides Ligands. *Inorg. Chim. Acta.* 2011; 378: 56-65.
- [195] Dong Y-B., Jiang Y-Y., Li J., Ma J-P., Liu F-L., Tang B., *et al.* Temperature-Dependent Synthesis of Metal-Organic Frameworks Based on a Flexible Tetradentate Ligand with Bidirectional Coordination Donors. *J. Am. Chem. Soc.* 2007; 129: 4520-4521.
- [196] Zhang M-Y., Shan W-J. and Han Z-B. Syntheses and Magnetic Properties of Three Mn (II) Coordination Polymers Based on a Tripoidal Flexible Ligand. *Cryst. Eng. Commun.* 2012; 14: 1568-1574.
- [197] Li X., Guo X., Weng X. and Lin S. Two Novel 2D cadmium (II) MOFs Based on Flexible Bis(imidaxolyl) and zwitterionic Dicarboxylate Ligands. *Cryst. Eng. Commun.* 2012; 14: 1412-1418.
- [198] Bernini M. C., Brusau E. V., Narda G. E., Echeverria G. E., Pozzi C. G., Punte G. *et al.* Effect of Hydrothermal and Non-Hydrothermal Synthesis on the Formation of Holmium (III) Succinate Hydrate Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007; 684-693.
- [199] Oliveira C. A. F., Silva F. F., Malta V. R. S., Dutra J. D. L., Costa Jr N. B. C., Freire R. O. *et al.* Effect of temperature on Formation of Two New Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization and Theoretical Studies of Tm(III)-Succinate. *J. Solid State Chem.* 2013; 197: 7-13.
- [200] Cui G.-H., Li J-R., Zhang R-H. and Bu X-H. Hydrothermal synthesis, crystal structures and luminescent properties of two new Ln(III)-succinate (Ln=Eu, Tb) complexes exhibiting three dimensional networks. *J. Mol. Struct.* 2005; 740: 187-191.
- [201] Zhou Y.-F., Jiang F-L., Yuan D-Q., Wu B-L. and Hong M-C. Blue-greenish photoluminescent Gd(III) complexes with flexible succinate ligand. *J. Mol. Struct.* 2005; 743: 21-27.
- [202] Zhang H-T., Song Y., Li Y-X., Zuo J-L., Gao,S. and You X-Z. Three-Dimensional Lanthanoid-Containing Coordination Frameworks: Structure, Magnetic and Fluorescent Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005; 4: 766-772.
- [203] Mamede N. and Prado L. A. S. A. *Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico: Preparação e Algumas Aplicações*. *Quim. Nova.* 2005; 28: 281-288.
- [204] Oliveira C. A. F. *De Compostos de Coordenação a Metal-organic Frameworks:*

- Síntese, Caracterização e Propriedades Fotofísicas de Novos Materiais. 2013. 238 f. (Tese de doutorado em Química Inorgânica), UFPE, Recife, 2013.
- [205] Zoppi R. A., Castro C. R., Yoshida I. V. P. and Nunes S. P. Hybrids of SiO₂ and Poly(Amide 6-b-Ethylene Oxide). *Polym.* 1997; 38: 5705-5712.
- [206] Marangon A. A. S. Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada. 2008. 78 f, (Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), UFPR, Curitiba, 2008.
- [207] Cao W., Sun H-L. and Li Z. Hydrogen Bonds Dependent Assembly of Two Novel 1D Complexes Constructed by Bis(4-pyridinecarboxamide)alkanes-N,N'-dioxide. *Inorg. Chem. Commun.* 2012; 19: 19-22.
- [208] Furukawa H., Cordova K. E., O'Keeffe M. and Yaghi O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science.* 2013; 341: 974-986.
- [209] Hiratsuka R. S., Santilli C. V. and Pulcinelli S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. *Quim. Nova.* 1995; 18: 171-180.
- [210] Campos J. D. R. and Buffon R. Entrapment of Rhodium Complexes in Inorganic or Hybrid Matrices Via the Sol-Gel Method. *New J. Chem.* 2003; 27: 446-451.
- [211] Sanchez C., Lebeau B., Ribot F. and In M. Molecular Design of Sol-Gel Derived Hybrid organic-Inorganic Nanocomposites. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000; 19: 31-38.
- [212] Zoppi R. A., Contant S., Duek E. A. R., Marques F. R., Wada M. L. F. and Nunes S. P. Porous Poly(l-lactide) Films Obtained by Immersion Precipitation Process: Morphology, Phase Separation and Culture of VERO Cells. *Polym.* 1999; 40: 3275-3289.
- [213] Epifani M., Leo G., Lomascolo M., Vasanelli L. and Manna L. Sol-Gel Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Monoliths Doped with Colloidal CdSe/ZnS Core-Shell Nanocrystals. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003; 26: 441-446.
- [214] Mackenzie J. D. and Bescher E. P. Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-Gel Process. *Acc. Chem. Res.* 2007; 40: 810-818.
- [215] Cheng Y. F., Walter T. H., Lu Z. L., Iraneta P., Alden B. A., Gendreau C., *et al.* Hybrid Organic-Inorganic Particle Technology: Breaking Through Traditional barriers of HPLC Separations. *LC GC North America.* 2000; 18: 1162-1169.
- [216] Collinson M. M. Analytical Applications of Organically Modified Silicates. *Mikrochim. Acta.* 1998; 129: 149-165.
- [217] Tang Y-b., Liu Q. and Chen F-Y. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. *Chem. Eng. J.* 2012; 1: 19-24.
- [218] Zhou Y.-F., Jiang F.-L., Yuan D.-Q., Wu B.-L. and Hong M.-C. Blue-greenish photoluminescent Gd(III) complexes with flexible succinate ligand. *J. Mol. Struct.* 2005; 743: 21-27.
- [219] Bernini M.C., Brusau E.V., Narda G.E., Echeverria G.E., Pozzi C.G., Punte G.

- et al.* The Effect of Hydrothermal and Non-Hydrothermal Synthesis on the Formation of Holmium(III) Succinate Hydrate Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007; 684-693.
- [220] Armelao L., Quici S., Barigelletti F., Accorsi G., Bottaro G., Cavazzini M. *et al.* Design of Luminescent Lanthanide Complexes: From Molecules to Highly Efficient Photo-Emitting Materials. *Coord. Chem. Rev.* 2010; 254: 487-505.
- [221] Klink S.I., Grave L., Reinhoudt D.N., van Veggel F.C.J.M., Werts M.H.V., Geurts F.A.J. *et al.* A Systematic Study of the Photophysical Processes in Polydentate Triphenylene-Functionalized Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , and Er^{3+} Complexes. *J. Phys. Chem. A.* 2000; 104: 5457-5468.
- [222] Eliseeva S. V and Bünzli .-C. Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New J. Chem.* 2011; 35: 1165-1176.
- [223] Manna S.C., Zangrando E., Bencini A., Benelli C. and Chaudhuri N. R. Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{Succinate})_3(\text{H}_2\text{O})_2]0.5\text{H}_2\text{O}$ [Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, and Dy] Polymeric Networks: Unusual Ferromagnetic Coupling in Gd Derivative. *Inorg. Chem.* 2006; 45: 9114-9122.
- [224] D'Vries R. F., Camps I. and Ellena J. Exploring the System Lanthanide/Succinate in the Formation of Porous Metal–Organic Frameworks: Experimental and Theoretical Study. *Cryst. Growth Des.* 2015; 15: 3015–3023.
- [225] Constable E. C. and Housecroft C. E. Coordination Chemistry: the Scientific Legacy of Alfred Werner. *Chem. Soc. Rev.* 2013; 42: 1429-1439.
- [226] Yang L., Zhang S., Qu X., Yang Q., Liu X., Wei Q. *et al.* Synthesis, crystal structure and photoluminescence property of Eu/Tb MOFs with mixed polycarboxylate ligands. *J. Solid State Chem.* 2015; 231: 223-229.
- [227] Min Z., Singh-Wilmot M. A., Cahill C. L., Andrews M. and Taylor R. Isorecticular Lanthanide Metal–Organic Frameworks: Syntheses, Structures and Photoluminescence of a Family of 3D Phenylcarboxylates. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012; 2012: 4419-4426.
- [228] Lee J.Y., Farha O.K., Robert J., Scheidt K.A., Nguyen S.B.T. and Hupp J.T. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2009; 38: 1450-1459.
- [229] Ahmed I. and Jung S. H. Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions. *Chem. Eng. J.* 2017; 310: 197-215.
- [230] Kayal S., Sun B. and Chakraborty A. Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks). *Energy.* 2015; 91: 772-781.
- [231] Decadt R., Hecke K.V., Depla D., Leus K., Weinberger D., Driessche I. V. *et al.* Synthesis, Crystal Structures, and Luminescence Properties of Carboxylate Based Rare-Earth Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* 2012; 51: 11623-11634.
- [232] Zhong S., Bai L., Zhao D., Wang L., Li Y. and Ding L. Europium (III) coordination polymers micro/nanostructures: A ligand structure effect. *Mater.*

- Lett. 2013; 96: 125-127.
- [233] Nakayama A., Suzuki K., Enoki T., Koga K-i., Endo M. and Shindo N. Electronic and Magnetic Properties of Activated Carbon Fibers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* N° 2. 1996; 69: 333-339.
- [234] Zhu Q-L., and Xu Q. Metal-organic framework composites. *Chem Soc Rev.* 2014;43: 5468-5512.
- [235] Liao L., Ingram C.W., Vandever D., Hardcastle K., Sontsev K.M., Sabo D. *et al.* Poly-(bis((μ 4-1,4-benzenedicarboxylato)-bis(μ 2-N,N-dimethylformamide)-(nitrate)-gadolinium (III))) metal organic framework: Synthesis, magnetic and luminescence properties. *Inorg. Chim. Acta* 2012; 391: 1-9.
- [236] Austin C., Fryer F., Lear J., Bishop D., Hare D., Rawling T. *et al.* Factors affecting internal standard selection for quantitative elemental bio-imaging of soft tissues by LA-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 2011; 26: 1494-1501.
- [237] Souza A. P., Rodrigues L. C. V., Brito H. F., Alves Jr S. and Malta O. L. Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneseleninic acids. *J. Lumin.* 2010; 130: 181-189.
- [238] Daignebonne C., Kerbellec N., Guillou O., Bünzli J-C., Gumy F., Catala L. *et al.* Structural and Luminescent Properties of Micro- and Nanosized Particles of Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* 2008; 47: 3700-3708.
- [239] Naderi M. *Progress in Filtration and Separation.* Academic Press. 2015: 585-608.
- [240] Choy K. K. H, Porter J. F and McKay G. Langmuir Isotherm Models Applied to the Multicomponent Sorption of Acid Dyes from Effluent onto Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data.* 2000; 45: 575-584.
- [241] Choi J-G., Do D. D. and Do H. D. Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001; 40: 4005-4031.
- [242] Jia Y.F., Xiao B. and Thomas K.M. Adsorption of Metal Ions on Nitrogen Surface Functional Groups in Activated Carbons. *Langmuir.* 2002; 18: 470-478.
- [243] Demirbas O., Alkan M. and Dogan M. The Removal of Victoria Blue from Aqueous Solution by Adsorption on a Low-Cost Material. *Adsorption.* 2002; 8: 341-349.
- [244] Witek-Krowiak A., Mitek M., Pokomeda K., Szafran R.G. and Modelski S. Biosorption of cationic dyes by beech Sawdust. *Chem. Process Eng.* 2010; 31: 409-420.
- [245] Huo S.-H. and Yan X-P. Metal-organic framework MIL-100 (Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* 2012; 22: 7449- 7455.
- [246] Haque E., Jun J. W. and Jhung S. H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *J. Hazard. Mater.* 2011; 185: 507-511.
- [247] Sarkar C., Bora C. and Dolui S. K. Selective Dye Adsorption by pH Modulation

- on Amine-Functionalized Reduced Graphene Oxide-Carbon Nanotube Hybrid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014; 53: 16148-16155.
- [248] Enamul H., Eun L. J., Tae J. I., Kyu H. Y., Jong-San C., Jonggeon J. *et al.* Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates. *J. Hazard. Mater.* 2010; 181: 535-542.
- [249] Karcher S., Kornmüller A. and Jekel M. Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril. *Water Sci. Technol.* 1999; 40: 425-433.
- [250] Karcher S., Kornmüller A. and Jekel M. Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes. *Water Res.* 2001; 35: 3309-3316.
- [251] Malhis L. D., Bodoor K., Assaf K., Al-Sakhen N. A. and Barghouthi M. I. Molecular dynamics simulation of a cucurbituril based molecular switch triggered by pH changes. *Comput. Theor. Chem.* 2015; 1066: 104-112.
- [252] Acevedo B., Rocha R. P., Pereira M. F. R., Figueiredo J. L. and Barriocanal C. Adsorption of dyes by ACs prepared from waste tyre reinforcing fibre. Effect of texture, surface chemistry and pH. *J. Colloid Interface Sci.* 2015; 459: 189-198.
- [253] Santos G. d C., Barros A. L., Oliveira C. A. F., da Luz L. L., da Silva F. F., Demets G. J.-F. *et al.* New Composites LnBDC@AC and CB[6]@AC: From Design toward Selective Adsorption of Methylene Blue or Methyl Orange. *PLOS ONE.* 2017; 1-16.
- [254] O'Neill L. D., Zhang H. and Bradshaw D. Macro-/microporous MOF composite beads. *J. Mater. Chem.* 2010; 20: 5720-5726.
- [255] Pinto M. L., Dias S. and Pires J. Composite MOF Foams: The Example of UiO-66/Polyurethane ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013; 5: 2360-2363.
- [256] Lin W., Rieter W. J. and Taylor K. M. Modular synthesis of functional nanoscale coordination polymers. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2009; 48: 650-658.
- [257] Slowing I.I., Vivero-Escoto J. L., Wu C.W. and V. Lin V.S. Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2008; 60: 1278-1288.
- [258] Smart S. K., Cassady A. I., Lu G. Q. and Martin D. J. The biocompatibility of carbon nanotubes. *Carbon.* 2006; 44: 1034-1047.
- [259] Huang W-H., Liu S. and Isaacs L. *Modern Supramolecular Chemistry: Strategies for Macrocyclic Synthesis - Chapter 4. Cucurbit[n]urils.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim. 2008: 113-140.
- [260] Gürbüz S., Idris M. and Tuncel D. Cucurbituril-based supramolecular engineered nanostructured materials. *Org. Biomol. Chem.* 2015; 13: 330-347.
- [261] Cao M., Lin J., Lü J., You Y., Liu T. and Cao R. Development of a polyoxometallate-based photocatalyst assembled with cucurbit[6]uril via hydrogen bonds for azo dyes degradation. *J. Hazard. Mater.* 2011; 186: 948-951.
- [262] Silva F. de A., Huguenin F., de Lima S. M. and Demets G. J.-F. Lithium ion

- electrochemical insertion in vanadium pentoxide/cucurbit[6]uril intercalates. *Inorg. Chem. Front.* 2014; 1: 495-502.
- [263] Bardelang D., Udachin K. A., Leek M. L. and Ripmeester J. A. Highly symmetric columnar channels in metal-free cucurbit[*n*]uril hydrate crystals (*n* = 6, 8). *Cryst. Eng. Comm.* 2007; 9: 973–975.
- [264] Lim S., Kim H., Selvapalam N., Kim K.J, Cho S.J., Seo G. *et al.* Cucurbit[6]uril: organic molecular porous material with permanent porosity, exceptional stability, and acetylene sorption properties. *Angew. Chem.* 2008;120: 3400-3403.
- [265] Demets G. J-F., Schneider B. V., Skalee C. H. D., Gonçalves R. R., Nobre T. M., Zaniquelli D. *et al* A Technique to Produce Thin Cucurbit[6]uril Films. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008; 8: 432-435.
- [266] He S., Sun X. and Zhang H. Influence of the protonation state on the binding mode of methyl orange with cucurbiturils. *J. Mol. Struct.* 2016; 1107: 182-188.
- [267] Durán-Jiménez G., Hernández-Montoya V., Montes-Morán M.A., Bonilla-Petriciolet A. and Rangel-Vázquez N.A. Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014; 199: 99-107.
- [268] Tong M., Liu D., Yang Q., Devautour-Vinot S., Maurin G and Zhong C. Influence of framework metal ion on the dye capture behavior of MIL-100 (Fe, Cr) MOF type solids. *J. Mater. Chem. A.* 2013; 1: 8534-8537.

APÊNDICE A – Informações Complementares do Capítulo 4

A ressonância de ^{13}C deve indicar sete sinais, como esperado de acordo com a estrutura. Os carbonos ligados diretamente aos átomos de oxigênios apresentaram deslocamento químico maior em relação aos demais, com sinal em torno de 163,2 ppm, enquanto os situados nos anéis piridínicos isolados, não intersectivos com os anéis condensados, possuem os menores valores em função de suas maiores blindagens, localizados em 109,3 ppm. Na Figura A1 correspondente, pode-se visualizar todos os carbonos da molécula ligante com suas respectivas localizações. Novamente, todos os sinais estão de acordo com o esperado na literatura^[168].

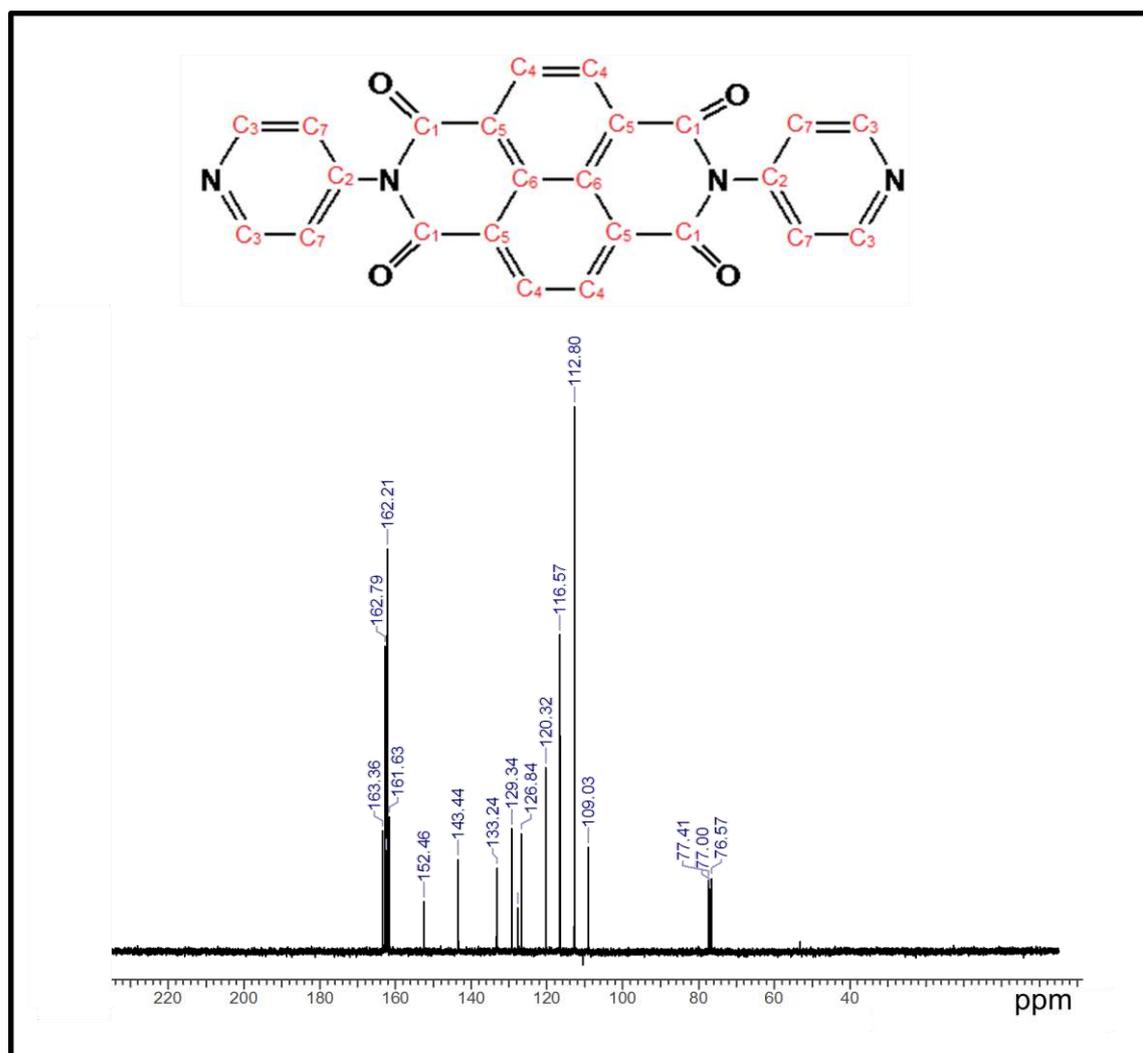


Figura A4.1: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do dpNDI em $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$.

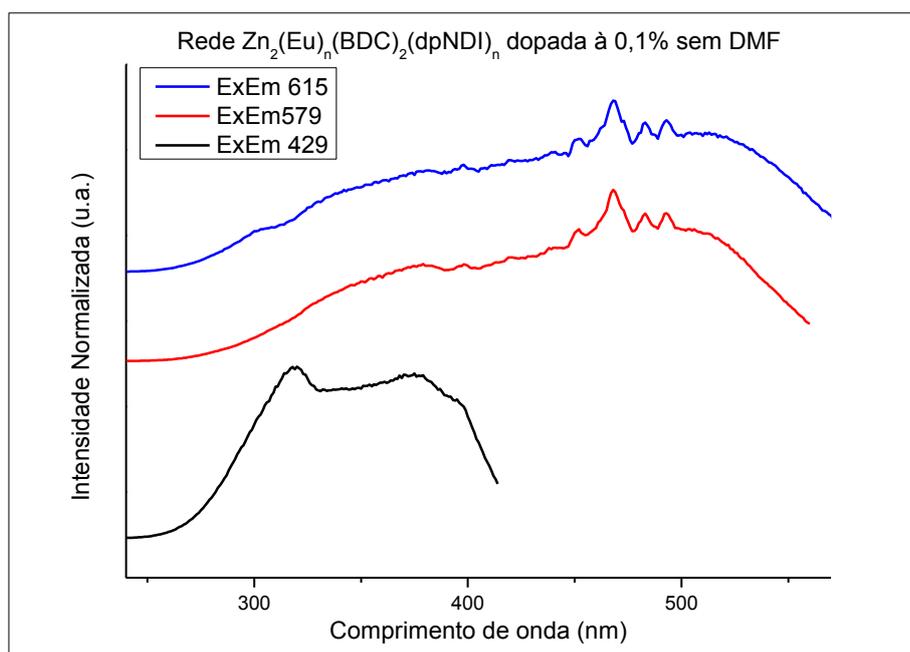


Figura A4.2: Espectros de excitação, com monitoramento em três λ_{Em} distintos para a rede dopada a 0,1% sem DMF.

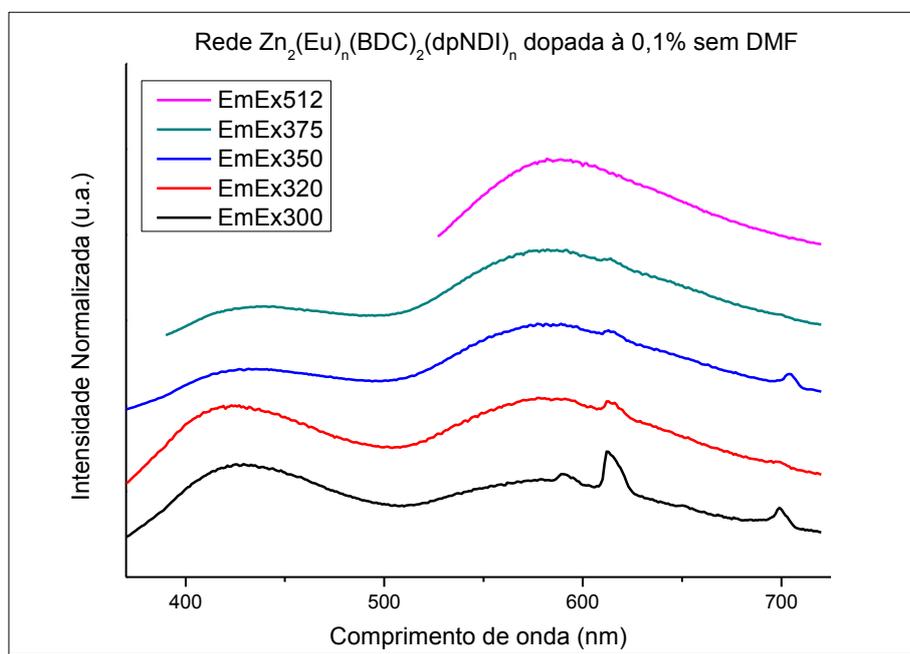


Figura A4.3: Espectros de emissão, em cinco distintos λ_{Ex} para dopada a 0,1% e sem DMF.

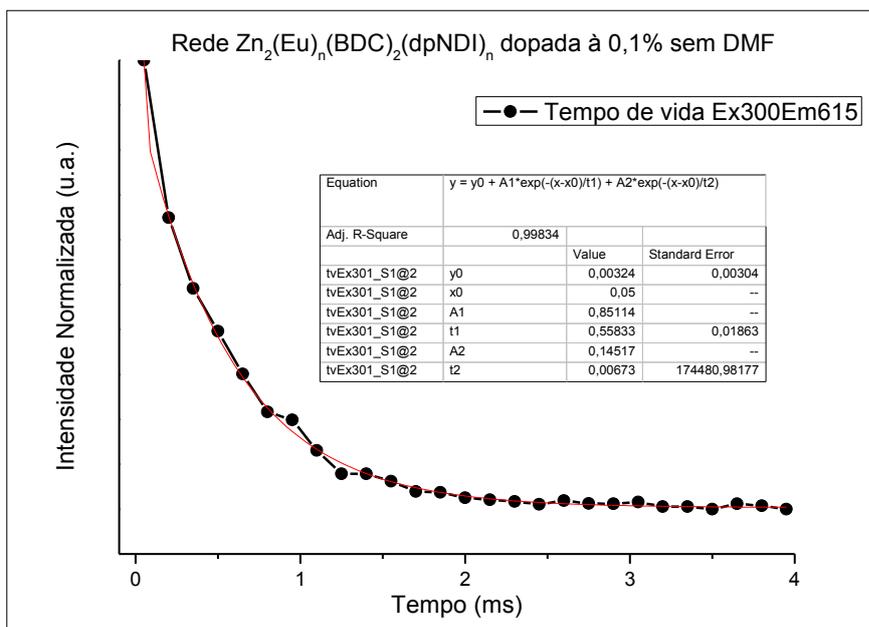


Figura A4.4: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 0,1%, com um tempo médio de vida de 0,48 ms, sem DMF.

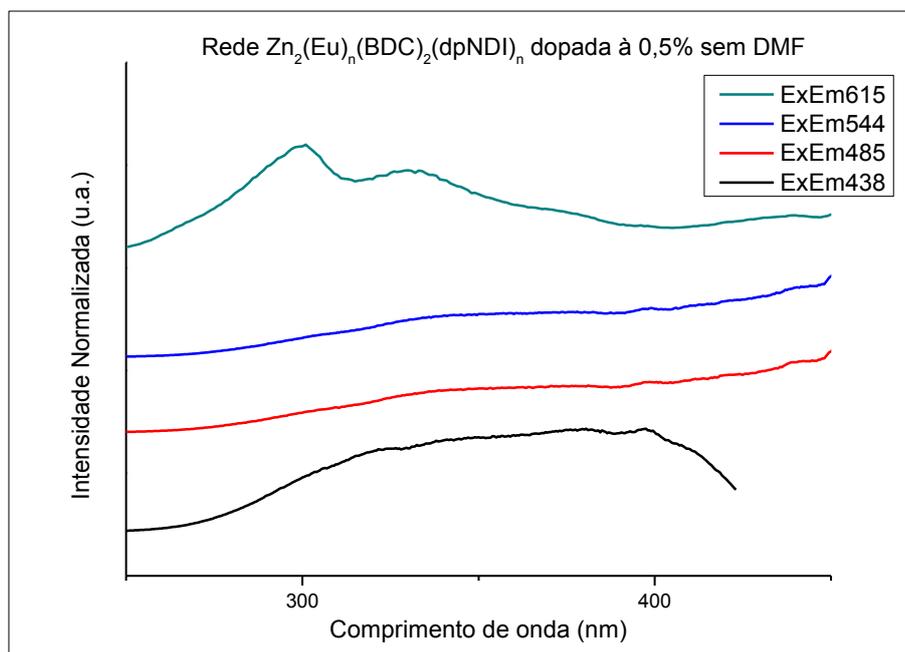


Figura A4.5: Espectros de excitação, com monitoramento em quatro λ_{Em} distintos para a rede dopada a 0,5% sem DMF.

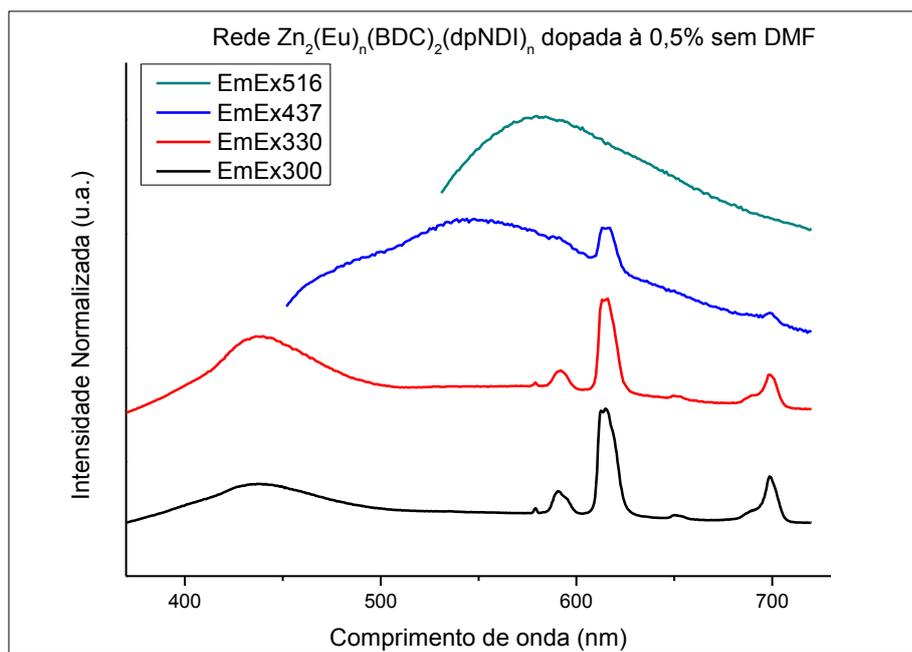


Figura A4.6: Espectros de emissão, em quatro distintos λ_{Ex} para dopada a 0,5% e sem DMF.

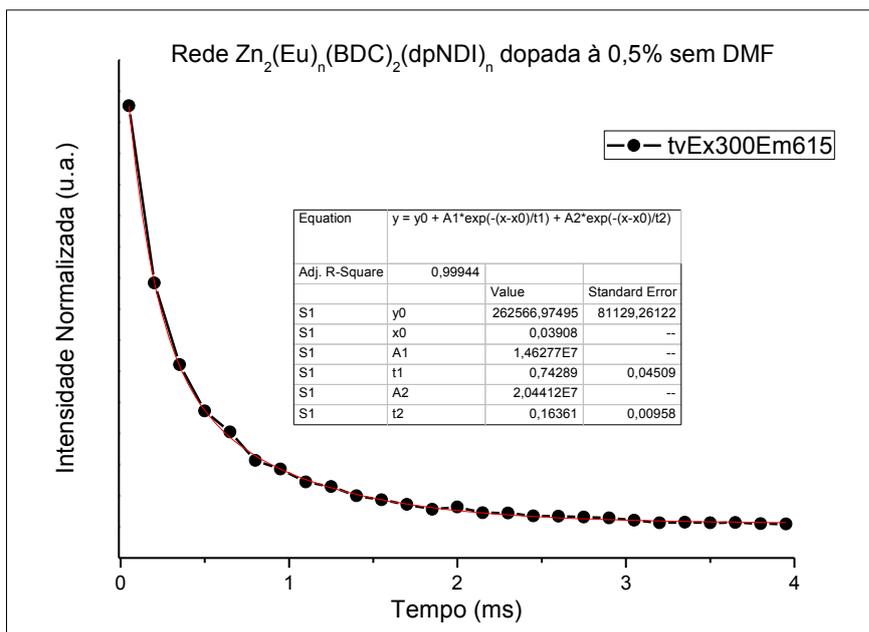


Figura A4.7: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 0,5% na presença do DMF, com um tempo médio de vida de 0,41 ms.

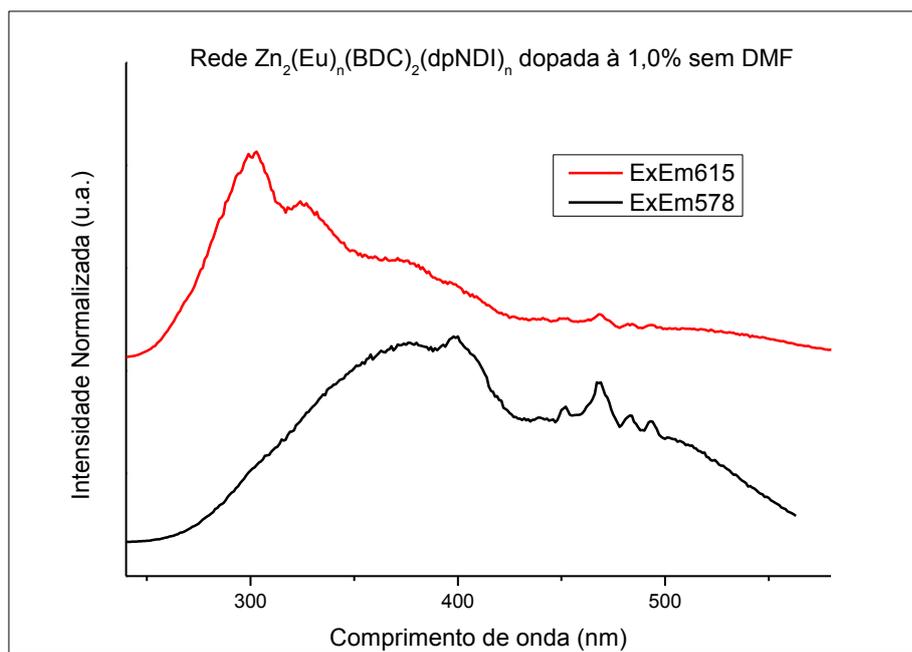


Figura A4.8: Espectros de excitação, com monitoramento em dois λ_{Em} para a rede dopada a 1,0% sem DMF.

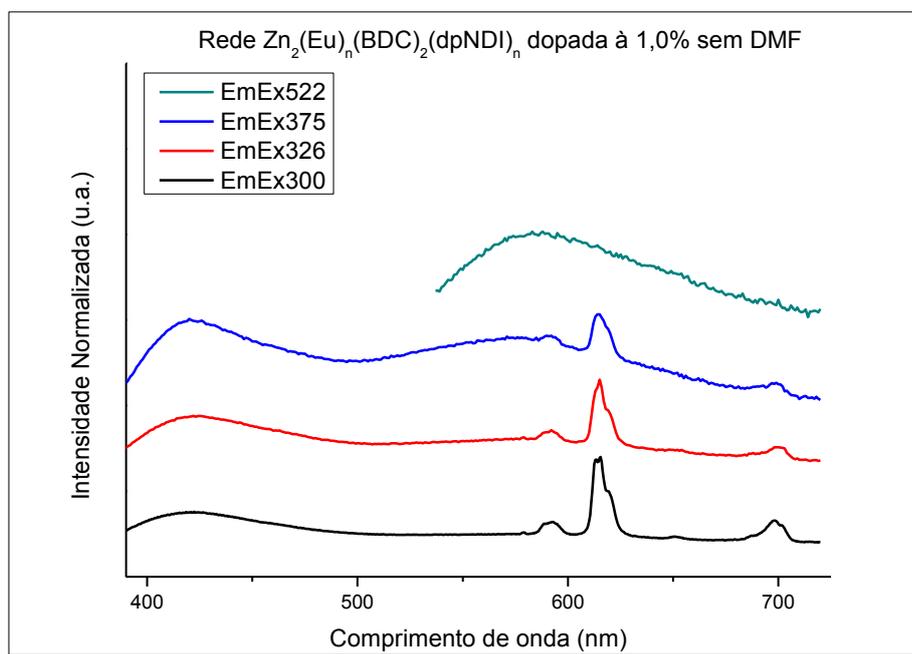


Figura A4.9: Espectros de emissão, em quatro distintos λ_{Ex} para dopada a 1,0% e sem DMF.

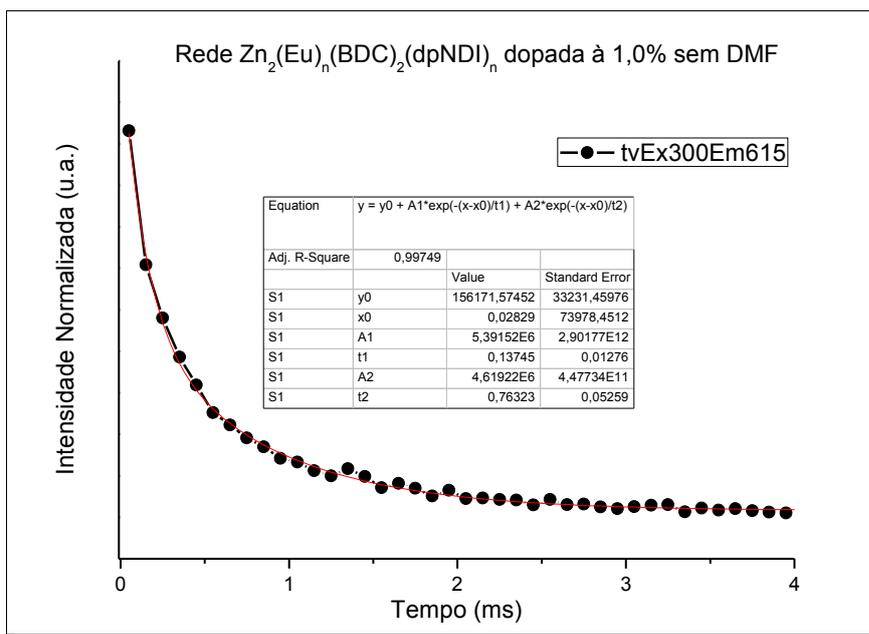


Figura A4.10: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 1,0% na presença do DMF, com um tempo médio de vida de 0,43 ms.

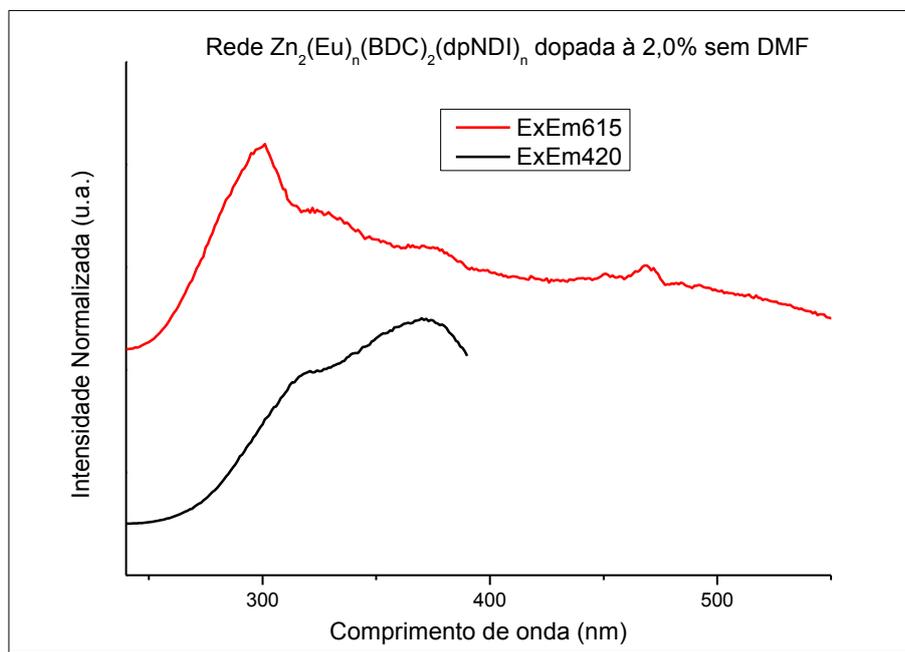


Figura A4.11: Espectros de excitação, com monitoramento em dois λ_{Em} para a rede dopada à 2,0% sem DMF.

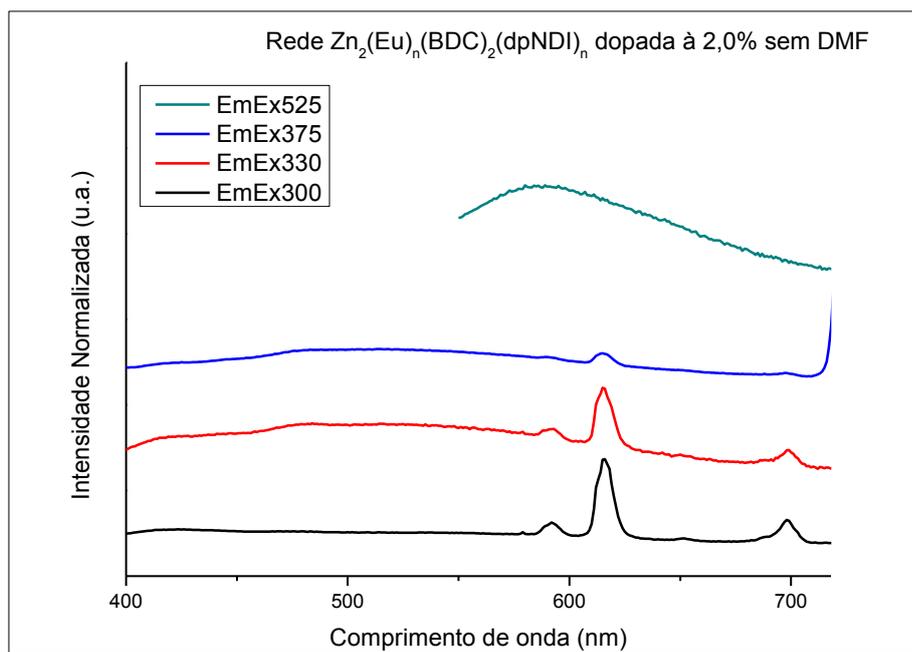


Figura A4.12: Espectros de emissão, em quatro distintos λ_{Ex} para dopada a 2,0% e sem DMF.

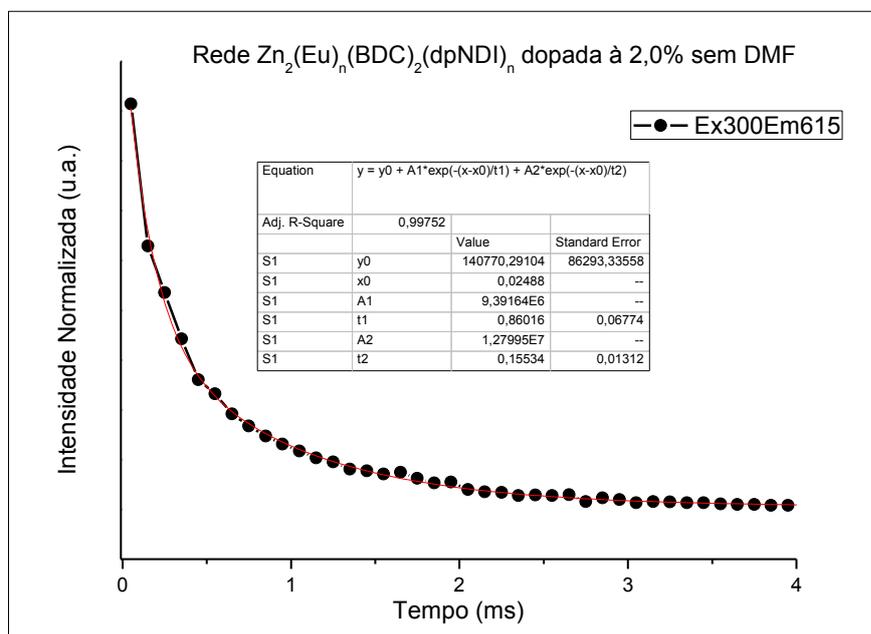


Figura A4.13: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 2,0% na presença do DMF, com um tempo médio de vida de 0,45 ms.

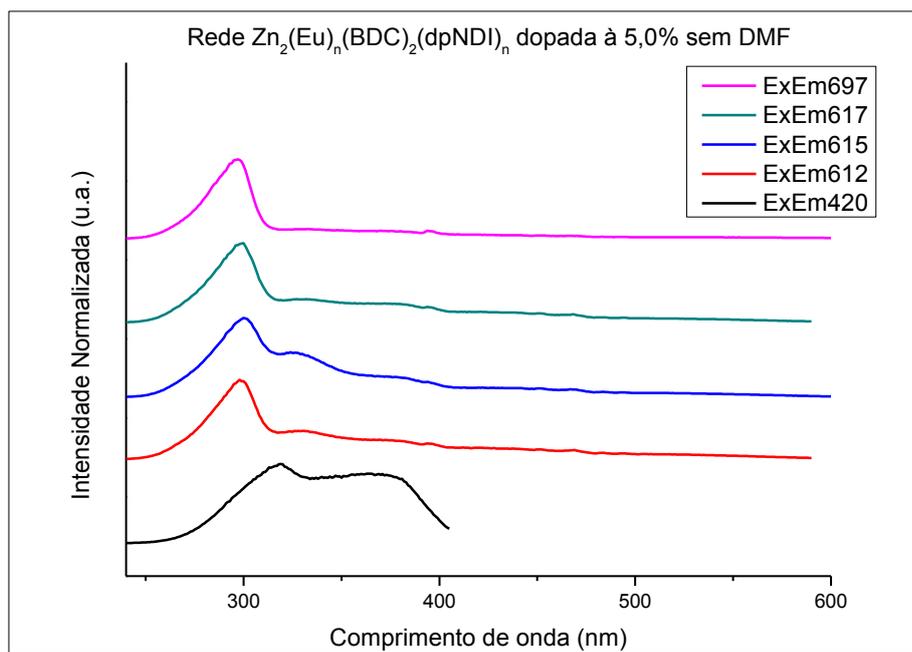


Figura A4.14: Espectros de excitação, com monitoramento em cinco λ_{Em} distintos para a rede dopada à 5,0% sem DMF.

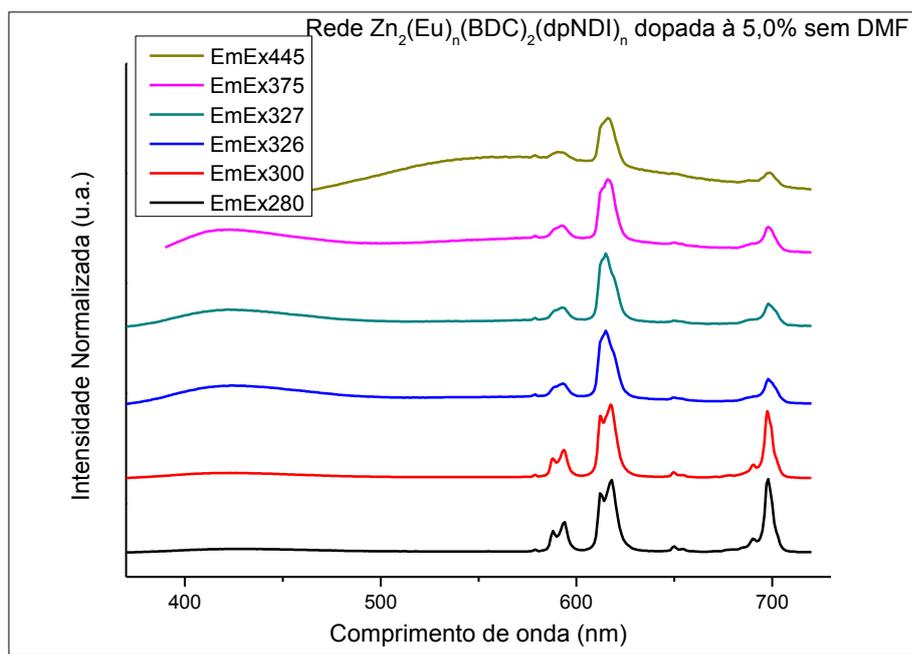


Figura A4.15: Espectros de emissão, em seis distintos λ_{Ex} para dopada a 5,0% e sem DMF.

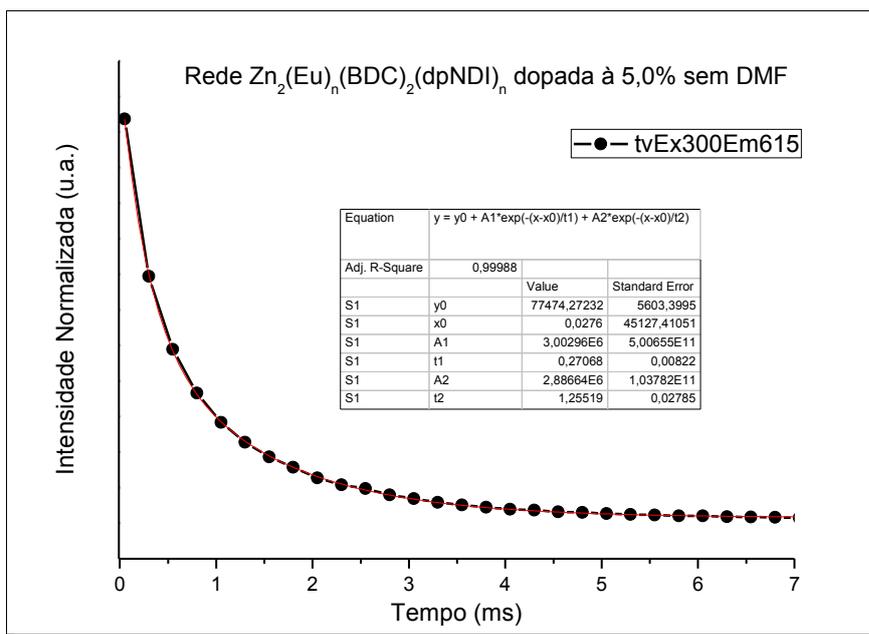


Figura A4.16: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 5,0% na presença do DMF, com um tempo médio de vida de 0,75 ms.

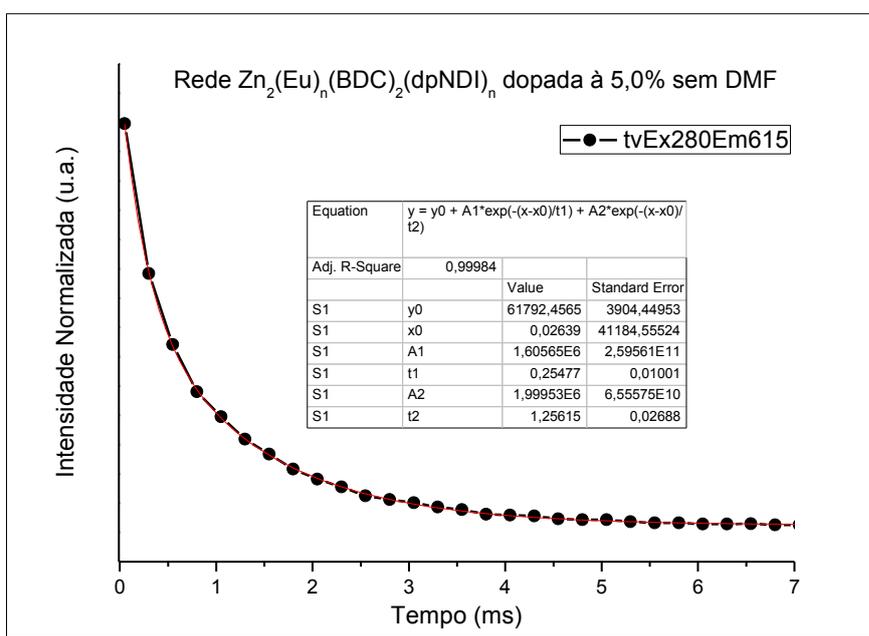


Figura A4.17: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 5,0% na presença do DMF, com um tempo médio de vida de 0,81 ms.

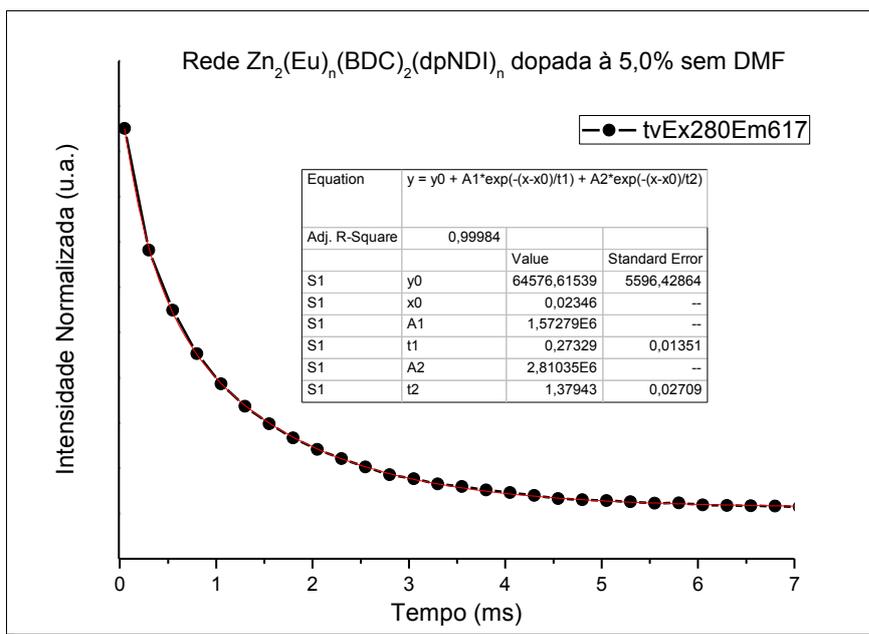


Figura A4.18: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 5,0% na presença do DMF, com um tempo médio de vida de 0,98 ms.

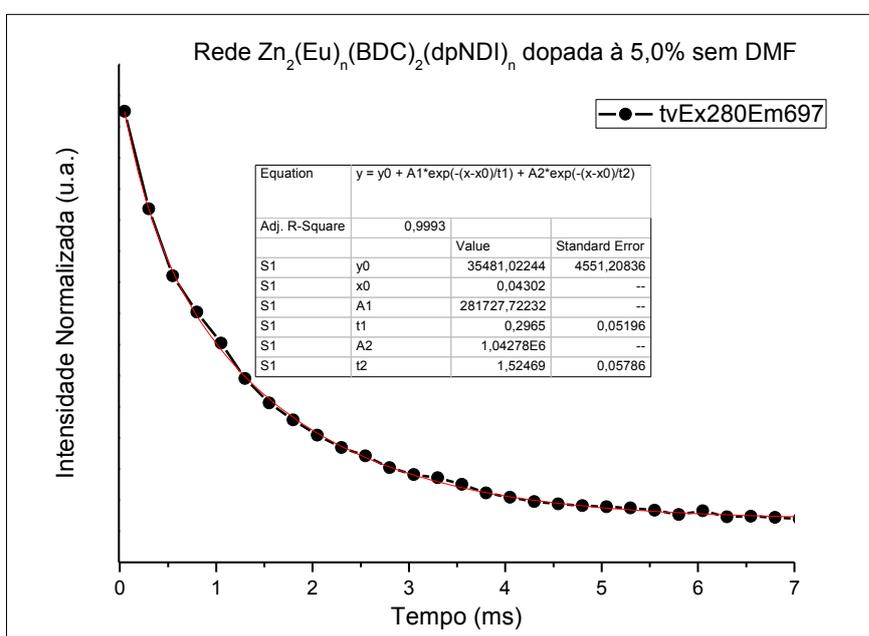


Figura A4.19: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 5,0% na presença do DMF, com um tempo médio de vida de 1,26 ms.

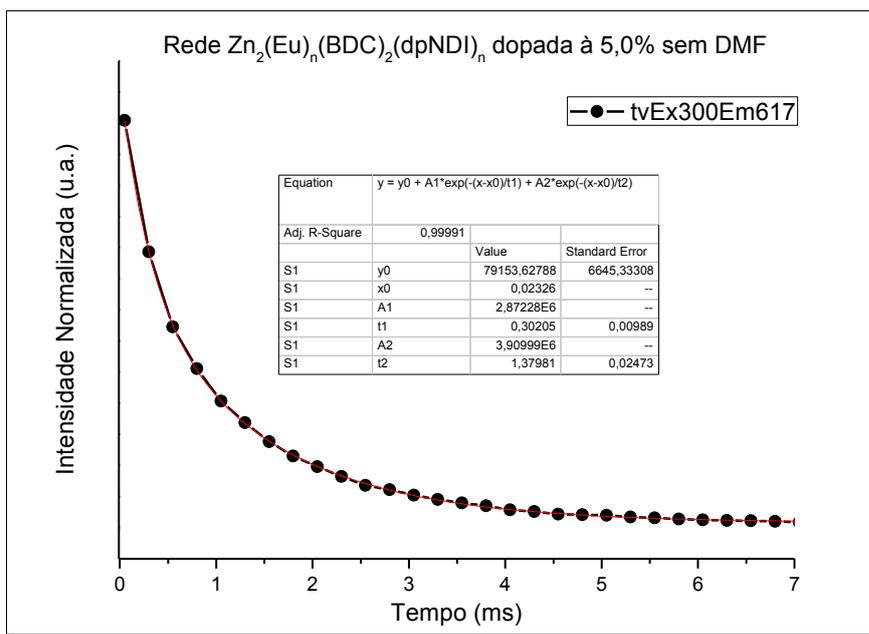


Figura A4.20: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 5,0% na presença do DMF, com um tempo médio de vida de 0,92 ms.

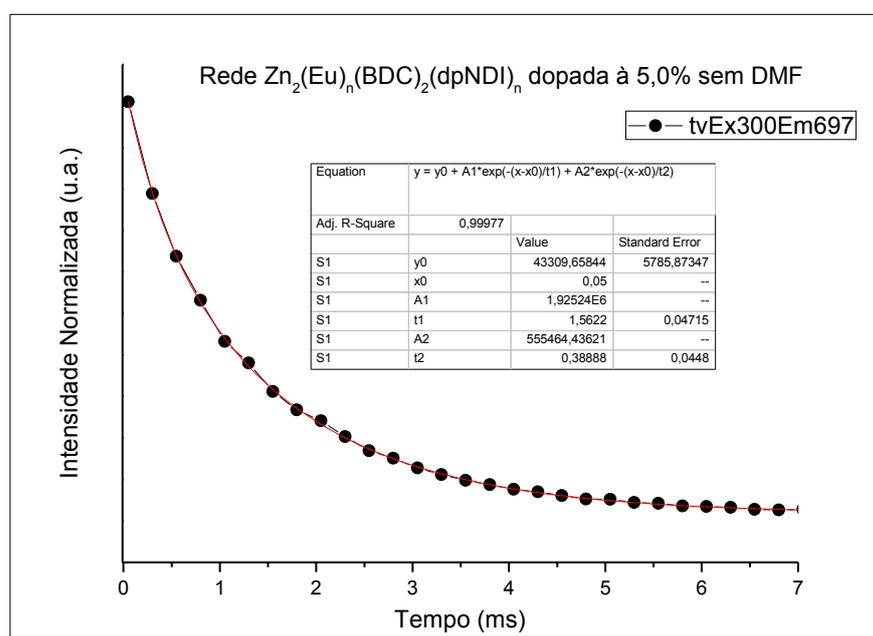


Figura A4.21: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF dopada a 5,0% na presença do DMF, com um tempo médio de vida de 1,30 ms.

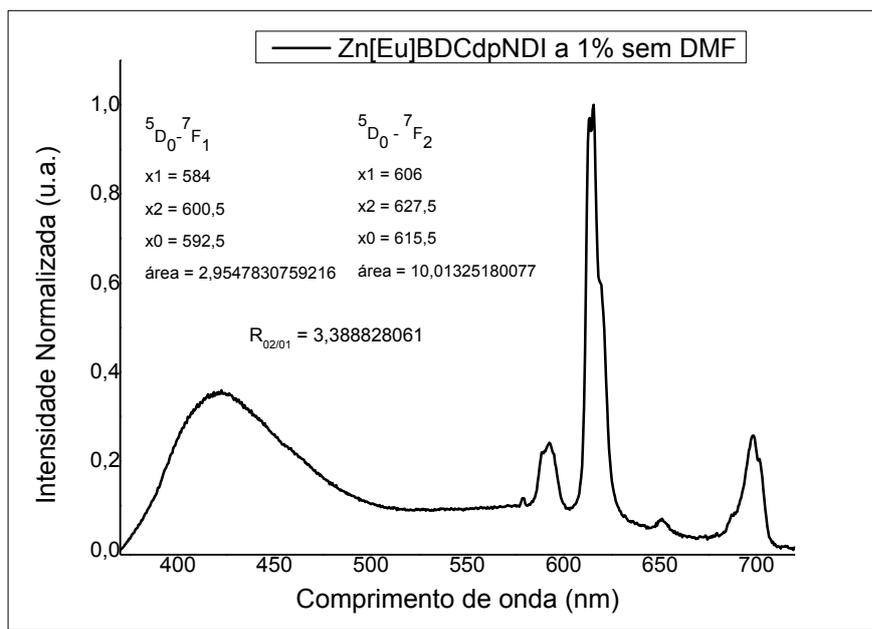


Figura A4.22: Cálculo da razão entre as áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, a partir do espectro de emissão, com $\lambda_{Ex}=297$ nm para a MOF dopada a 1,0% e sem DMF

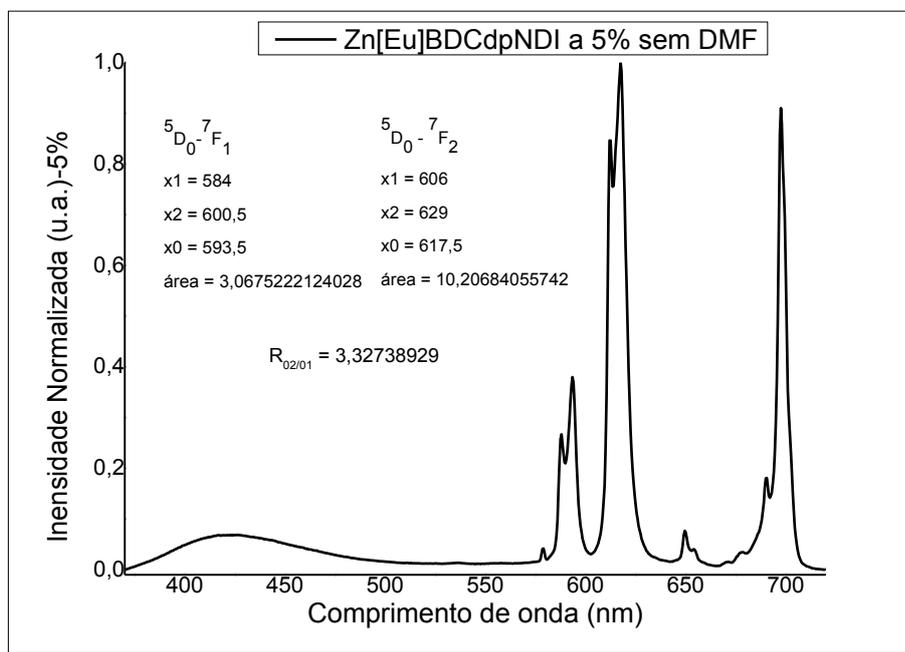


Figura A4.23: Cálculo da razão entre as áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, a partir do espectro de emissão, com $\lambda_{Ex}=297$ nm para a MOF dopada a 5,0% e sem DMF

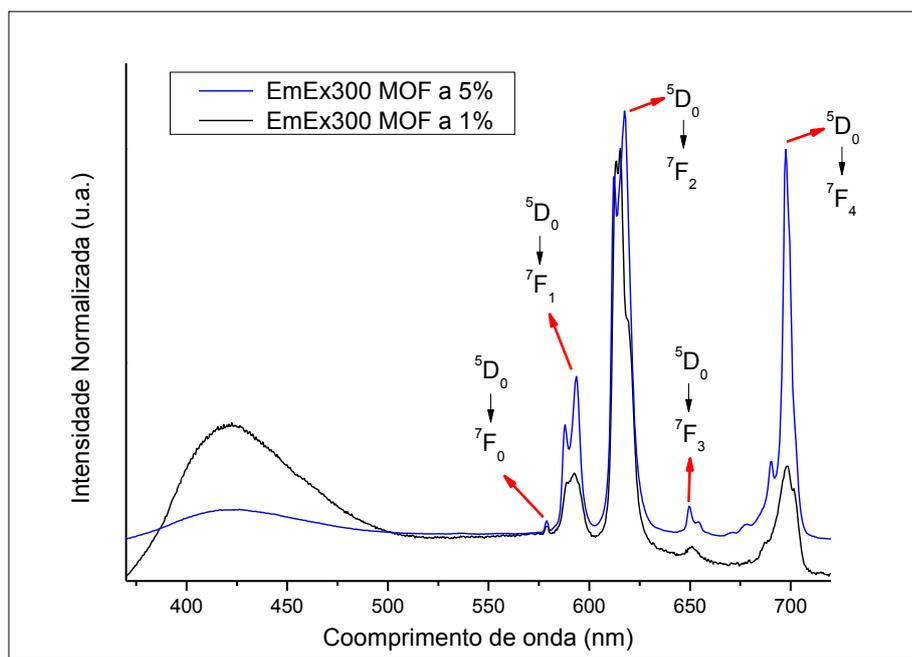


Figura A4.24: Espectros de emissão com as respectivas transições do Eu³⁺, em $\lambda_{\text{Ex}} = 300$ nm, para os sistemas dopados a 1,0% e 5,0% e sem DMF.

APÊNDICE B – Informações Complementares do Capítulo 5

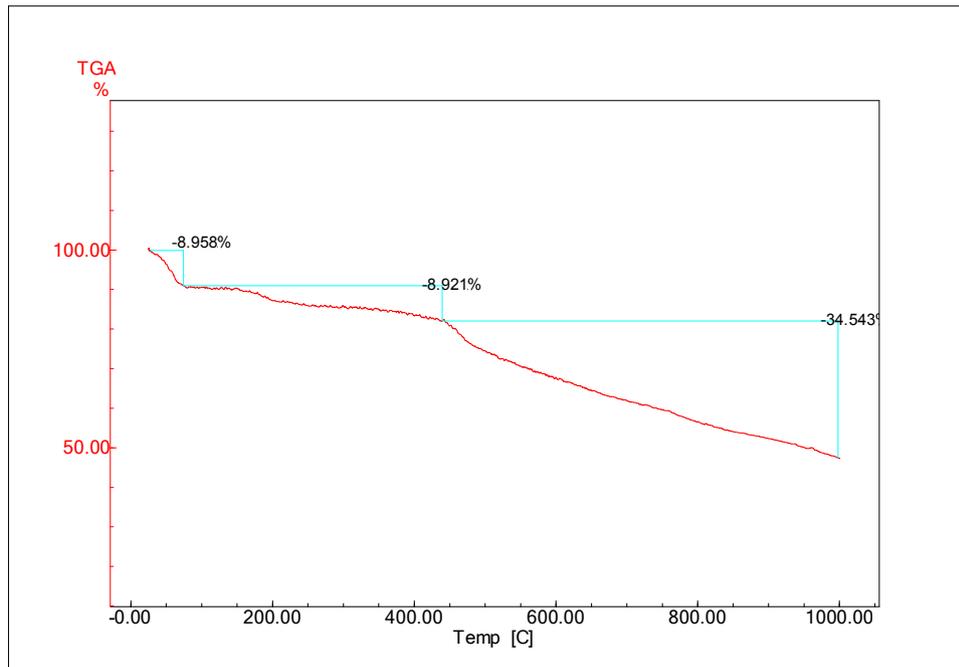


Figura A5.1: Termograma do compósito, PrSuc@CA.

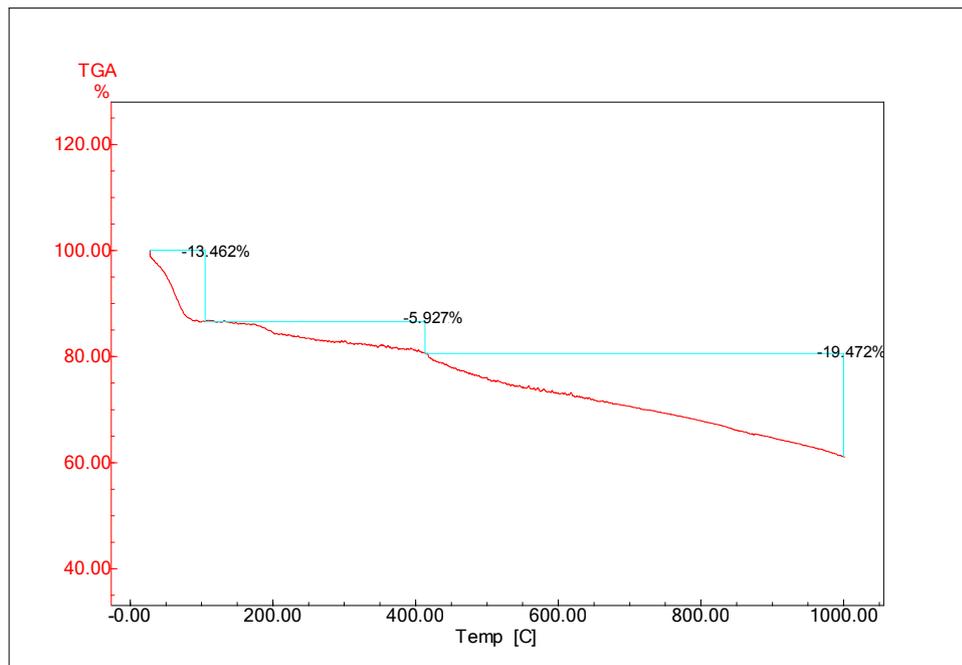


Figura A5.2: Termograma do compósito, SmSuc@CA.

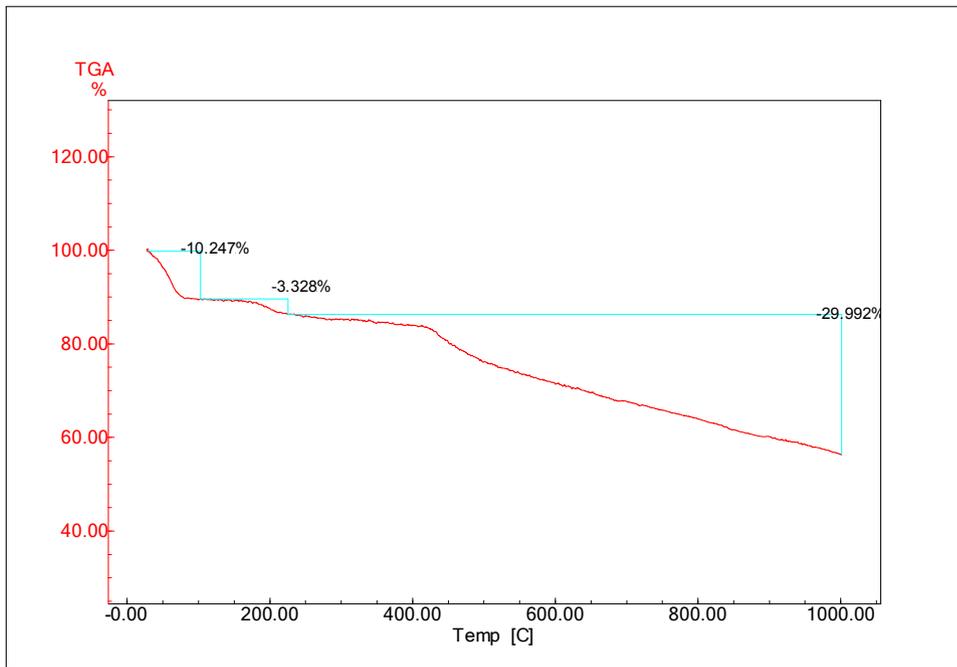


Figura A5.3: Termograma do compósito, GdSuc@CA.

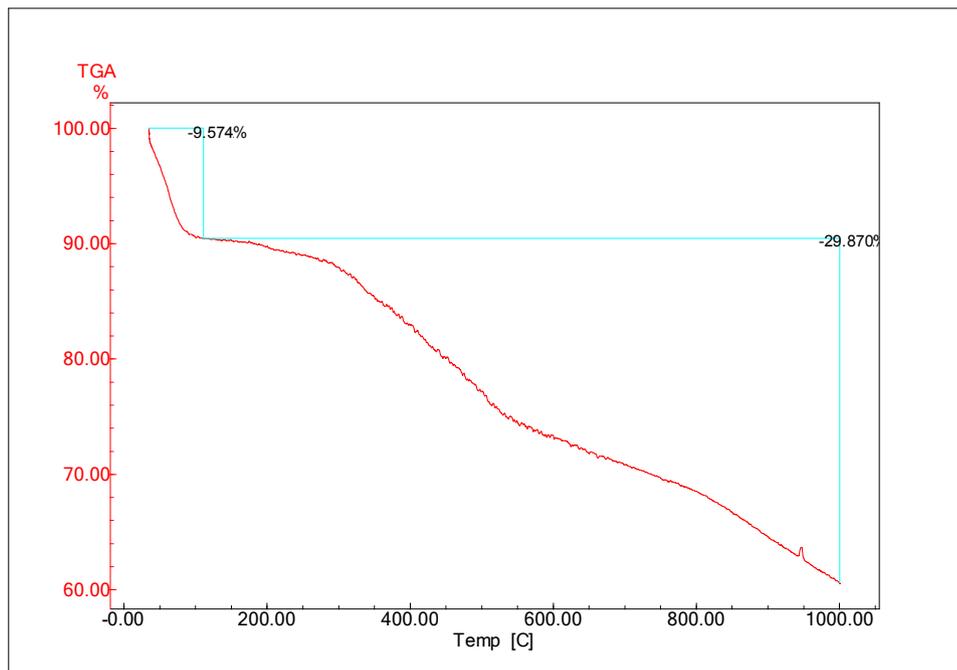


Figura A5.4: Termograma do compósito, DySuc@CA.

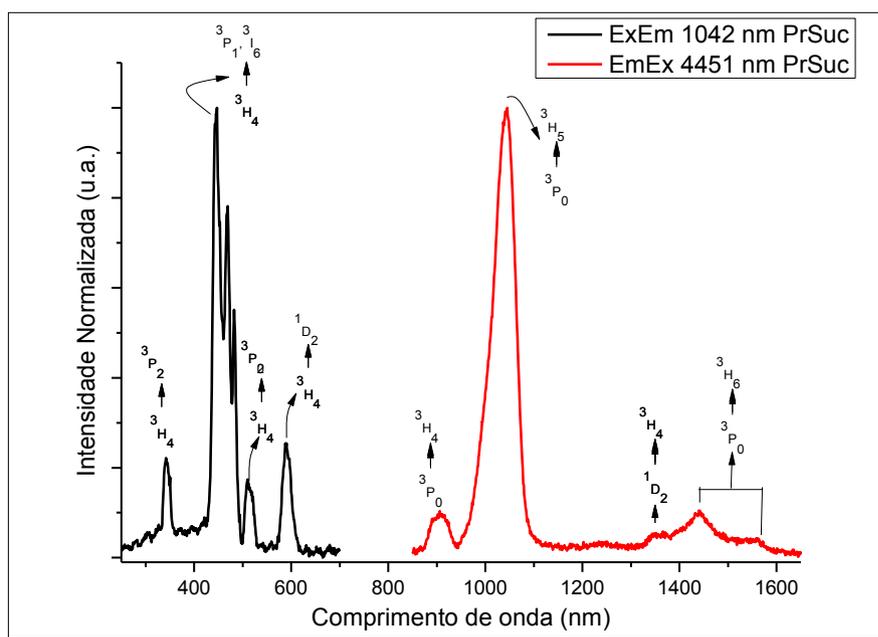


Figura A5.5: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido da MOF PrSuc.

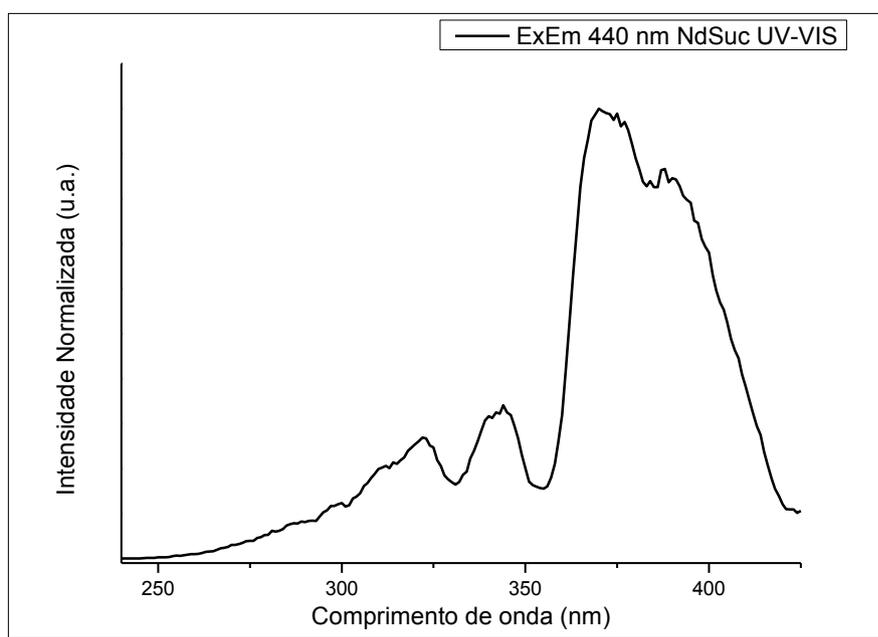


Figura A5.6: Espectro de excitação, no UV-VIS, da MOF NdSuc.

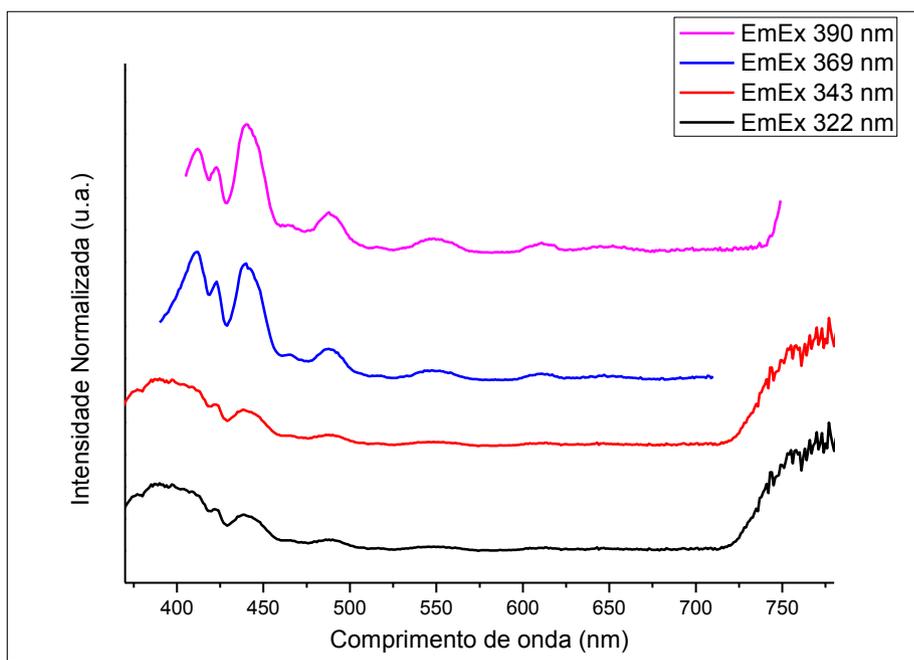


Figura A5.7: Espectros de emissões, em diferentes comprimentos de onda, excitando-se no visível, da MOF NdSuc.

Os espectros de luminescência, para o SmSuc são apresentados na Figura A5.8. O espectro de excitação, linha preta, foi adquirido a partir do monitoramento da emissão do íon Sm^{3+} em 594 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$), com excitações variando de 250 a 580nm. O espectro mostra picos intensos que são atribuídos as transições intraconfiguracionais f-f do íon Sm^{3+} e indica que a excitação direta no íon é uma via eficiente para a fotoluminescência do sistema SmSuc. O espectro de emissão foi obtido a partir da excitação em 405 nm (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$) na transição desse íon Sm^{3+} .

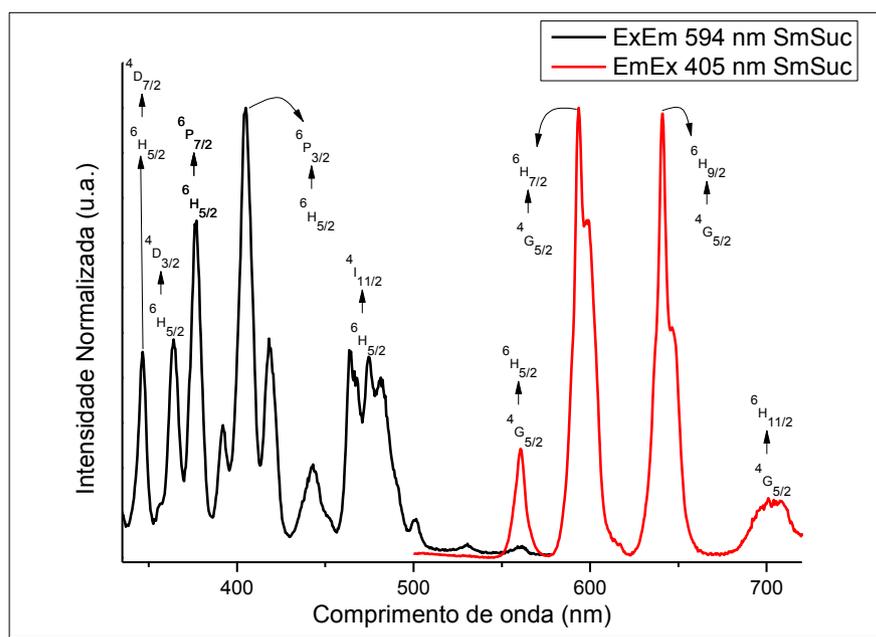


Figura A5.8: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), no estado sólido da MOF SmSuc.

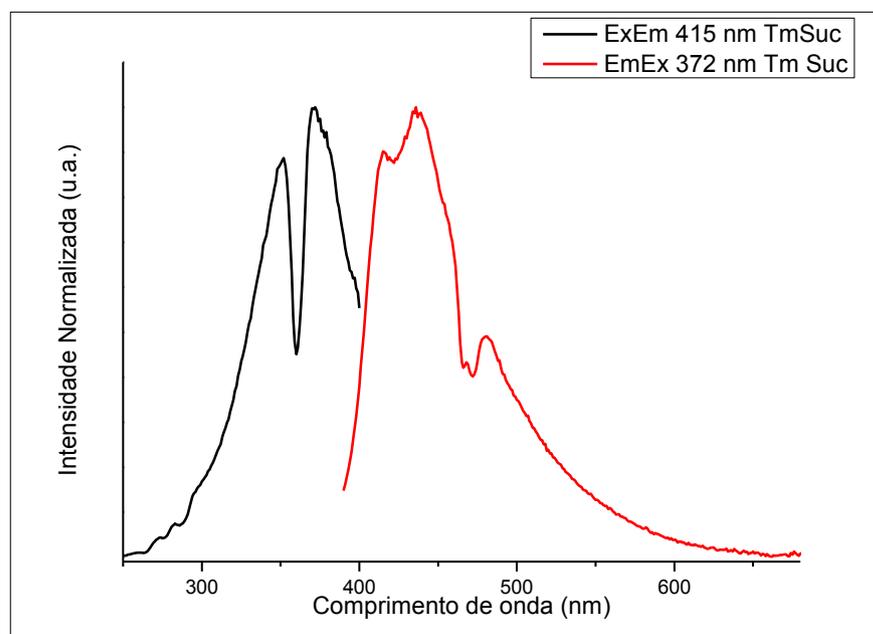


Figura A5.9: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), da MOF TmSuc.

A Figura A5.10 apresenta os espectros de fotoluminescência do YbSuc com emissão no infravermelho. O espectro de excitação foi obtido ($\lambda_{Em} = 240\text{nm}$), mostrando uma única banda larga centrada em 387 nm, a qual pode ser atribuída a interações Ligante-Solvente. O espectro de emissão ($\lambda_{Ex} = 385\text{ nm}$) obtido mostrou-

se alargado e centrado em 454 nm, não correspondendo necessariamente à única transição f-f do íon Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$).

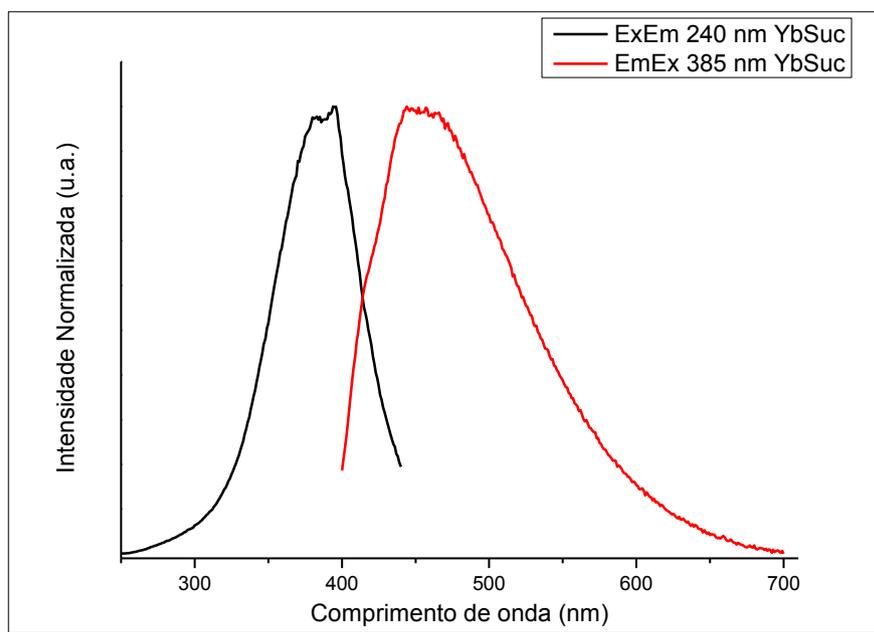


Figura A5.10: Espectro de excitação (em preto), e emissão (em vermelho), da MOF YbSuc.

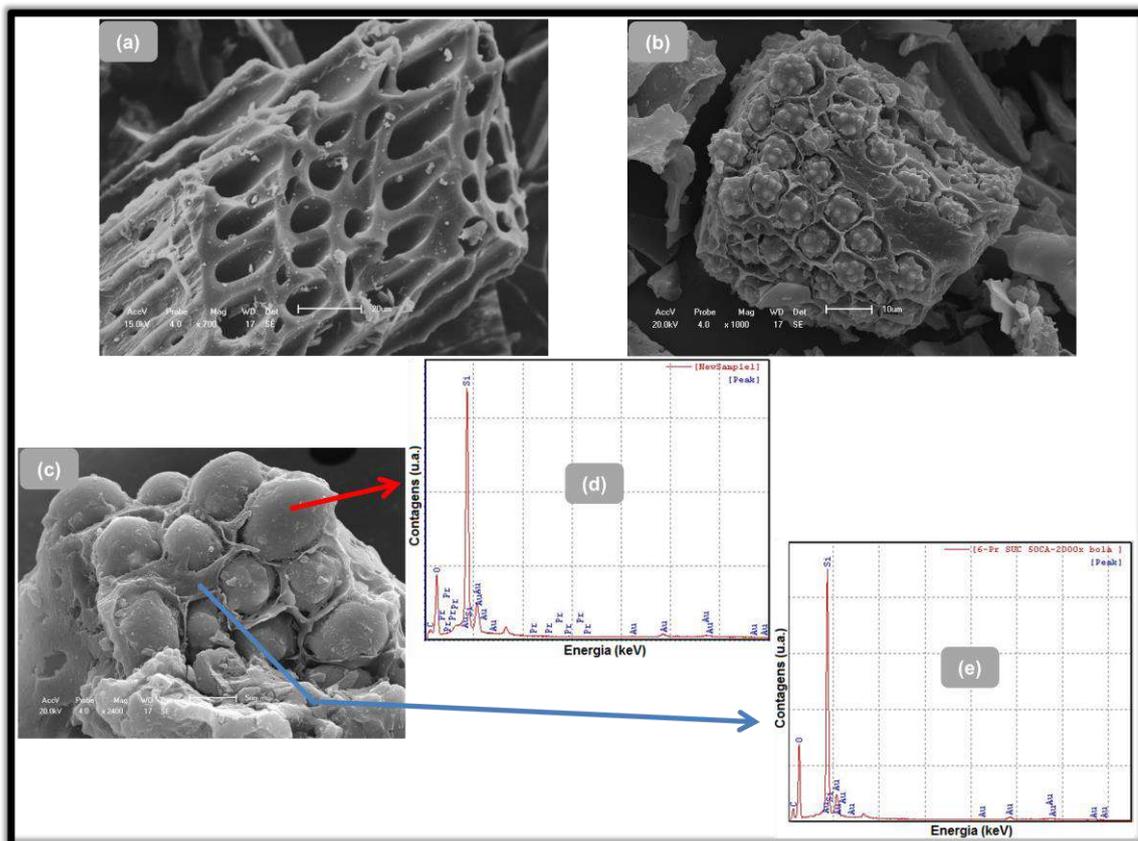


Figura A5.11: Imagem do carvão ativado (a); PrSuc@CA (b); 2400x de magnificação do PrSuc@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).

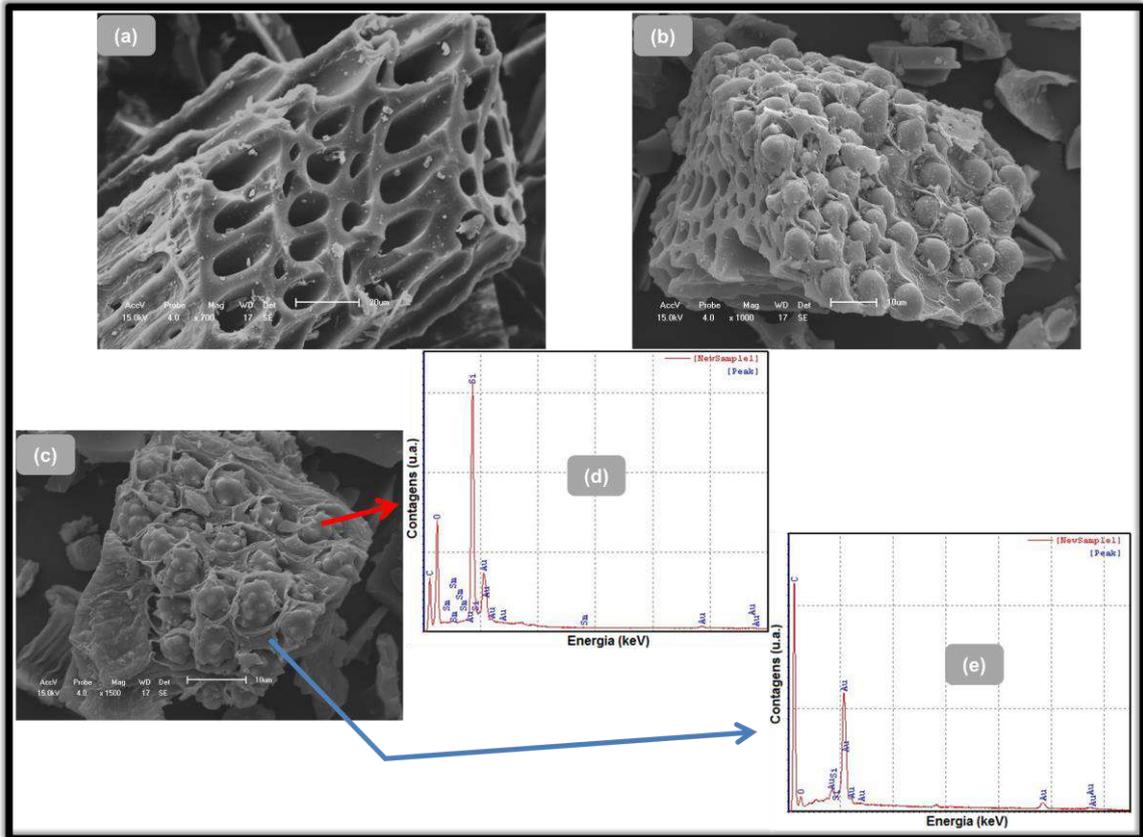


Figura A5.12: Imagem do carvão ativado (a); SmSuc@CA (b); 1500x de magnificação do SmSuc@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).

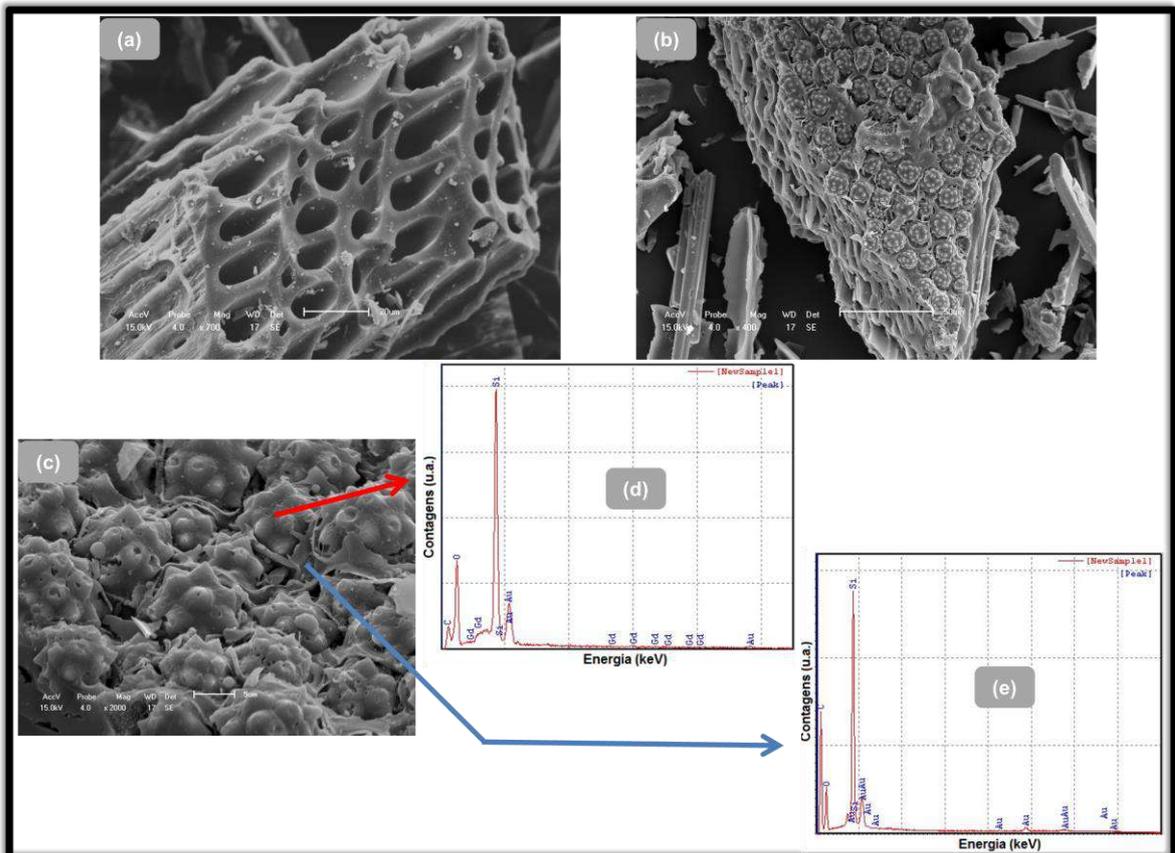


Figura A5.13: Imagem do carvão ativado (a); GdSuc@CA (b); 2000x de magnificação do GdSuc@CA (c); EDS dentro do poro (d) e EDS fora do poro (e).

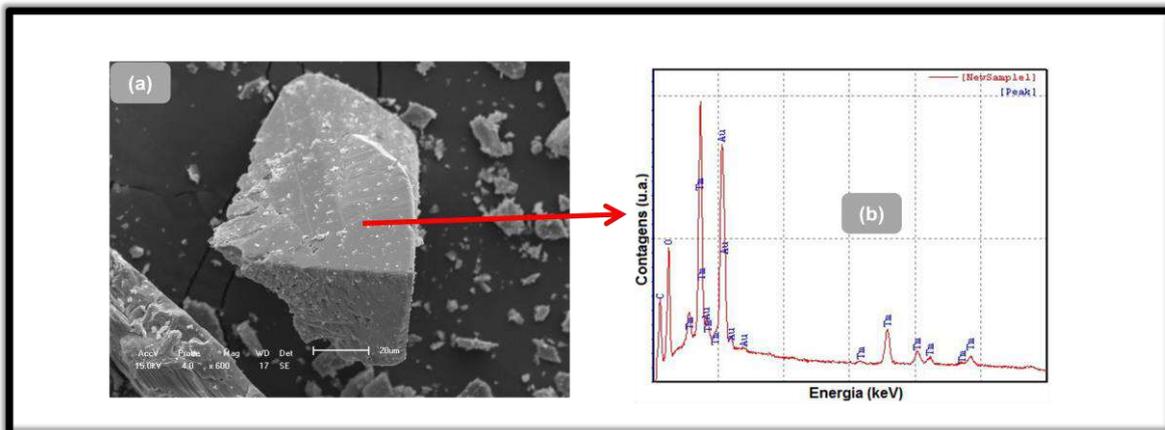


Figura A514: Imagem da MOF-TmSuc (a); EDS dentro do bloco (b).

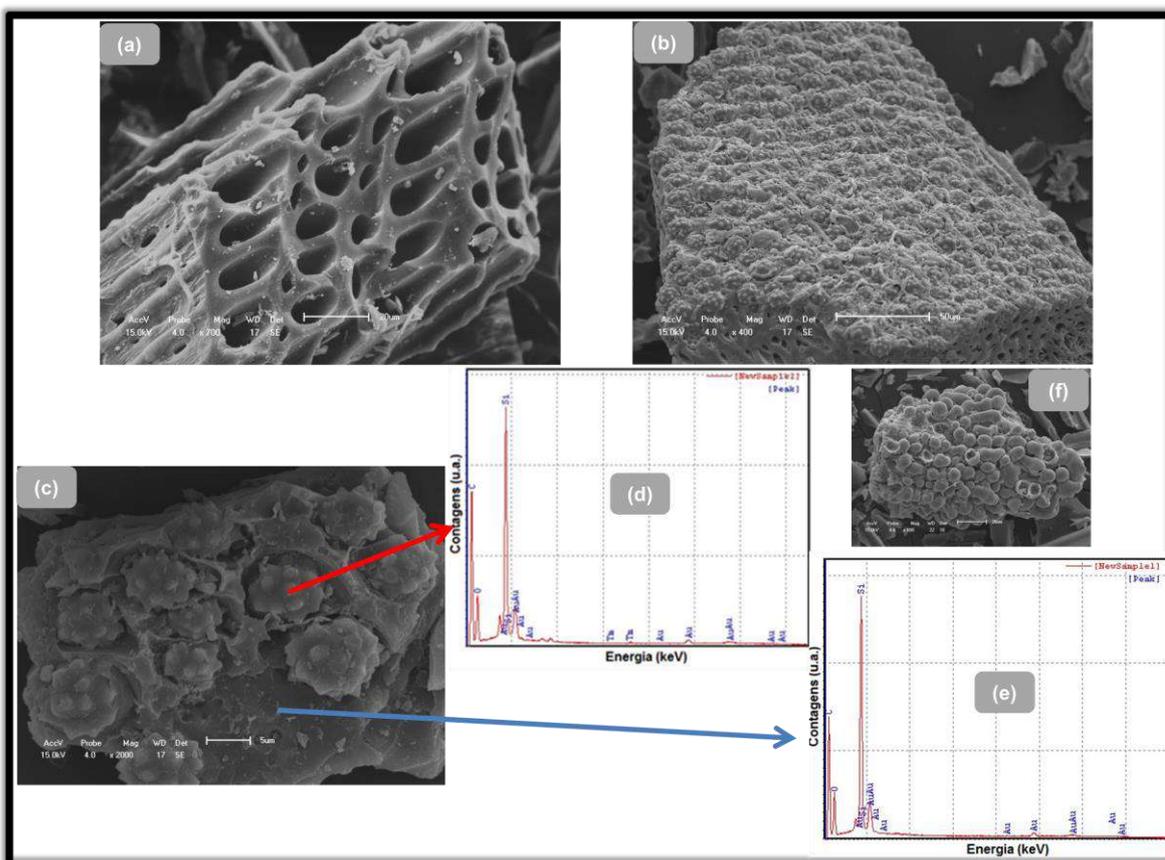


Figura A5.15: Imagem do carvão ativado (a); TmSuc@CA (b); 2000x de magnificação do TmSuc@CA (c); EDS dentro do poro (d), EDS fora do poro (e) e aparência esférica da MOF nos poros (f).

APÊNDICE C – Informações Complementares do Capítulo 6

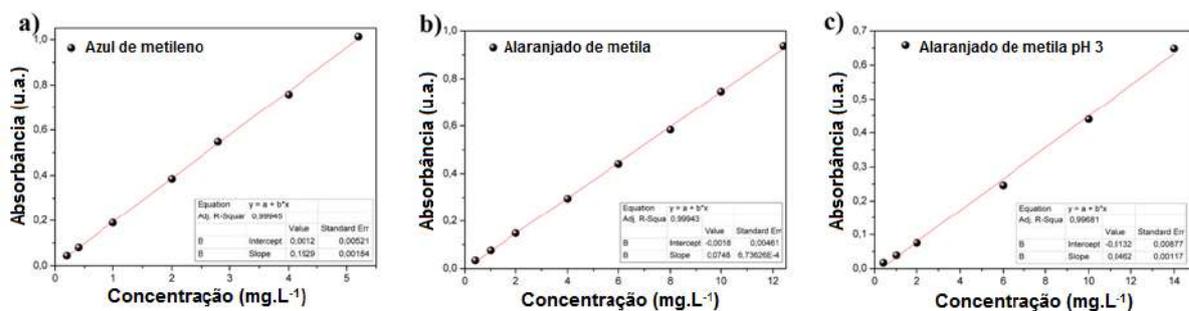


Figura A6.1: Curva de calibração do azul de metileno em pH 7 (a), alaranjado de metila em pH 7 (b) e do alaranjado de metila em pH 3 (c).

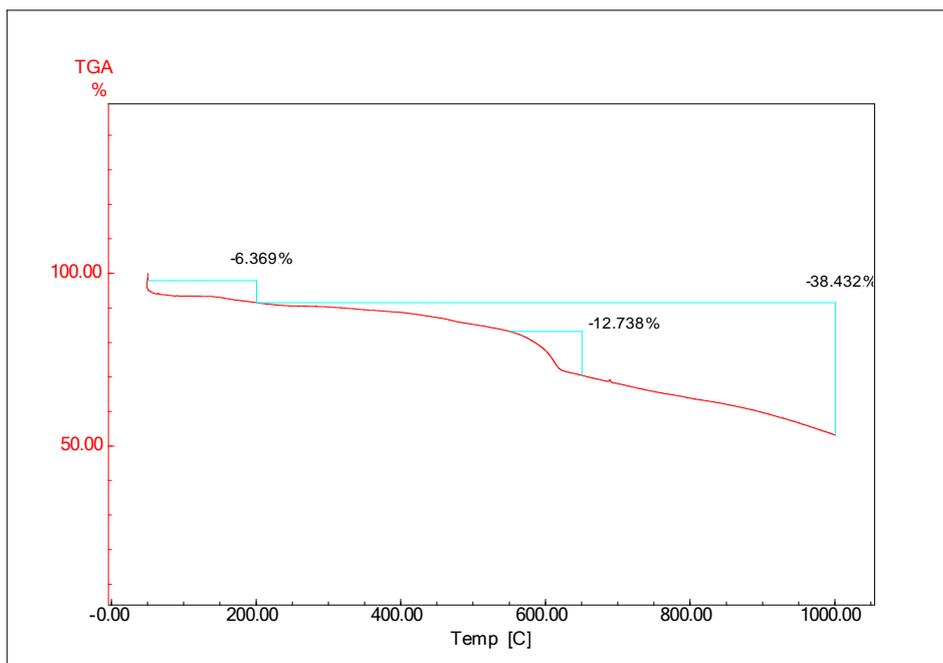


Figura A6.2: Termograma do composto PrBDC@CA.

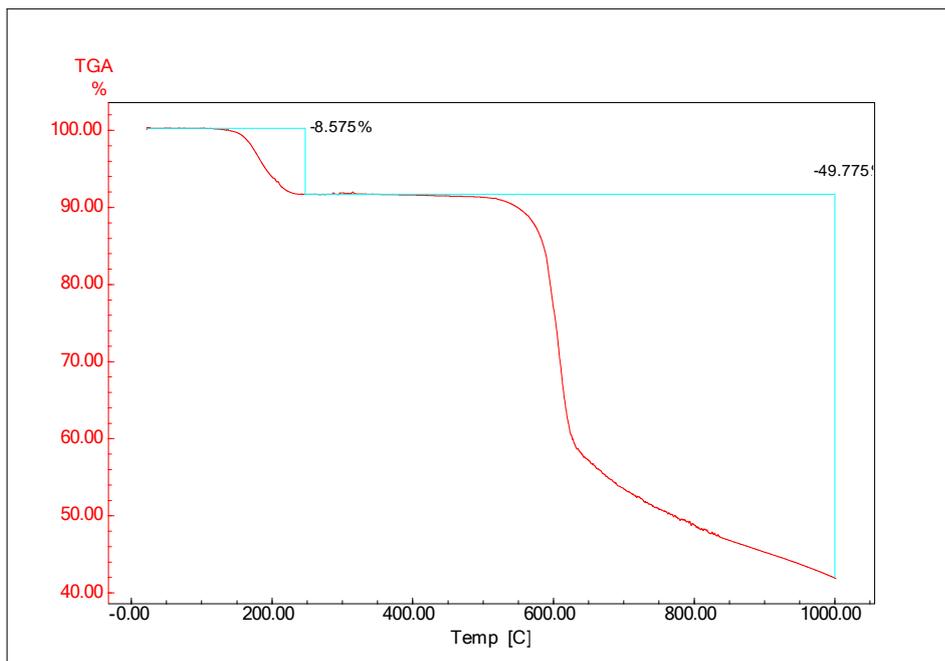


Figura A6.3: Termograma do compósito NdBDC@CA.

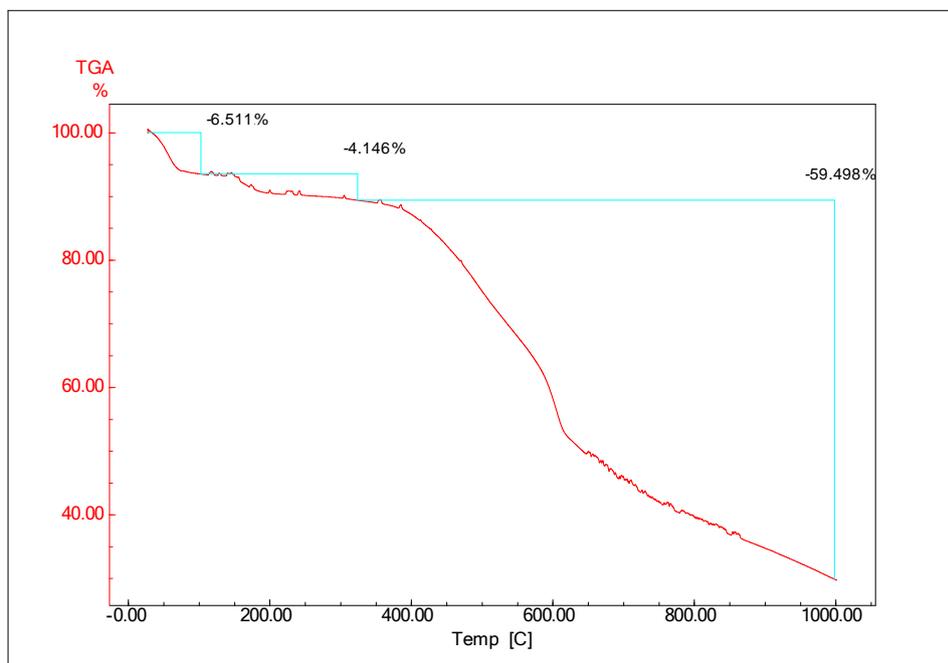


Figura A6.4: Termograma do compósito SmBDC@CA.

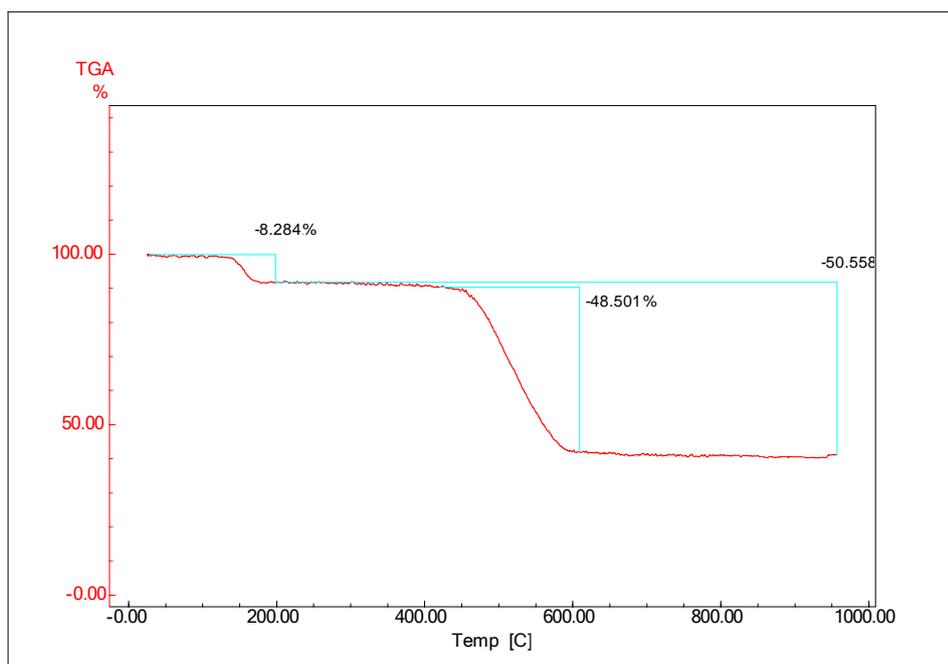


Figura A6.5: Termograma do compósito EuBDC@CA.

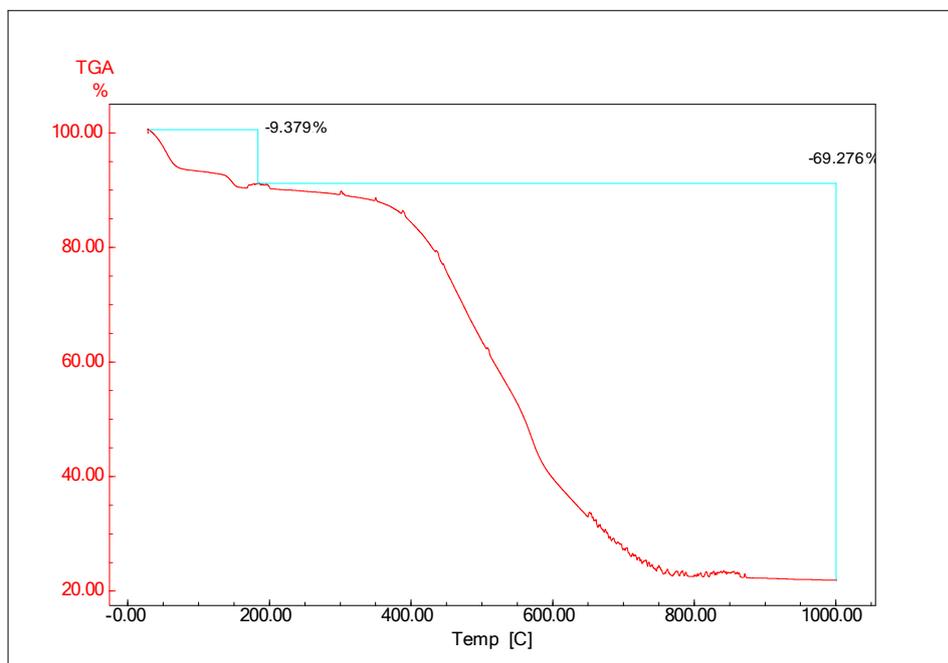


Figura A6.6: Termograma do compósito GdBDC@CA.

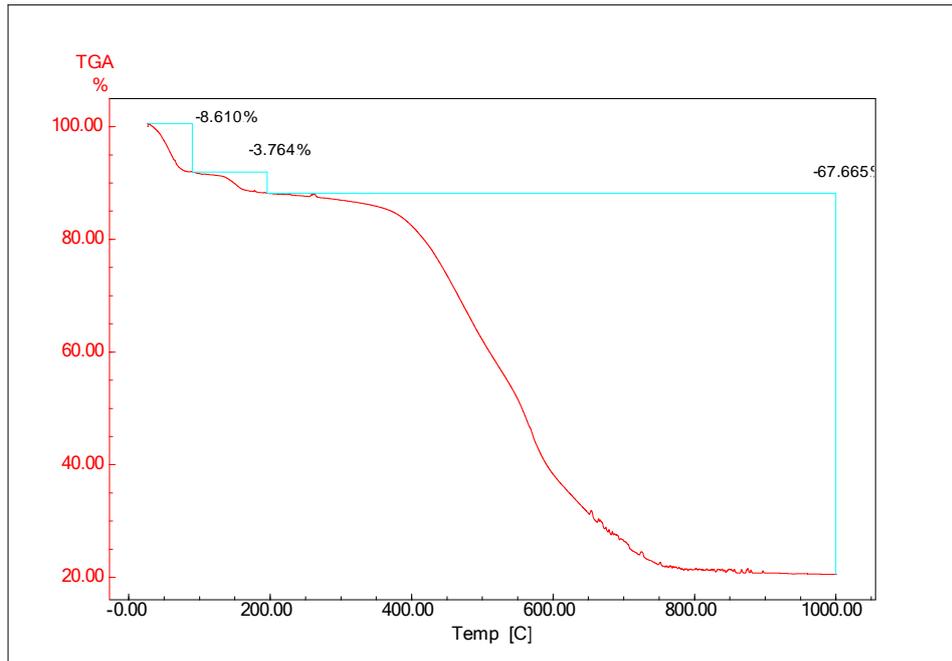


Figura A6.7: Termograma do compósito ErBDC@CA.

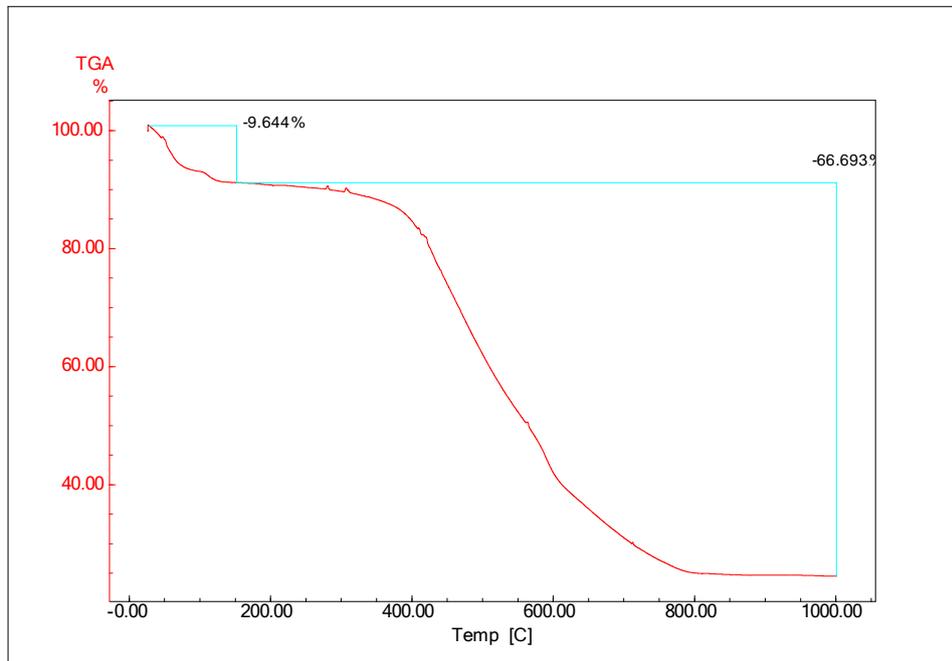


Figura A6.8: Termograma do compósito TmBDC@CA.

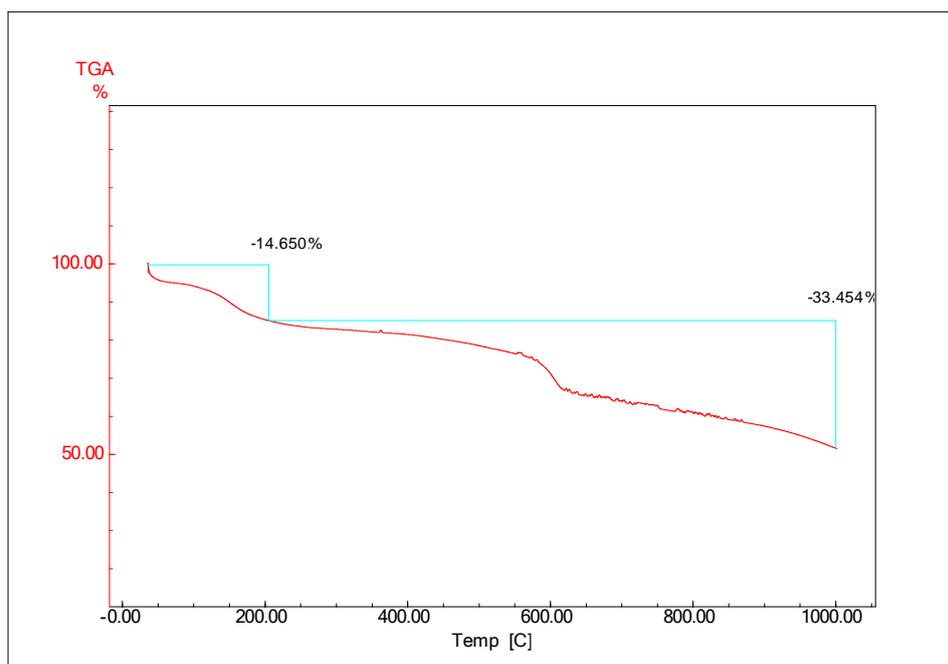


Figura A6.9: Termograma do composto misto EuNdBDC@CA.

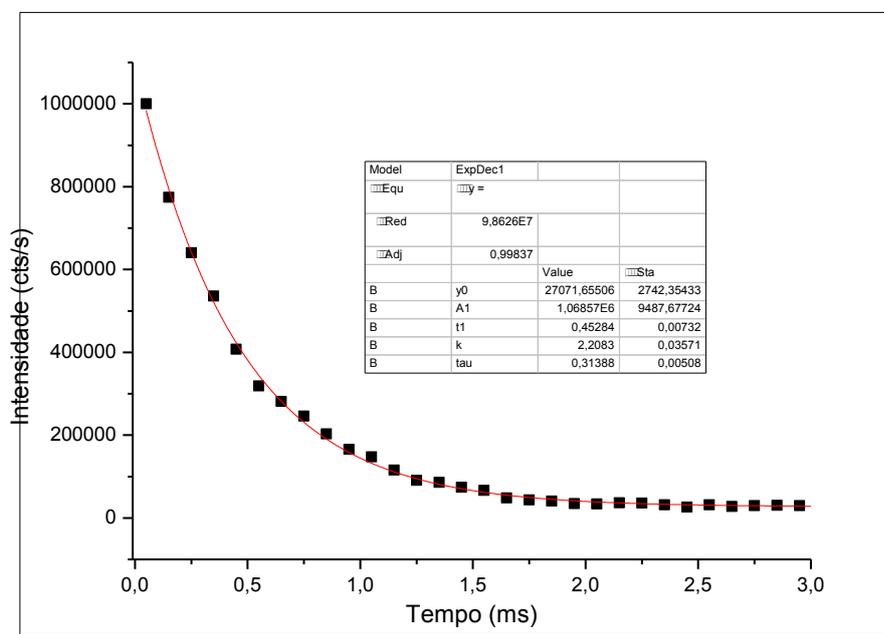


Figura A6.10: Curva de decaimento do tempo de vida do composto EuBDC@CA após a adsorção do corante alaranjado de metila, em pH = 3.

Tabela A6.1: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica do EuBDC@CA com o corante alaranjado de metila.

	Arad (s ⁻¹)	Anrad (s ⁻¹)	τ (ms)	η (%)
EuBDC@CA adsorvido com o MO em pH = 3	567,6	1640,7	0,45	25,7

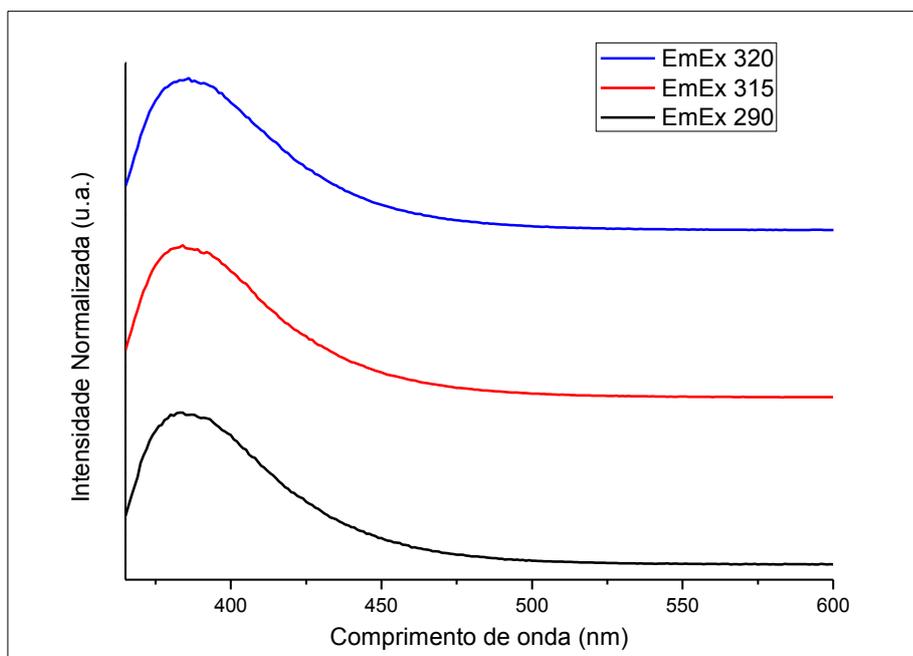


Figura A6.11: Espectro de emissão do GdBDC@CA adsorvido com o alaranjado de metila, em pH 3.

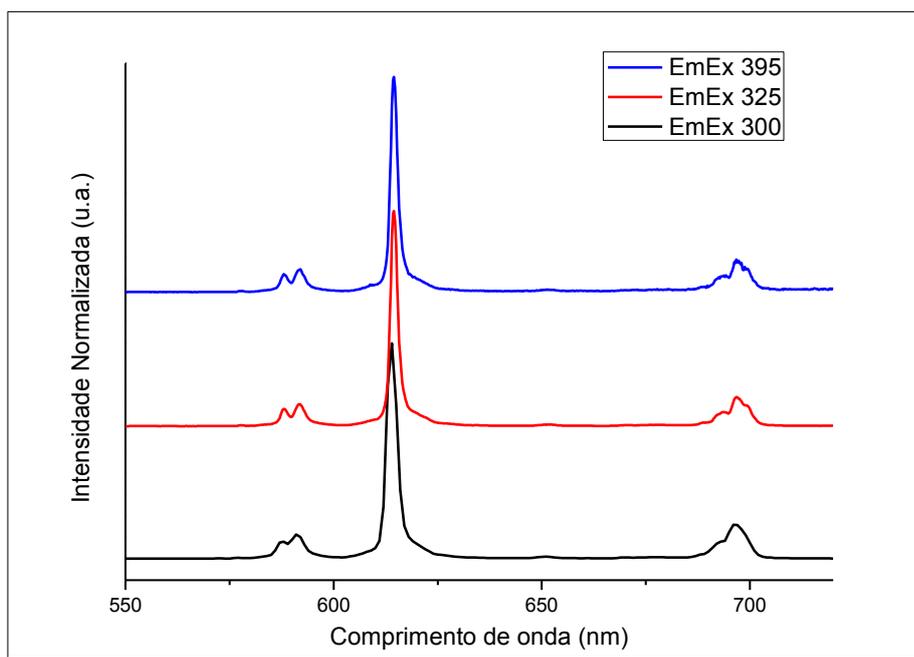


Figura 6.12: Espectro de emissão do EuBDC@CA adsorvido com o alaranjado de metila, em pH 7.

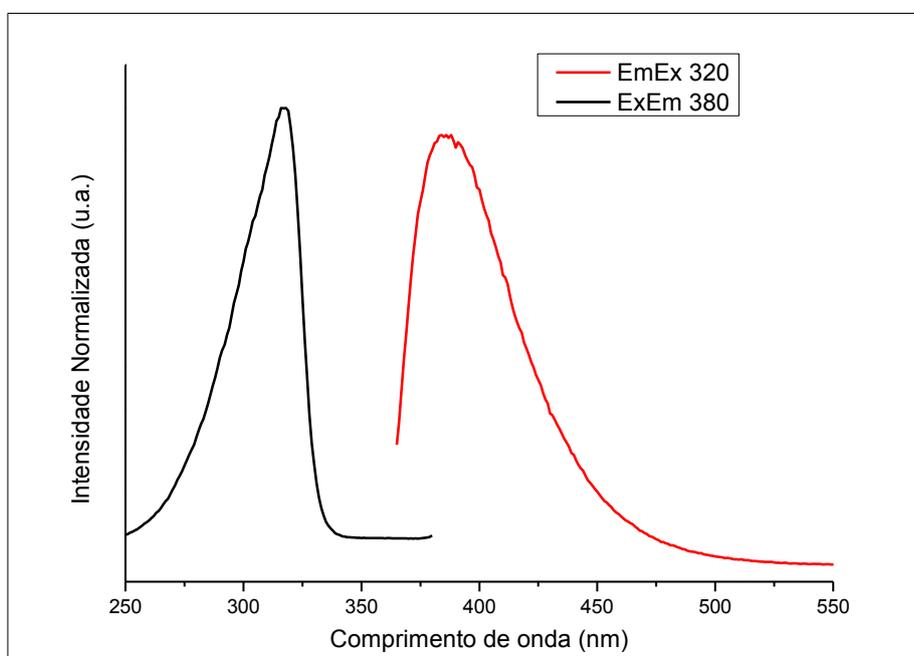


Figura A6.13: Espectro de excitação e emissão do GdBDC@CA adsorvido com o azul de metileno, em pH 3.

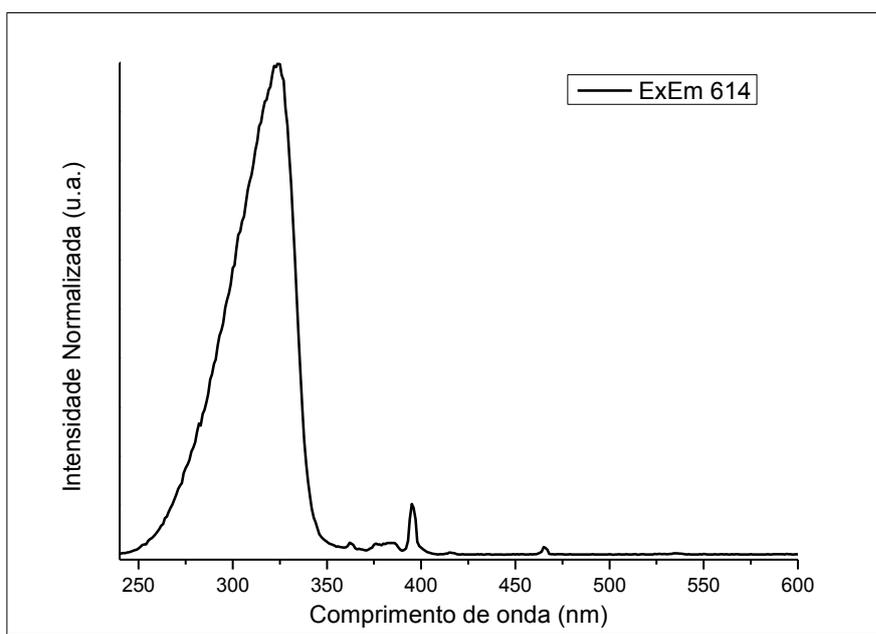


Figura A6.14: Espectro de excitação do EuBDC@CA adsorvido com os dois corantes, em pH = 5.

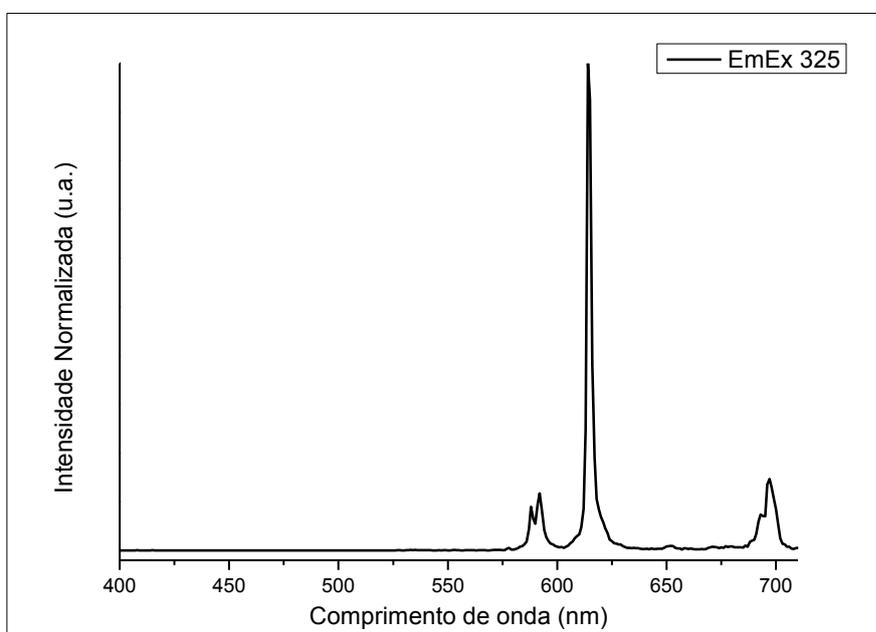


Figura A6.15: Espectro de emissão do EuBDC@CA adsorvido com os dois corantes, em pH = 5.

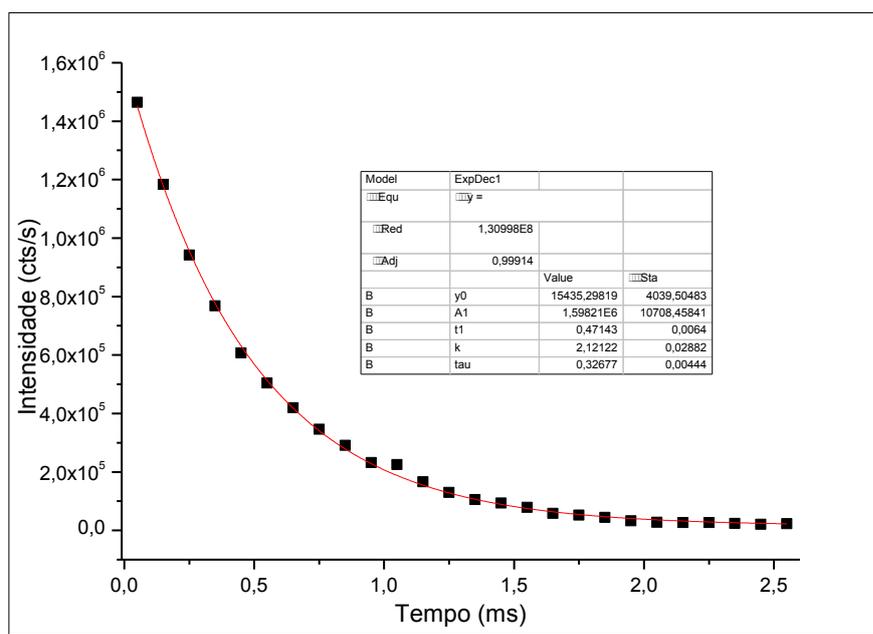


Figura 6.16: Curva de decaimento do tempo de vida do composto EuBDC@CA, após ter adsorvido os dois corantes, em pH = 5.

Tabela A6.2: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica do composto de európio em pH = 5.

	Arad (s ⁻¹)	Anrad (s ⁻¹)	τ (ms)	η (%)
EuBDC@CA adsorvido com o MO e MB em pH =5	401,9	1719,3	0,47	18,9

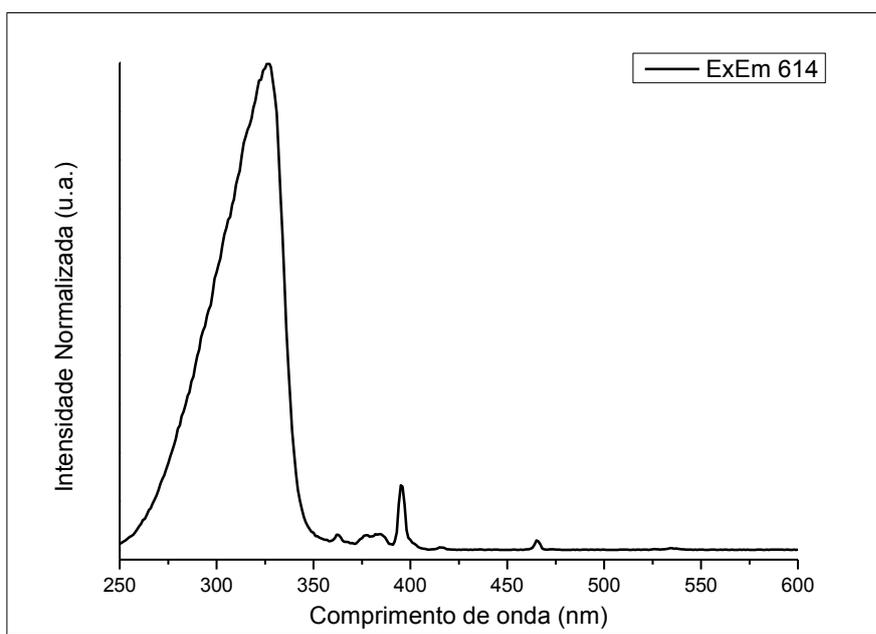


Figura A6.17: Espectro de excitação do EuBDC@CA adsorvido com os dois corantes, em pH = 9.

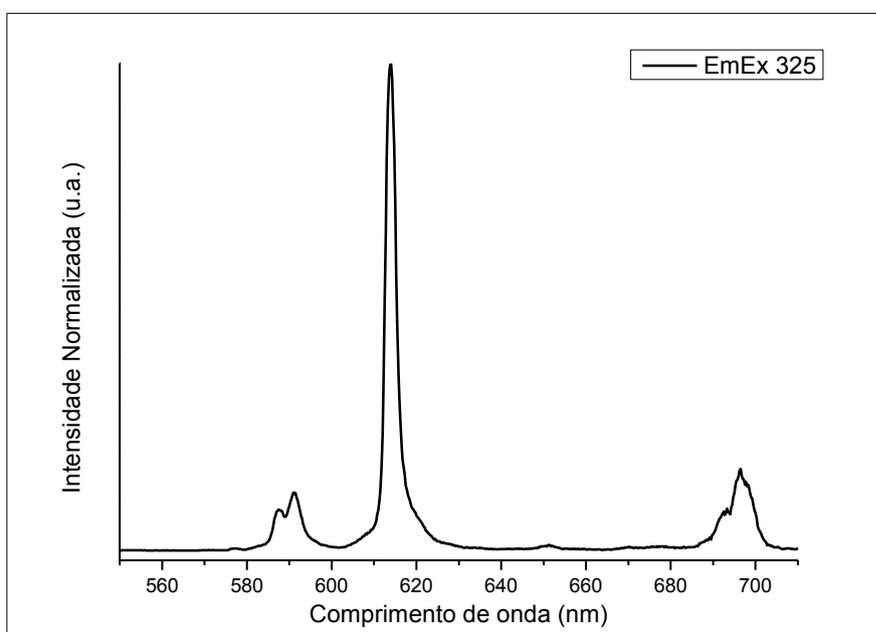


Figura A6.18: Espectro de emissão do EuBDC@CA adsorvido com os dois corantes, em pH = 9.

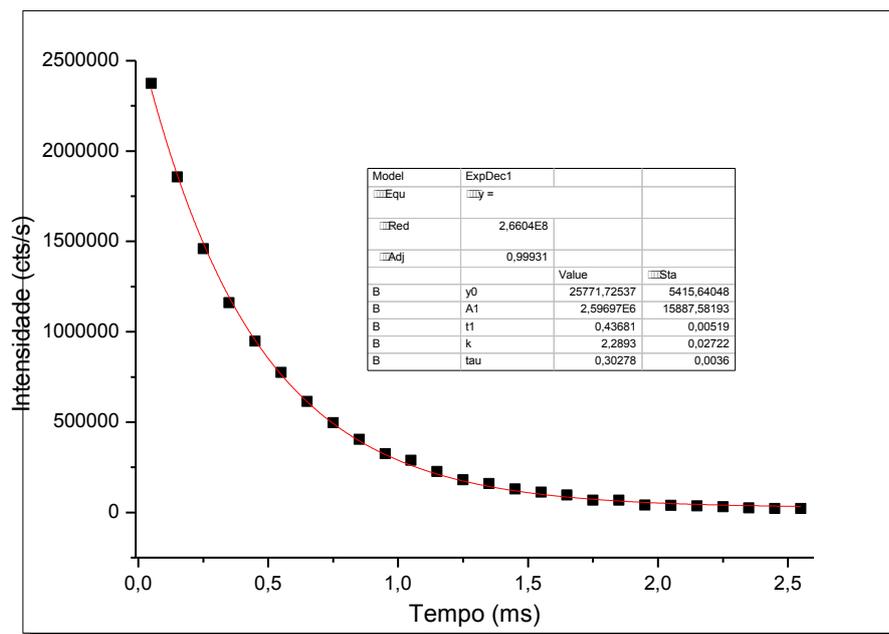


Figura A6.19: Curva de decaimento do tempo de vida do composto EuBDC@CA, após adsorção dos dois corantes, em pH = 9.

Tabela A6.3: Taxas radiativas, não radiativas, tempo de vida de emissão e eficiência quântica do composto de európio em pH = 9.

	Arad (s ⁻¹)	Anrad (s ⁻¹)	τ (ms)	η (%)
EuBDC@CA adsorvido com o MO e MB em pH =9	403,1	1886,2	0,44	17,6



Figura A6.20: Micrografia eletrônica do sistema PrBDC@CA.

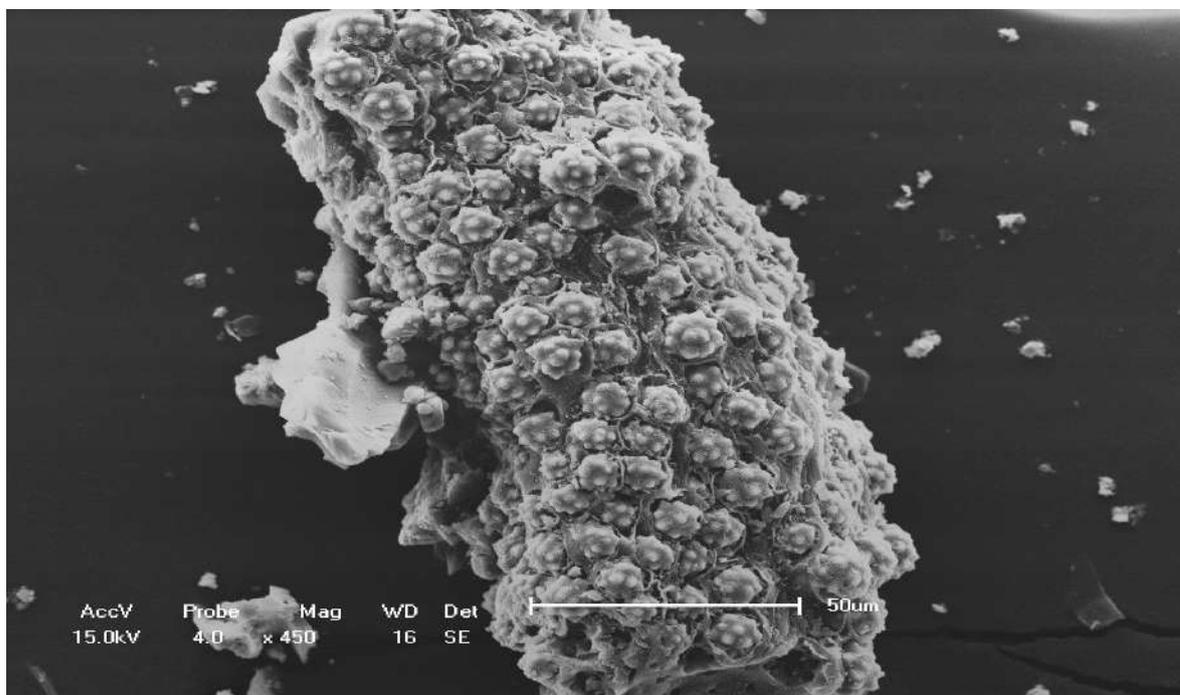


Figura A6.21: Micrografia eletrônica do sistema NdBDC@CA.

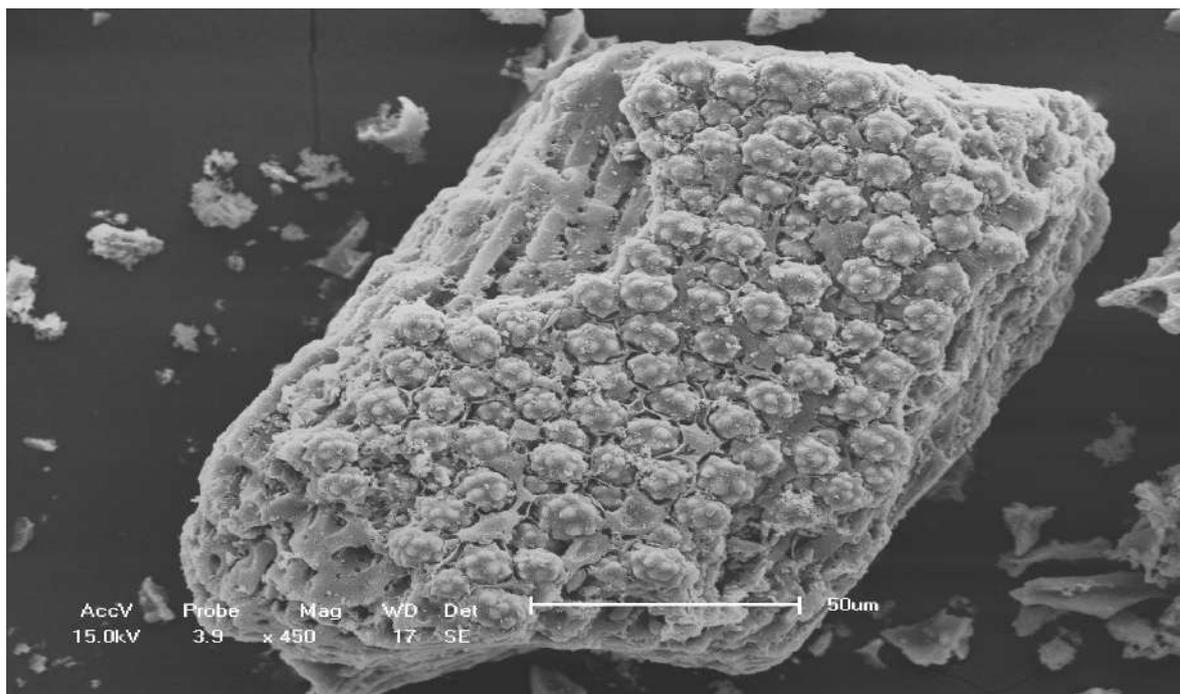


Figura A6.22: Micrografia eletrônica do sistema SmBDC@CA.

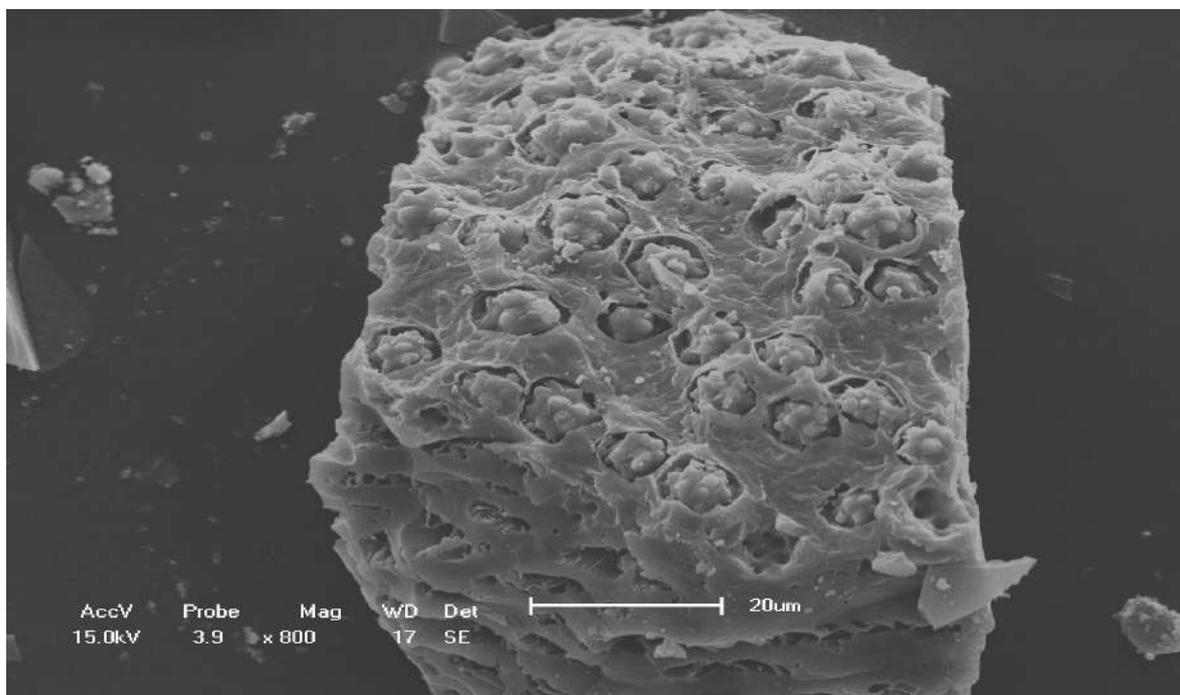


Figura A6.23: Micrografia eletrônica do sistema ErBDC@CA.

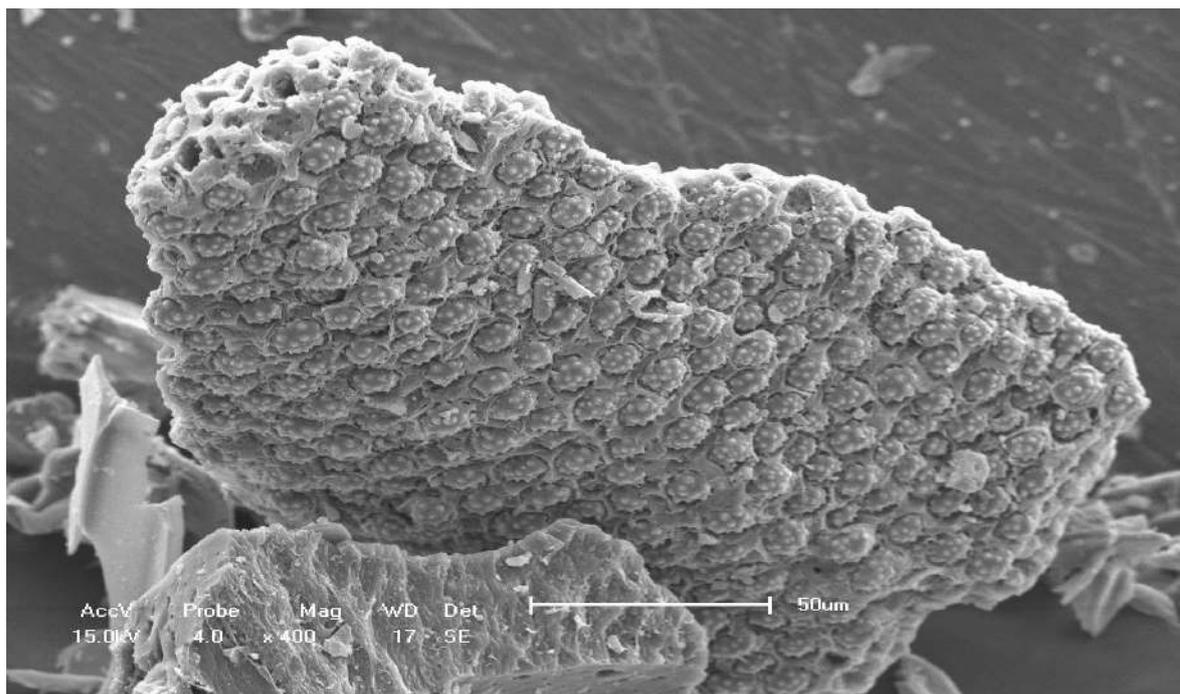


Figura A6.24: Micrografia eletrônica do sistema TmBDC@CA.

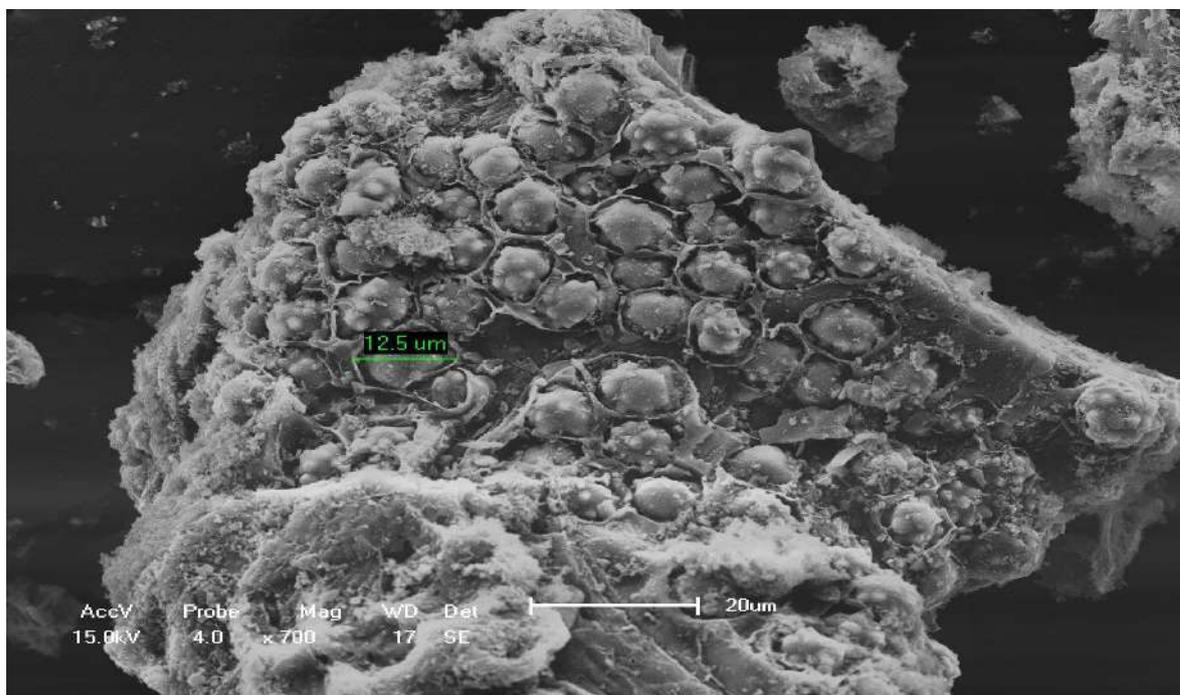


Figura A6.25: Micrografia eletrônica do sistema EuNdBDC@CA, com a marcação de diâmetro de poro.

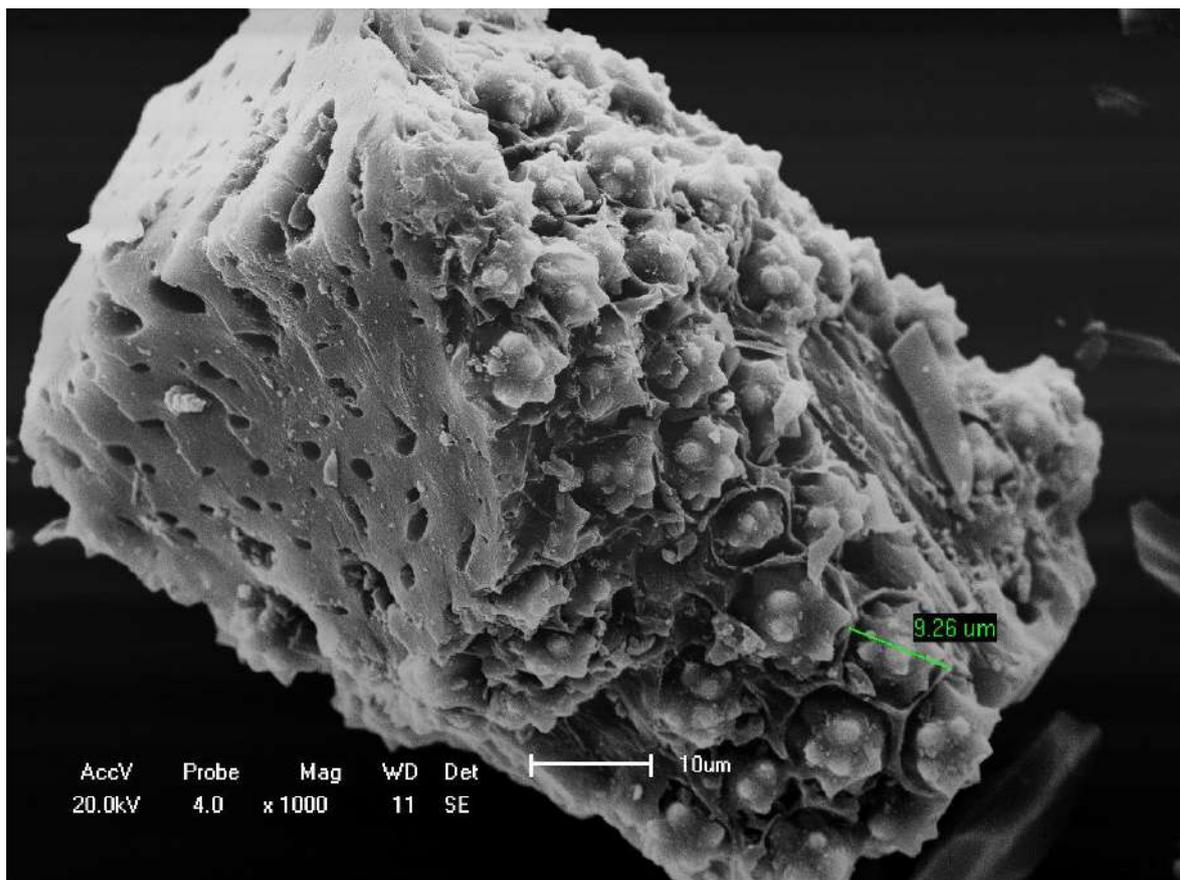


Figura A6.26: Micrografia eletrônica do sistema EuBDC@CA, com a marcação de diâmetro de poro.

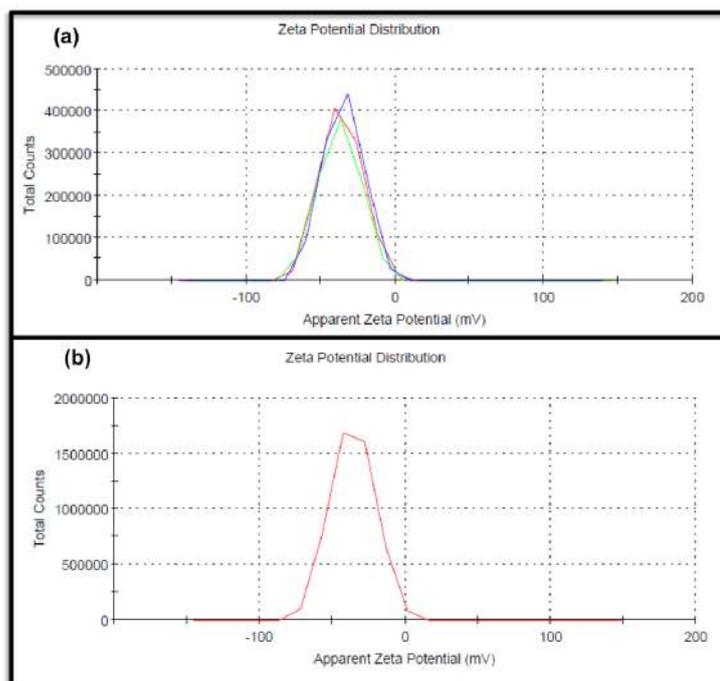


Figura A6.27: Análise em triplicata da distribuição do potencial zeta para o carvão ativado, em água (a), e a média das distribuições (b).

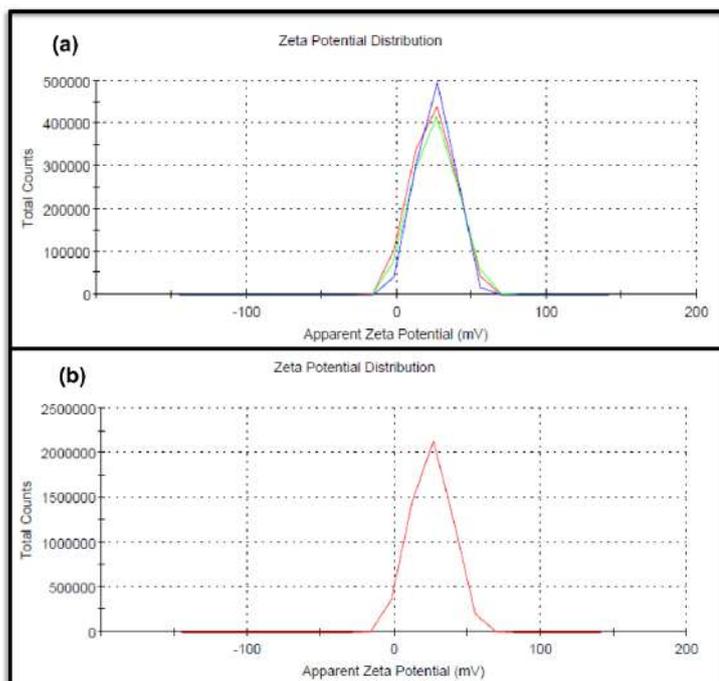


Figura A6.28: Análise em triplicata da distribuição do potencial zeta para o LnBDC@CA, em pH 3 (a), e a média dessas distribuições (b).

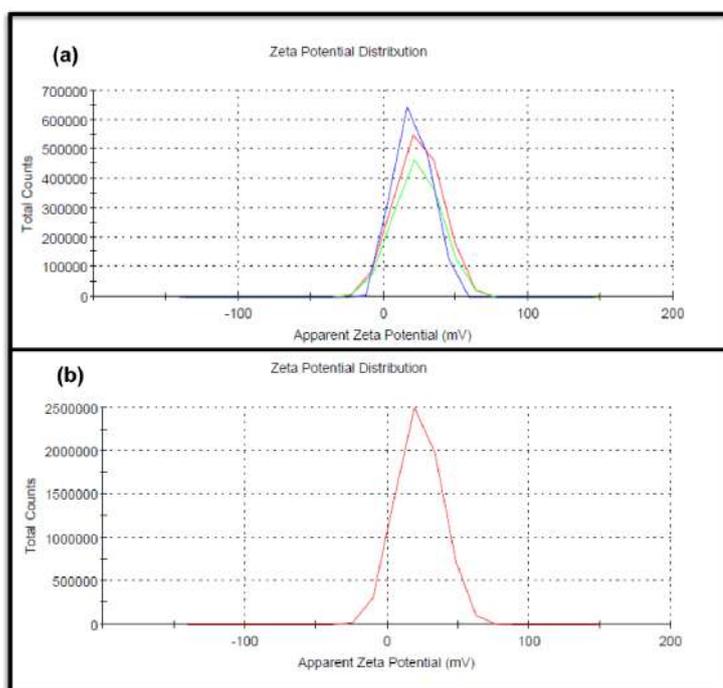


Figura A6.29: Análise em triplicata da distribuição do potencial zeta para o LnBDC@CA, em pH 5 (a), e a média dessas distribuições (b).

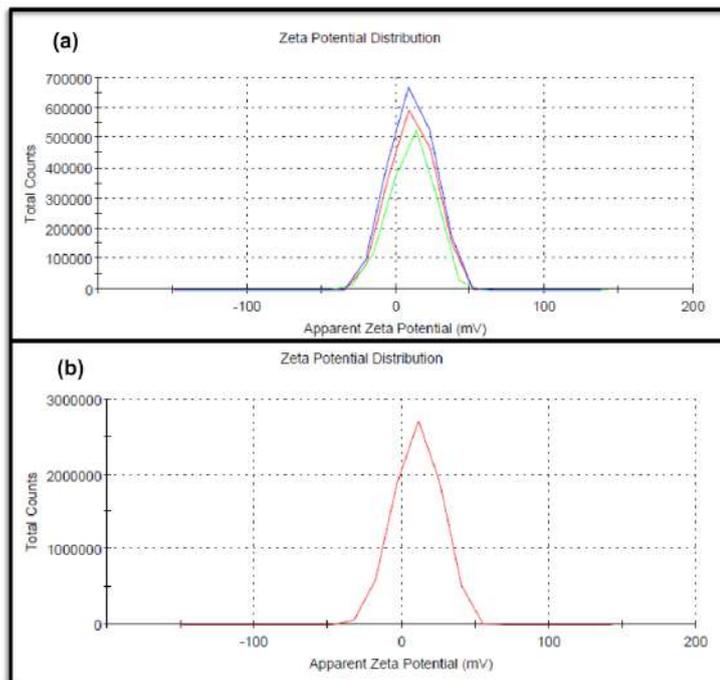


Figura A6.30: Análise em triplicata da distribuição do potencial zeta para o LnBDC@CA, em pH 7 (a), e a média dessas distribuições (b).

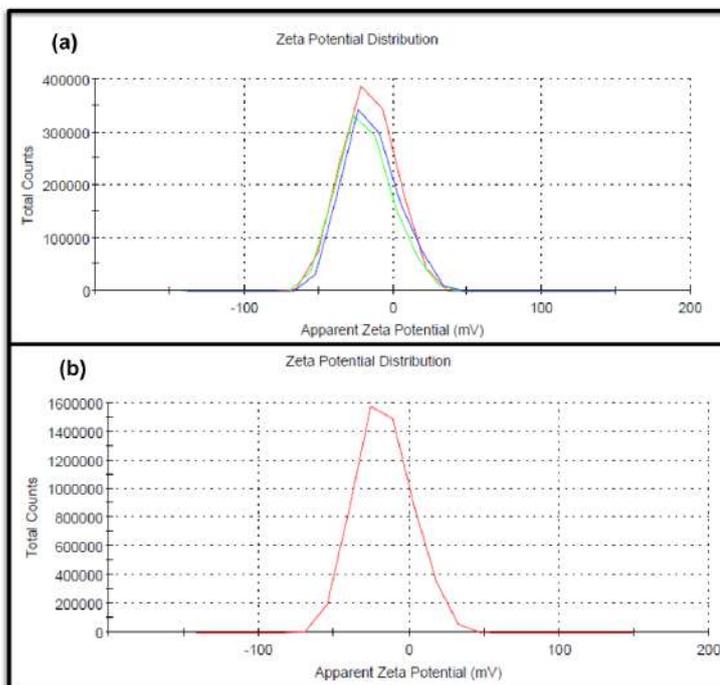


Figura A6.31: Análise em triplicata da distribuição do potencial zeta para o LnBDC@CA, em pH 9 (a), e a média dessas distribuições (b).

APÊNDICE D – Informações Complementares do Capítulo 7

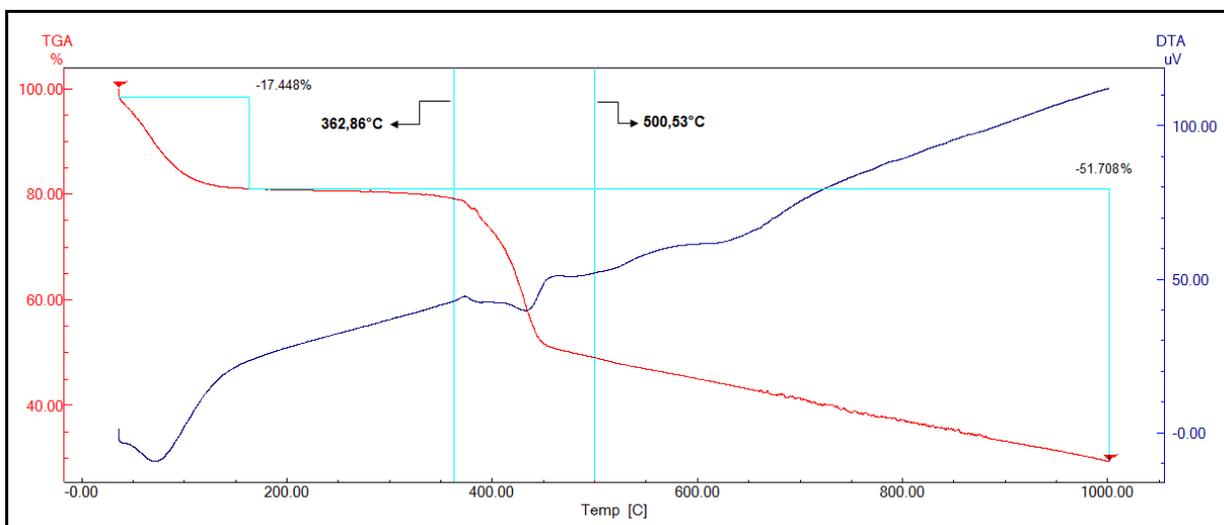


Figura A7.1: Termograma do composto CB[6]@CA.

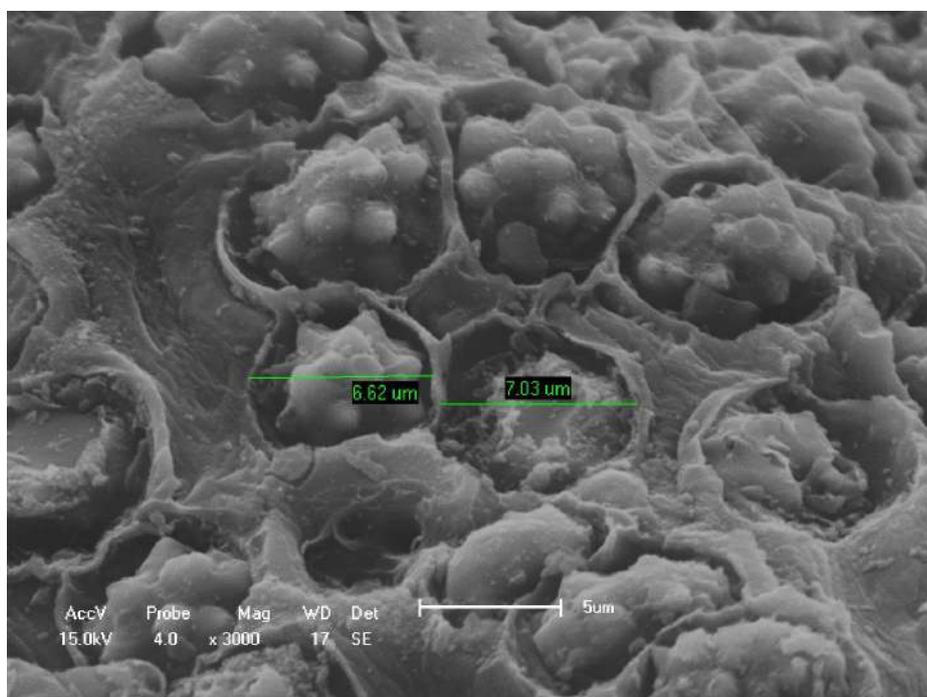


Figura A7.2: Micrografia eletrônica do sistema CB[6]@CA, com a marcação de diâmetro de poro.

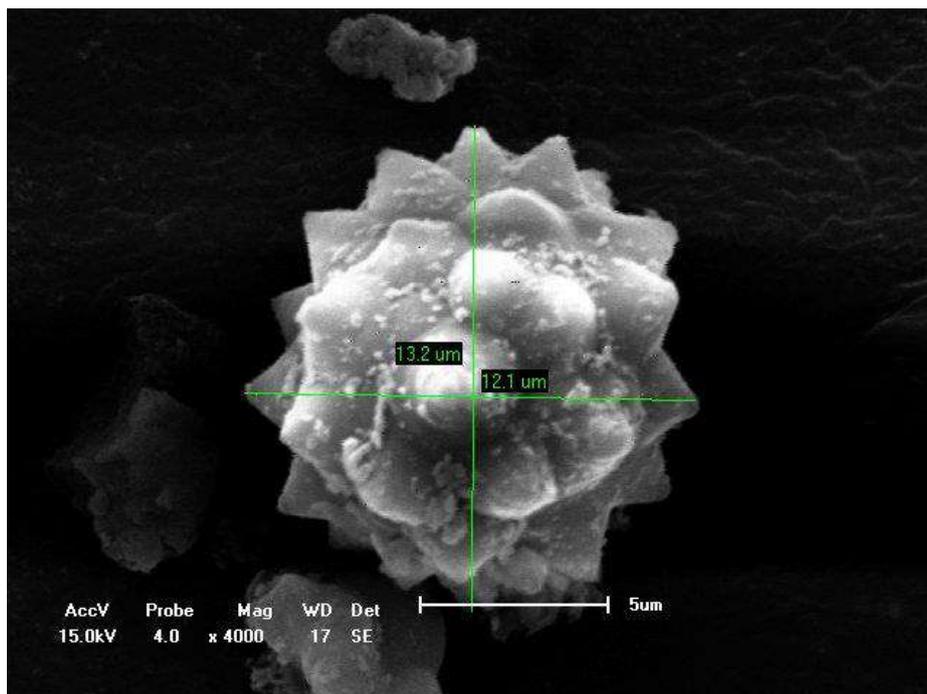


Figura A7.3: Micrografia eletrônica da CB[6], com perspectivas de suas dimensões.

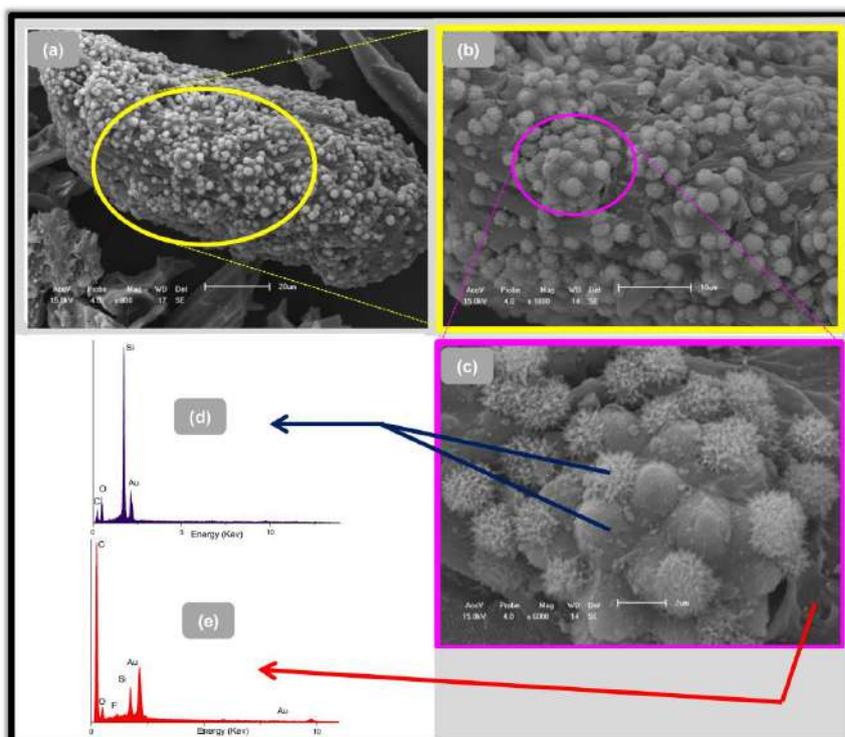


Figura A7.4: Imagem do CB[6]@CA (a); 1800X de magnificação (b); 6000x de magnificação do compósito (c); EDS no interior do poro (d) e EDS no exterior do poro (e).

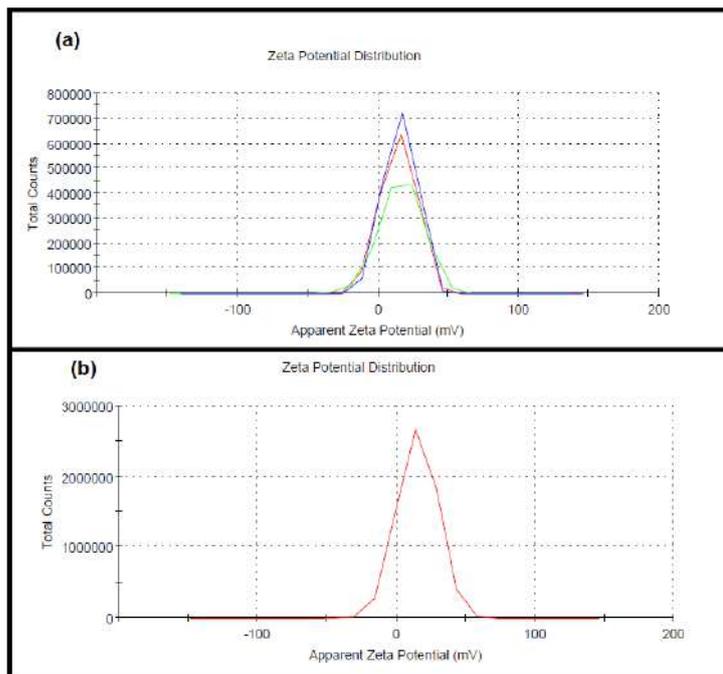


Figura A7.5: Análise em triplicata da distribuição do potencial zeta para o CB[6]@CA, em pH 3 (a), e a média dessas distribuições (b).

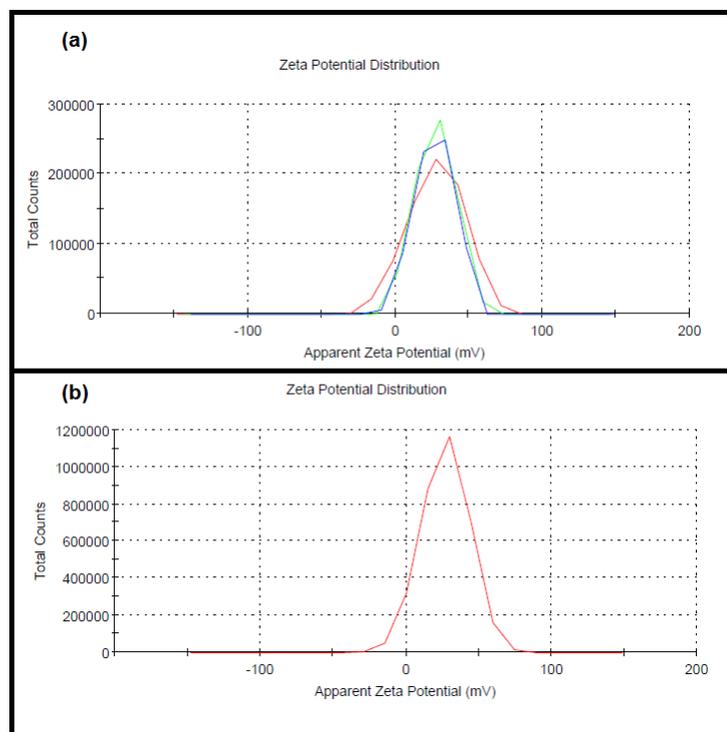


Figura A7.6: Análise em triplicata da distribuição do potencial zeta para o CB[6]@CA, em pH 5 (a), e a média dessas distribuições (b).

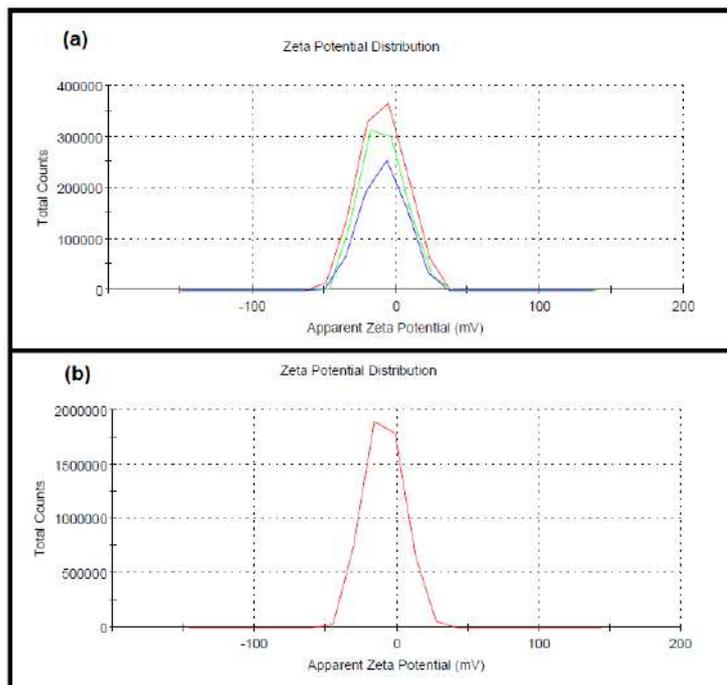


Figura A7.7: Análise em triplicata da distribuição do potencial zeta para o CB[6]@CA, em pH 7 (a), e a média dessas distribuições (b).

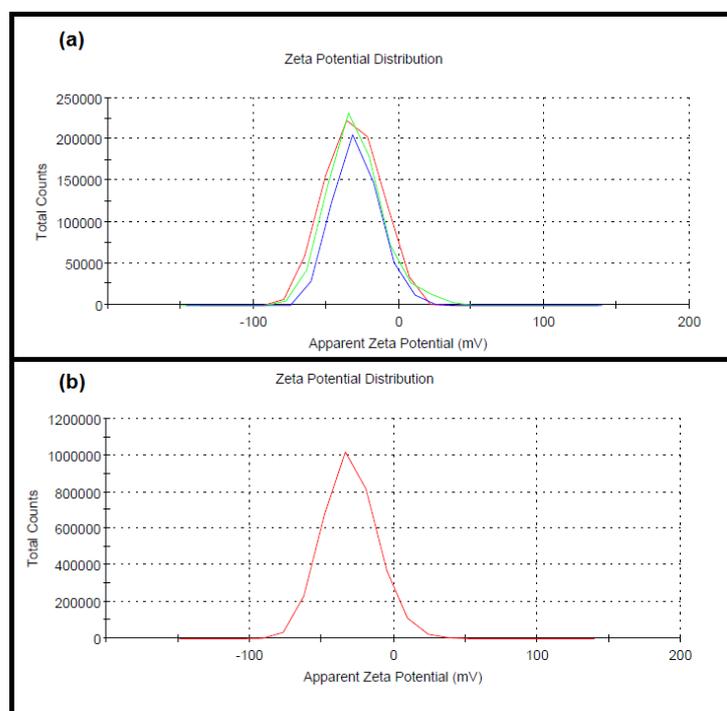


Figura A7.8: Análise em triplicata da distribuição do potencial zeta para o CB[6]@CA, em pH 9 (a), e a média dessas distribuições (b).

ANEXO 1 – Informes do Capítulo 4

Tabela A.4.1: Composição, Procedência e Pureza dos reagentes e solventes utilizados na síntese da MOF $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]$, dopada e não dopada com Eu^{3+} e Tb^{3+} .

	Composição	Procedência	Pureza
1,2,4,5-benzenotetracarboxílico Dianidrido- d_2 ou Dianidrido piromelítico- d_2	$C_{10}D_2O_6$	Sigma-Aldrich	98%
4-aminopiridina ou 4-piridinamina ou 4-piridilamina	$C_4H_6O_4$	Sigma-Aldrich	99,5%
Ácido Tereftálico ou ácido benzeno 1,4-dicarboxílico (BDC)	$C_8H_6O_4$	Sigma-Aldrich	98%
Nitrato de zinco	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	98%
Óxido de lantanídeos	Ln_2O_3 ($Ln = Eu^{3+}$ e Tb^{3+})	Sigma-Aldrich	99,9%
Etanol (Álcool etílico)	C_2H_6O	Dinâmica Ltda	PA
Ácido clorídrico	HCl	Microquímica	PA
Acetona	C_3H_6O	Sigma-Aldrich	99,9%
Ácido nítrico	HNO_3	Microquímica	PA
Diclorometano	$C_2H_2Cl_2$	Sigma-Aldrich	99,8%
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica Ltda	97,0%

ANEXO 2 – Informes do Capítulo 5

Tabela A5.1: Composição, Procedência e Pureza do ácido e dos óxidos metálicos empregados nos procedimentos experimentais para as sínteses dos compósitos: LnSuc@CA

	Composição	Procedência	Pureza
Ácido Succínico (suc.) ou ácido butanodióico	$C_4H_6O_4$	Sigma-Aldrich	99,5%
	Ln_2O_3		
Óxido de lantanídeos	(Ln = Pr; Nd; Sm; Eu; Gd; Tb; Dy Er; Tm e Yb)	Sigma-Aldrich	99,9%

Tabela A5.2: Dados mais importantes das reações entre íons lantanídeos e o ácido succínico^[204].

MOF	T(°C)	pH	t(h)	Nº coord.	Sistema	Dimen.	Prop. (Metal/ligante)
[Pr ₂ (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂].H ₂ O	180	5-6	72	9	Mono c2/c	3D	1:1
[Ln ₂ (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂].H ₂ O Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Dy	175	-	24	9	Mono /2/a	3D	1:1,5
[Eu ₂ (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂]	160	-	72	9	Triclin. P-1	3D	1:1
[Gd ₂ (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂]	170	2	96	9	Triclin. P-1	3D	1:1,5
[Dy ₂ (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂].H ₂ O	170	5,3	72	9	Mono c2/c	3D	1:1
[Er ₂ (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂].H ₂ O	160	7	96	9	Mono c2/c	3D	1:1
[Tm ₂ (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂].H ₂ O	100	5-6	96	9	Triclin. P-1	3D	1:1
[Yb ₂ (Suc) ₃]	180	3,5	90	9	Triclin. P-1	3D	1:1,5

ANEXO 3 – Informes do Capítulo 6

Tabela A6.1: Composição, procedência e pureza do ácido e dos óxidos metálicos empregados nos procedimentos experimentais para as sínteses dos compósitos: LnBDC@CA

	Composição	Procedência	Pureza
Ácido Tereftálico ou ácido benzeno 1,4-dicarboxílico (BDC)	$C_8H_6O_4$	Sigma-Aldrich	98%
	Ln_2O_3		
Óxido de lantanídeos	(Ln = Pr^{3+} ; Nd^{3+} ; Sm^{3+} ; Eu^{3+} ; Gd^{3+} ; Tb^{3+} ; Er^{3+} ; Tm^{3+})	Sigma-Aldrich	99,9%

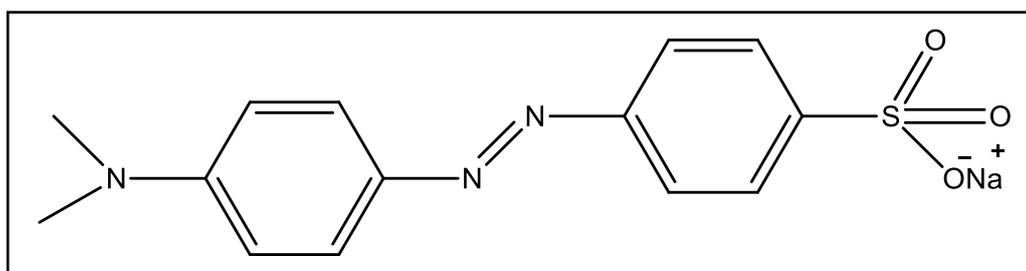


Figura A6.1: Fórmula estrutural da molécula do corante alaranjado de metila

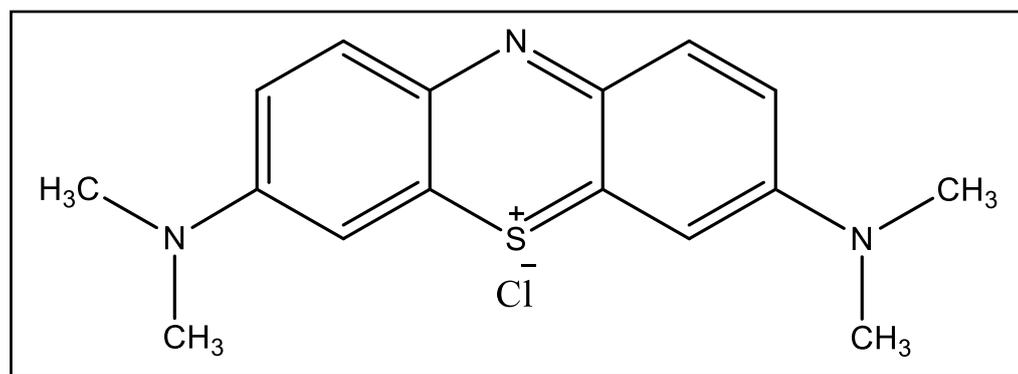


Figura A6.2: Fórmula estrutural da molécula do corante azul de metileno