



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

Leonis Lourenço da Luz

**Impressos e Bio-híbridos Luminescentes Baseados
em Ln-MOFs**

Recife

2018

Leonis Lourenço da Luz

Impressos e Bio-híbridos Luminescentes Baseados em Ln-MOFs

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Severino Alves Júnior (UFPE)

Co-orientador: Marcelo O. Rodrigues (UnB)

Marcos Malta dos Santos (UFBA)

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

L979i Luz, Leonis Lourenço da
Impressos e bio-híbridos luminescentes baseados em Ln-
MOFs / Leonis Lourenço da Luz. – 2018.
236 f.: fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Química Fundamental. Recife, 2018.
Inclui referências e apêndices.

1. Química Inorgânica. 2. Metal-organic Framework . 3. Lantanídeos
4. Bio-híbridos. I. Alves Júnior, Severino (orientador). II. Título.

546.41 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-05

LEONIS LOURENÇO DA LUZ

Impressos e Bio-Híbridos Luminescentes Baseados em Ln-MOFs

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

Aprovado em: 05/04/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Severino Alves Junior (Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Walter Mendes de Azevedo

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Ivani Malvestiti

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Eduardo Padrón Hernandez

Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Renato Evangelista de Araújo

Departamento de Eletrônica e Sistemas
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Ricardo Luiz Longo

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico estas páginas aos meus pais, Lúcia e Severino, pelo apoio, incentivo e, acima de tudo, me ensinarem o sentido de dignidade.

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo incentivo, suporte e amor compartilhado.

À minha companheira, Cecília, pelas trocas de conhecimento, parceria, cumplicidade, dedicação e amor compartilhado.

Aos meus orientadores e idealizadores deste projeto, Severino Alves Júnior, Marcelo Oliveira Rodrigues e Marcos Malta, por me conduzirem durante a realização deste trabalho, pela amizade e pelo conhecimento compartilhado.

Aos professores do Departamento de Química Fundamental pelo conhecimento compartilhado, pela disponibilidade, em especial aos professores Alfredo Arnóbio da Gama, Oscar Malta, Ricardo Longo e Eduardo Falcão.

À professora Daniela Navarro, pelos conselhos que me trouxeram até aqui.

Aos amigos e colegas de grupo, pelas discussões científicas, parceria, amizade e por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável e frutífero.

Aos técnicos da central analítica, em especial a Eliete, pelo suporte nas análises realizadas.

À professora Regina, aos amigos Adriana Fontes e Jeferson Rosário, e o laboratório Laboratório de Biotecnologia e Química de Microorganismos (LBQM) do Instituto Federal da Bahia, pelo suporte essencial ao desenvolvimento dos bio-híbridos.

Ao professor Celso Pinto, seu estudante, Edson, e o laboratório de polímeros não-convencionais (PNC - UFPE), ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pelo suporte nas caracterizações.

Ao professor Jaroslaw Chojnacki (departamento de química da Universidade de Gdansk) pela coleta e refinamento dos dados de raios X de monocristal.

A todos os amigos que me acompanharam nesta caminhada.

Às instituições que apoiaram financeiramente através do fornecimento de bolsa e recursos para os custos no desenvolvimento deste trabalho: UFPE, FACEPE, FINEP, CNPq e CAPES.

RESUMO

Este trabalho visa explorar o processo de síntese de redes metal-orgânicas com íons lantanídeos (Ln-MOFs), tais como, $[\text{Ln}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} e Gd^{3+}) acelerado por agente precipitante, determinar suas estabilidades química e física, e suas propriedades ópticas no desenvolvimento de impressos e bio-híbridos luminescentes. Utilizando solvente de precipitação (metanol, etanol ou i-propanol), conseguiu-se reduzir o tempo de síntese destas Ln-MOFs de 15-20 dias para poucos minutos. Estas MOFs isoestruturais foram caracterizadas por raios X de pó e de monocristal, espectroscopias no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de fotoluminescência, análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Eu-MOF (R-MOF), Tb-MOF (G-MOF), Gd-MOF (B-MOF) e Nd-MOF (BIR-MOF) apresentam fotoluminescência no vermelho ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, J = 0, 1, 2, 3 e 4), verde ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, J = 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6), azul ($\pi^* \rightarrow \pi$) e azul/infravermelho ($\pi^* \rightarrow \pi/{}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J$, J = 11/2 e 13/2), respectivamente. O processo de precipitação das Ln-MOF mediado por solvente de cristalização possibilitou a deposição destas MOFs sobre substratos flexíveis empregando impressoras jato-de-tinta comum. Com esta metodologia, realizou-se a deposição de R-MOF, G-MOF, BIR-MOF e padrões combinados destas. As propriedades ópticas das Ln-MOFs permitiram a previsibilidade de cor, viabilizou a geração de códigos de barra luminescentes e, conseqüentemente, a codificação de informações. Dentre os impressos, os em papel vegetal apresentaram as melhores propriedades mecânicas e térmicas, com a possibilidade de impressão de textos sobre as MOFs depositadas sem alteração das propriedades luminescentes do material. Esta propriedade habilita a inclusão destas MOFs como dispositivo de segurança em impressos em geral. As estabilidades químicas e físicas das Ln-MOFs foram utilizadas como critério para sua escolha no desenvolvimento de bio-híbridos luminescentes, Fungo/Ln-MOF (Ln = Eu e Tb), a partir do cultivo dos fungos filamentosos *Aspergillus Niger*, *Phialomyces Macrosporos*

ou *Trichoderma*, em solução de glicose 0,2% e cristais de Eu-MOF e Tb-MOF suspensos. Os bio-híbridos foram caracterizados por raios X de pó, TGA, microscopias de fluorescência, microscopia confocal, MEV e espectroscopia de luminescência. Em conjunto, estas técnicas mostraram que os cristais das Ln-MOFs foram incorporados pelos fungos e não sofreram nenhum processo de decomposição. Além disso, as microscopias mostraram que as hifas fúngicas foram completamente revestidas com MOF. As imagens de microscopia de fluorescência revelam ainda o preenchimento dos vacúolos das espécies *Phialomyces macrosporos* e *Trichoderma*, e a cor de fotoluminescência adquiridas pelas hifas fúngicas após a incorporação das Ln-MOF. Esta abordagem experimental para a obtenção de bio-híbridos Fungo/Ln-MOF abre precedentes para a exploração de sistemas desta natureza, por exemplo, em catálise heterogênea e tratamento de doenças infecciosas e parasitárias.

Palavras chaves: *Metal-organic Framework*. MOF. Bio-híbridos. Lantanídeos. Luminescência. Impressos luminescentes.

ABSTRACT

This work aims at exploring the process of synthesis of the metal-organic frameworks based on lanthanide ions (Ln-MOFs), such as $[\text{Ln}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ e Gd^{3+}) accelerated by precipitating agent, ascertain their chemical and physical stabilities, and their optical properties in the development of luminescent printed and bio-hybrids materials. Using a precipitation solvent (methanol, ethanol or i-propanol), the time of synthesis of the Ln-MOFs was reduced from 15-20 days to a few minutes. These isostructural MOFs were characterized by powder and single crystal X-ray diffraction, Fourier-transform infrared (FTIR) and photoluminescence spectroscopies, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The Eu-MOF (R-MOF), Tb-MOF (G-MOF), Gd-MOF (B-MOF) e Nd-MOF (BIR-MOF) have shown photoluminescence in the red (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J, J = 0, 1, 2, 3$ and 4), green (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J, J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ and 6), blue ($\pi^* \rightarrow \pi$) e blue/NIR ($\pi^* \rightarrow \pi/{}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J, J = 11/2$ and $13/2$), respectively. The solvent-mediated crystallization process of Ln-MOFs has allowed the deposition of these MOFs on flexible substrates employing common inkjet printers. With this methodology, we perform the deposition of R-MOF, G-MOF, BIR-MOF and combined patterns of these. The optical properties of the Ln-MOFs allowed the predictability of color, enabled the generation of luminescent bar codes and, consequently, encoding information. Among the printed materials, the vegetal paper sheet printed material exhibits the best mechanical and thermal properties, with the possibility of printing texts on the luminescent printed material without changing its luminescent properties. This property enables the inclusion of these MOFs as a printed security device. The most chemically and physically stable of Ln-MOFs were used in the development of luminescent bio-hybrids, Fungus/Ln-MOF ($\text{Ln} = \text{Eu}$ and Tb), by cultivating filamentous fungi *Aspergillus Niger*, *Phialomyces Macrosporos* or *Trichoderma*, in a 0.2% glucose solution with suspended Eu-MOF and Tb-MOF crystals. The bio-hybrids were characterized by powder X-rays diffraction, TGA,

fluorescence microscopy, confocal microscopy, SEM and luminescence spectroscopy. Together, these techniques showed that the Ln-MOFs crystals were incorporated by the fungi and did not undergo any decomposition processes. In addition, microscopies showed that the fungal hyphae were completely coated by MOF. The fluorescence microscopy images also showed the filling of the vacuoles of the *Phialomyces macrosporos* and *Trichoderma*, and the color of photoluminescence acquired by the fungal hyphae after the incorporation of the Ln-MOF. This experimental approach for obtaining fungus/Ln-MOF bio-hybrids opens up perspective for the exploration of these systems in heterogeneous catalysis, treatment of infectious and parasitic diseases, for example.

Keywords: Metal-organic Framework. MOF. Bio-hybrids. Lanthanides. Luminescence. printed luminescent.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 -** Representação esquemática da formação de redes de coordenação 1D, 2D e 3D.
..... 33
- Figura 2 -** (a) Classes de ligantes tipicamente utilizados na obtenção de polímeros de coordenação. (b) Modos de coordenação observados entre carboxilatos e íons de metais: (i) η_1 (monodentado); (ii) η_2 (quelatos); (iii) $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ (O, O) (ponte oxo); (iv) $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZZ (bidentado ponte; Syn-Syn); (v) $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ EE (bidentado ponte; anti-anti); (vi) $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE (bidentado ponte; Syn-anti); (vii) $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$ (quelato e ponte oxo); (viii) $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$ (ponte bidentado e oxo); e (ix) $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^2$ (quelato e ponte oxo) (WANG; ZHENG, 2010). 34
- Figura 3 -** Estruturas cristalinas das IRMOF-n (n = 1-7, 8, 10, 12, 14 e 16). As IRMOFs-9, 11, 13 e 15 por apresentarem estruturas interpenetradas, não foram apresentadas (EDDAOUDI, 2002). 36
- Figura 4 -** Arranjos esquemáticos de métodos de síntese de MOFs empregados atualmente. (a) Cistalização aberta, (b) hidro/solvotérmica, (c) hidro/solvotérmica assistida por micro-ondas, (d) sonoquímica, (e) eletroquímica, (f) ionotérmica, (g) microfluidica, (h) conversão gel-seco, (i) mecanoquímica e (j) ablação a laser. Modificado das referências (STOCK; BISWAS, 2012)(LEE; KIM; AHN, 2013)(DA COSTA; DE AZEVEDO, 2016). 41
- Figura 5 -** O efeito na morfologia do cristal da MOF $[\text{Cu}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})]_n$ (ndc = naftalenodicarboxilato, dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano), pela ação dos agentes direcionadores de estrutura, ácido monocarboxílico e amina durante a síntese. 43
- Figura 6 -** Arranjo experimental da síntese de MOFs empregando metodologia sonoeletroquímica (DA SILVA et al., 2016). 44

- Figura 7 -** Representação esquemática do caráter superhidrofóbico da MAF-6; cromatograma mostrando a separação de misturas de benzeno, cicloexeno e cicloexano (superior direito); perfil de avanço transitório para uma mistura 85/5/5/5 de água/metanol/etanol/benzeno a 100 kPa em MAF-6 a 298 K (inferior direito) (WANG et al., 2016a) (HE et al., 2015). 46
- Figura 8 -** (a) Classificação de MOFs: 1^a geração - MOFs colapsam com a remoção de hóspedes, 2^a geração - MOFs têm porosidade permanente e mantêm a estrutura após a remoção de hóspedes, 3^a geração - MOFs mostram propriedades flexíveis e dinâmicas, e 4^a geração - MOFs pode sustentar a estrutura mesmo após pós-processamento (posições modificáveis: (1) sítios metálicos ou *clusters*, (2) ligantes orgânicos, e (3) espaços vazios). (b-d) Representação esquemática da estrutura de cristal de (a) [Y(H₅btp)] 5,5H₂O (1), (b) [Y(H₅btp)] 2,5H₂O (2), e (c) (H₃O)[Y₂(H₅btp)(H₄btp)] H₂O (3) vista em perspectiva ao longo da direção (100) da célula unitária. As interações supramoleculares envolvendo as moléculas de água e os grupos fosfonato são enfatizadas. Adaptado de (LIU et al., 2014) e (FIRMINO et al., 2017). 48
- Figura 9 -** Isotherma de adsorção total de CH₄ com (a) Co(bdp) e (b) Fe (bdp) a diferentes temperaturas (círculos preenchidos pertencem a curvas de adsorção, círculos abertos pertencem a curvas de dessorção). (c) Transição de fase da MOF Co(bdp) durante a adsorção/dessorção de CH₄ (LI et al., 2017a). 49
- Figura 10 -** Representação esquemática da utilização de MOFs de lantanídeos em cartuchos de munição (WEBER et al., 2011). 52
- Figura 11 -** (a) Microcantilever piezoresistivo baseado em MOF; (b) MOFs depositadas sobre eletrodos QCM (microbalança de cristal de quartzo) de ouro, (c) filme da MOF HKUST-1 sobre eletrodos de alumínio, (d) manipulação magnética de

ZIF-8 contendo nanopartículas de Fe₃O₄, (e) libertação de fármaco induzida por luz no infravermelho próximo a partir de MOF contendo nanobastões de ouro; (f) capilar de sílica fundida revestida com MOF-5, (g) esperas magnética de sílica revestida com HKUST-1, (h) Compósito magnético de MOF-5 e absorção de benzantraceno; (i) conjunto de micro-separador incorporado com HKUST-1, (j) estrutura aromática porosa com um rotor p-fenileno destacado; (k) projeção de um "barco" MOF-peptídeo ao redor da placa de Petri; (l) molécula de tetracianoquinodimetano no interior de um filme de HKUST-1; (m) padrões de MOF criados por litografia UV; (n) MOFs fotossensíveis para a ativação celular; (o) ativação celular por libertação seletiva de NO induzida por irradiação de dispositivos a base de MOF; (p) dispositivo eletrocromico reversível por filme fino de MOF, (q) LED branco baseado em MOF, (r) interferômetro de Fabry-Perot baseado em ZIF-8; (s) transferência de elétrons induzida por ligante orgânico fotoexcitado a partir da transferência de carga ligante-cluster, (t) compósito de TiO₂-MWCNTs revestido com MOF, (u) eletrodos de ouro unidos a um único cristal de MOF; (v) compósito magnético de MOF imobilizado num sistema catalítico microfluídico; (w) filmes HKUST-1 sobre uma placa de cobre fotolitografada (FALCARO et al., 2014).....54

Figura 12 - Ácido melítico e, ânion melitato exibindo modos de coordenação comumente observados em compostos metal-melitato. Modificado da referência (CHUI et al., 2001).58

Figura 13 - Síntese de cristais de HKUST-1 (acima) e formação de filme fino orientados, de modo uniforme sobre superfície funcionalizada com grupos carboxílicos (meio) ou em regiões específicas, de acordo com a funcionalização da superfície (inferior) (ZHUANG et al., 2013).....59

Figura 14 -	Representação esquemática do aparato experimental para a síntese das Ln-MOFs.	63
Figura 15 -	(a) Estrutura molecular e rotulagem dos átomos para a unidade assimétrica da Eu-MOF. Os elipsoides estão desenhados com um nível de probabilidade de 25%. Algumas ligações de hidrogênio também são assinaladas. (b) Poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} . A esfera rosa correspondem ao íon Eu^{3+} , as esferas vermelhas correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas cinza claro correspondem aos átomos de hidrogênio.....	73
Figura 16 -	Rede de coordenação Eu-MOF-EtOH vista ao longo do eixo c	74
Figura 17 -	Padrões de difração de raios X de pó dos materiais Eu-MOF-ROH (R = Me, Et e iPr).....	76
Figura 18 -	Padrões de difração de raios X de pó dos materiais Ln-MOF-EtOH (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd).	78
Figura 19 -	Células unitárias das Ln-MOF-EtOH, com Ln = Eu (a), Tb (b), Gd (c) e Nd(d), e seus respectivos planos de difração $(1\ 0\ -1; h\ k\ l)$ e $(0\ 2\ 0)$. Os eixos a, b e c estão representados em vermelho, verde e azul, repectivamente.....	79
Figura 20 -	Padrão experimental de raios X de pó do sistema misto $\text{Eu}_{10}\text{Gd}_{90}$ -MOF e padrão calculado para a Gd-MOF.....	80
Figura 21 -	Espectros de infravermelho com transformada de Fourier, em estado sólido e temperatura ambiente, do ácido melítico e da Eu-MOF-EtOH.	83
Figura 22 -	Espectros de infravermelho no estado sólido e a temperatura ambiente das Eu-MOF-ROH (R = Me, Et e iPr) (a) e Ln-MOF-EtOH, com Ln = Eu, Tb, Gd e Nd (b).....	84
Figura 23 -	Curvas de TG, DTG e DTA de Ln-MOF-EtOH (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd).	86

Figura 24 -	Micrografias de cristais dos compostos Eu-MOF-ROH; R = Me (b), Et (a) e iPr (c). A barra amarela equivale a 0,5 mm.....	88
Figura 25 -	Micrografias de cristais dos compostos Eu-MOF-EtOH (a), Tb-MOF-EtOH (b), Gd-MOF-EtOH (c) e Nd-MOF-EtOH (d). A barra amarela equivale a 0,5 mm.	90
Figura 26 -	Micrografias de cristais de Eu ₁₀ Gd ₉₀ -MOF-EtOH.....	91
Figura 27 -	Espectros de absorção, por reflectância difusa, do ácido melítico e das Ln-MOF-EtOH (Ln = Eu, Tb e Gd).	93
Figura 28 -	Espectros de excitação (λ_{Em} = 316 e 545 nm) e emissão (λ_{Ex} = 290 nm) do ácido melítico, em estado sólido e temperatura ambiente (22°C).	94
Figura 29 -	Espectros de absorção por reflectância difusa (linha cinza), de excitação (linha e círculos pretos) e de emissão (linha azul) da Gd-MOF-EtOH. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente.	96
Figura 30 -	(a) Espectros de absorção (linha cinza) e excitação (linha preta; λ_{Em} = 615 nm), e tempos de vida do estado emissor 5D_0 (Eu ³⁺) em função do comprimento de onda de excitação da Eu-MOF-EtOH. (b) Espectro de emissão (λ_{Ex} = 322 nm) da Eu-MOF-EtOH. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente.....	99
Figura 31 -	Perfis deconvoluídos das bandas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (a), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (b), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (c) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (d) da Eu-MOF-EtOH. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente.....	101
Figura 32 -	Espectro de emissão (λ_{Ex} = 315 nm) da Eu ₁₀ Gd ₉₀ -MOF-EtOH. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente.	104
Figura 33 -	Espectros de (a) excitação (λ_{Em} = 545 nm) e (b) emissão (λ_{Ex} = 323 nm) da Tb-MOF-EtOH e dependência do tempo de vida do estado emissor (5D_4) do íon Tb ³⁺	

	com o comprimento de onda de excitação. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente.....	106
Figura 34 -	Espectros de excitação (linhas pretas em a e b) e de emissão (linhas azul em a e cinza em b) da Nd-MOF-EtOH. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente (22° C). A linha cinza claro em (a) corresponde so espectro de excitação apresentado em (b) com intensidade multiplicada por (-1).	109
Figura 35 -	Diagrama de cromaticidade CIE, contendo as cores de fotoluminescência das redes de coordenação Ln-MOF-EtOH, com Ln = Tb, Gd, Eu e Nd, quando excitados com luz de comprimento de onda de 323, 333, 322 e 378 nm, respectivamente.....	111
Figura 36 -	Diagrama de níveis de energia ilustrando os principais estados eletrônicos e processos envolvidos na sensibilização e luminescência das Ln-MOF-EtOH, com Ln = Eu, Tb, Gd e Nd.	112
Figura 37 -	(a) Representação esquemática da MOF MIL-89, ou $Fe_3OCl[O_2C-C_4H_4-CO_2]_3$, (a esquerda), (b) micrografia de AFM de filme fino da MOF MIL-89 em estado de gel (a direita), (c) Espectros de emissão dos $Tb_{1-x}Eu_xMOF@PVA$ ($x= 0,05$; $0,2$ e $0,5$) e (c) Diagrama de cromaticidade e fotografias de filmes dos compósitos $LnMOF@PVA$ ($Ln = Eu$ e Tb) e $Tb_{1-x}Eu_xMOF@PVA$ ($x= 0,05$; $0,2$ e $0,5$), e micrografia de MEV do compósito $LnMOF/nanofibra$	118
Figura 38 -	(a) Tinta de impressão da HKUST-1. (b) Representação esquemática da impressão de HKUST-1 a jato de tinta em substrato flexível. (c) Fotografias de quadrados padrões de HKUST-1 impressos em folha. Imagens de MEV da HKUST-1 SURMOF impressas com (e) 2 ciclos e (f) 8 ciclos, após etapa de lavagem.	120

- Figura 39** - Esquema de impressão de nanopartícula de “*up conversion*” para aplicação anti-falsificação. (a) Tela de software apresentando padrão a ser impresso. (b) Carga de cartucho para impressão. (c) Padrão impresso sob luz ambiente. (d) Padrão impresso exposto a laser com excitação em 980 nm. Padrão com dupla ação anti-falsificação (e), revelado quando exposto a luz UV (g) e NIR (f) (YOU et al., 2015). 122
- Figura 40** - Fotografias da tampa de um cartucho colorido(a) e do seu interior (b), com a bucha interna substituída. Arranjo esquemático para lavagem dos cartuchos de impressão (c). 126
- Figura 41** - Representação esquemática para impressão de Ln-MOFs a jato de tinta. 127
- Figura 42** - Morfologias de gotas e ângulos de contato nos ensaios de molhabilidade da tinta Eu-MOF sobre folhas de PET (transparências para retroprojeter) tratada (a) e como adquirida (b) e (c). 130
- Figura 43** - Espectros de FTIR dos substratos PET como produzido (linha preta) e tratado (linha vermelha). 130
- Figura 44** - Espectros de emissão de cristais e materiais baseados em R-MOF (a) e G-MOF (b). As linhas sólidas em vermelho e verde representam os espectros de emissão dos cristais R e G-MOF, enquanto as linhas sólidas em preto e azul indicam os espectros de emissão das tintas R- e G-MOF depositadas sobre as folhas PET transparentes tratadas e como fabricadas. Brasão da Universidade Federal de Pernambuco impressos impressos com as tintas R-MOF e G-MOF sobre folhas de PET como preparadas, expostos a luz UV ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$) 132
- Figura 45** - (a): Espectros de emissão dos gradientes de cor produzidos por R e G-MOF; (b): modelos teóricos/experimentais de cores RGB e CMYK e tons de cor fotoluminescentes ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$) projetados variando as proporções de R e G-

MOF; (c) Padrões de código de barras luminescentes obtidos a partir das intensidades integradas das transições dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} ; (d) e (e): Xilogravura de "Os Retirantes" (imagem pública) e estrutura molecular da Ln-MOF impressa em folhas de papel vegetal sob irradiação de luz UV, respectivamente. 135

Figura 46 - Fragmento de texto da peça Hamlet de William Shakespeare sobreimpresso na mesma área de impressão da G-MOF, com uma impressora laser monocromática convencional. A folha foi amassada (insert nas imagens) e desamassada. (a) sob luz ambiente e (b) exposto a luz UV (254 nm) 137

Figura 47 - Sequência de imagens dos testes de adesão com fita para os substratos de PET e papel vegetal impressos com Tb-MOF, sob luz branca (imagens a esquerda) e UV (254 nm). (a) folha de PET como adquirida; (b) Folha de PET tratada; (c) folha de papel vegetal 138

Figura 48 - Sequência de imagens dos testes de abrasão realizadas com borracha para substratos impressos com G-MOF sob luz branca e UV (254 nm). (a): folha de PET como adquirida; (b) Folha de PET tratada; (c): papel vegetal 139

Figura 49 - Círculos impressos com G-MOF em substratos de papel vegetal sob luz branca (a) e luz UV (b) após tratamento térmico por 30 minutos a 60, 100, 150 e 200 °C e seus respectivos espectros de emissão, $\lambda_{\text{Ex}} = 254 \text{ nm}$ (c) 140

Figura 50 - Espectros de emissão de círculos impressão de R-MOF sobre papel vegetal ($\lambda_{\text{Ex}} = 254 \text{ nm}$), após exposição à radiação UVC em doses variando de 0,5 à 5 J. ... 141

Figura 51 - Espectros de emissão em regiões do visível (a) e infravermelho próximo (b), produzidas por superposição das tintas fotoluminescentes R, G e BIR-MOF. (c) RGB ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$) e (d) modelos de cores CMYK projetados em proporção das três tintas luminiscentes. Notação: (1) - (5) são números utilizados para correlação direta os espectros de emissão e as cores produzidas 143

- Figura 52** - Imagens de MEV da R-MOF impressas em folhas de PET como preparada (a-c) e tratada (d-f), e em papel vegetal (g-i). μ 144
- Figura 53** - (a) Ilustração esquemática do uso de micélios vivos de fungos como modelos para a montagem do polímero conjugado PMNT em tubos com comprimento ajustado (LIU et al., 2008). 150
- Figura 54** - Dinâmica de MPA-QDs (quantum dots de CdSe@ZnS revestidos com ácido 3-mercaptopropiônico) em uma suspensão de *Fusarium oxysporum* em crescimento. As imagens representam micrografias visíveis e confocais de imagens de visão geral (projeções de pilha stack projections) e a seção óptica transversal obtida a partir da imagem a esquerda. As letras minúsculas indicam a orientação das imagens para facilitar a compreensão. O obstáculo verde nas imagens de visão geral marca o plano da seção apresentados nas imagens 3D. *Fusarium oxysporum* foi incubado com MPA-QDs para (i) 10 min, (ii) 3h e (iii) 16 h. As barras indicam 10 μ m (RISPAIL et al., 2014). 151
- Figura 55** - (a) Ilustração esquemática do método de crescimento fúngico para a automontagem de compósitos baseados em esferas. (b-m) Fotografias e imagens de MEV de vários compósitos baseadas em esferas e hifas fúngicas (FH) após 72 h de cultivo. (b, c) FH/Au NP, (d, e) FH/Fe₃O₄ NP, (f, g) FH/CNT, (h, i) FH/Au NR, (j, k) FH/MTM e (l, m) Esferas FH/GO. Os insets são as imagens de MEV com maior magnificação, correspondentes a compósitos baseadas esferas e FH. NP = nanopartícula; NR = nanobastão; CNT = nanotubo de carbono; MTM = montmorilonita; GO = óxido de grafeno. 152
- Figura 56** - Imagens de MEV de a) levedura nativa e b) levedura revestida com ZIF-8. c-e) mapas EDS para Zn, C e O de leveduras revestidas com ZIF-8. f, g) reconstrução celular 3D de imagens de microscopia confocal de varredura a laser de células

	de levedura revestidas com ZIF-8 e h) seção transversal celular. As células de levedura vivas foram rotuladas com diacetato de fluoresceína (verde) e os revestimentos ZIF-8 foram rotulados pela infiltração do corante fluorescente Alexa Fluor 647 (vermelho).....	155
Figura 57 -	Distribuições de tamanho de partícula para (a) Tb-MOF e (b) Eu-MOF após tratamento com ultrassom.	161
Figura 58 -	Micrografias de MEV do fungo <i>A. Niger</i> nativo (a) e seu bio-híbrido de <i>A. Niger/Tb-MOF</i> (b-c).	162
Figura 59 -	Micrografias de MEV de hifas fúngicas para híbridos Fungo/Ln-MOF (Ln = Eu e Tb).	163
Figura 60 -	Espectros de EDS dos biohíbridos (a) <i>P. Macrosporus/Eu-MOF</i> e (b) <i>P. Macrosporus/Tb-MOF</i>	164
Figura 61 -	Padrões calculados e experimentais de difração de raios X de pó de Eu-MOF (1), <i>A. niger/Eu-MOF</i> (2), <i>Trichoderma sp./Eu-MOF</i> (3), <i>P. macrosporus/Eu-MOF</i> (4), Tb-MOF (5), <i>A. niger/Tb-MOF</i> (6), <i>Trichoderma sp./Tb-MOF</i> (7) e <i>P. macrosporus/Tb-MOF</i> (8).	165
Figura 62 -	Espectros de excitação de emissão de hifas nativas dos fungos <i>Trichoderma sp.</i> (a) e <i>P. macrosporus</i> (b).....	166
Figura 63 -	Espectros de emissão ($\lambda_{Ex} = 312$ nm) e diagrama de cromaticidade contendo as cores de fotoluminescência correspondentes a cada espectro de emissão dos materiais à base de Eu-MOF (a-b) e Tb-MOF (d-e). Eu-MOF (1); <i>A. niger/Eu-MOF</i> (2); <i>Trichoderma sp./Eu-MOF</i> (3); <i>P. macrosporus/Eu-MOF</i> (4); Tb-MOF (5); <i>A. niger/Tb-MOF</i> (6); <i>Trichoderma sp./Tb-MOF</i> (7); <i>P. macrosporus/Tb-MOF</i> (8).	167

- Figura 64 -** Espectros de excitação de (a) Eu-MOF (1), *A. niger*/Eu-MOF (2), *Trichoderma* sp./Eu-MOF (3) e *P. macrosporus*/Eu-MOF (4), obtidos a partir do monitoramento da emissão em 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), e (b) Tb-MOF (5), *A. niger*/Tb-MOF (6), *Trichoderma* sp./Tb-MOF (7) e *P. macrosporus*/Tb-MOF (8), obtidos a partir do monitoramento da emissão em 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). .. 168
- Figura 65 -** Imagens de microscopia de fluorescência dos biohíbridos Fungo/Ln-MOF.. 171
- Figura 66 -** Imagens de varredura confocal a laser do biohíbrido *A. niger*/Tb-MOF: Reconstrução de células 3D de imagens CLSM em uma visão longitudinal (a) e visão axial (b) destacando a localização interna da Tb-MOF nas organelas luminescentes nas hifas..... 173
- Figura 67 -** (a) Imagens digitais do diâmetro de colônias de *Trichoderma* sp. e biohíbridos *Trichoderma*/Ln-MOF após três dias de crescimento. (b) Crescimento radial comparativo após sete dias de cultivo de *P. macrosporus*, *Trichoderma* sp. e *A. niger*. e seus respectivos biohíbridos com Eu e Tb-MOFs. 175

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Detalhes cristalográficos para as MOFs Eu-MOF-EtOH, Tb-MOF-EtOH, Gd-MOF-EtOH e Nd-MOF-EtOH.....	72
Tabela 2 -	Geometria e ligações de hidrogênio (\AA , $^\circ$) para Eu-MOF.	74
Tabela 3 -	Tamanhos médios de cristalito e dados utilizados na determinação dos mesmos para as Eu-MOF-ROH (R = Me, Et e iPr).	76
Tabela 4 -	Ângulos de difração (2θ) correspondentes aos planos (0 2 0) e (1 0 -1) nos difratogramas calculados para os materiais Ln-MOF-EtOH.	80
Tabela 5 -	Composição elementar, calculada e experimental, para as redes de coordenação GbMell, TbMell e EuMell.....	81
Tabela 6 -	Dados de análise de decomposição térmica dos materiais Ln-MOF-EtOH (Ln= Eu ³⁺ , Tb ³⁺ e Gd ³⁺).	87
Tabela 7 -	Constantes dielétricas dos solventes utilizados na síntese das Eu-MOF-ROH, com R= Me, Et e iPr.	89
Tabela 8 -	Tempos de vida do estado emissor em 450 nm da Gd-MOF-EtOH em função do comprimento de onda de excitação.....	97
Tabela 9 -	Tempos de vida do estado emissor (⁵ D ₀) dos íons Eu ³⁺ na Eu -MOF-EtOH (λ_{Em} = 615 nm) em função do comprimento de onda de excitação, para a Eu-MOF-EtOH.	102
Tabela 10 -	Valores experimentais dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) da Eu-MOF-EtOH.....	102
Tabela 11 -	Tempos de vida do estado emissor (⁵ D ₄) dos íons Tb ³⁺ na Tb -MOF-EtOH (λ_{Em} = 545 nm) em função do comprimento de onda de excitação.	107

Tabela 12 -	Ângulos de contato nos ensaios de molhabilidade da tinta Eu-MOF nos substratos PET como produzido e tratado.	129
Tabela 13 -	Taxas de desativação radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida de emissão do íon Eu^{3+} nos Eu-MOF e seus bio-híbridos após excitação em 312 nm (τ_{obs}), eficiência quântica de emissão (η) e razão de intensidade $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$	169

LISTA DE ABREVIATURAS

ADC	9,10-anthracenedicarboxylato
AFM	Microscopia de força atômica
bdp	1,4-benzeno di-(4'-pirazolato)
BTC	Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico
CIE	International Commission on Illumination
CMYK	Sistema de cores subtrativas baseadas em ciano, magenta, amarelo e preto
CNT	Nanotubo de carbono
CSLM	Microscopia confocal de varredura a laser
dabco	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DMF	N, N'-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Primeira derivada da TG
EDS	Energy-dispersive X-ray
EDX	raios-X de Energia dispersiva
EtOH	Etanol
FH	Hífa fúngica
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
FWHM	Largura à meia altura,
GO	Óxido de grafeno
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
iPrOH	Isopropanol
IRMOF	<i>Isorecticular Metal-Organic Framework</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LBQM	Laboratório de Biotecnologia e Química de Microorganismos
LMCT	Transferência de carga de ligante-metal
Ln	Lantanídeos
Ln³⁺	Lantanídeos trivalentes
MAF	Azolato metal-organic framework

MAP	Ácido 3-mercaptopropiônico
Mell	Melitato
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MLCT	Transferência de carga de metal-ligante
MOF	Metal-organic framework
MTM	Montmorilonita
MWCNT	Nanotubo de carbono com multicamada
ndc	Naftalenodicarboxilato
NIR	Infravermelho próximo
NP	Nanopartícula
NR	Nanobastão
PC	Polímero de coordenação
PDA	<i>potato dextrose agar</i>
PET	Polietileno tereftalato
PVA	Polivinil álcool
QD	Quantum dot
QMC	Microbalança de cristal de quartzo
RGB	Sistema de cores aditivas baseadas em vermelho, verde e azul
SURMOF	<i>Surface metal-organic framework</i>
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UV	Ultra violeta
VIS	Visível
VSC	<i>Video spectral comparator</i>
ZIF	Zeolitic imidazolframework

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVO GERAL	28
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
2.1	Metal-Organic Framework (MOF)	31
2.1.1	SÍNTESE, ESTRUTURA E PROPRIEDADES	32
2.1.2	APLICAÇÕES DAS MOFS E SEUS DERIVADOS	45
2.1.2.1	MOFs luminescentes	50
2.1.2.2	Híbridos baseados em MOFs.....	52
3	MOF [Ln₂(C₁₂O₁₂)(H₂O)₈]•2(H₂O) (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd): SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS	56
3.1	Introdução e Objetivos	56
3.2	Materiais e Métodos	62
3.2.1	REAGENTES	62
3.2.2	SÍNTESE DE Ln-MOF (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd).....	62
3.2.3	SÍNTESE DE Eu ₁₀ Gd ₉₀ -MOF	63
3.2.4	EQUIPAMENTOS	64
3.2.4.1	Difração de raios X de monocristal	64
3.2.4.2	Difração de raios X de pó	64
3.2.4.3	Microscopia eletrônica de varredura	65
3.2.4.4	Análise de CHN.....	65
3.2.4.5	Espectroscopia de absorção no infravermelho	65
3.2.4.6	Análise termogravimétrica e diferencial térmica.....	65
3.2.4.7	Absorção eletrônica	66
3.2.4.8	Espectroscopia de fotoluminescência	66
3.2.4.8.1	<i>Tempos de vida</i>	67
3.2.4.8.2	<i>Parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2 e Ω_4)</i>	67
3.2.4.8.3	<i>Eficiência quântica de emissão</i>	68

3.3	Resultados e Discussões	69
3.3.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA.....	69
3.3.1.1	Difração de raios X de pó e de monocristal.....	70
3.3.1.2	Análise de CHN, Térmica e FTIR.....	81
3.3.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	87
3.3.2	PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS.....	91
3.4	Conclusões	113
3.5	Perspectivas	115
4	IMPRESSOS LUMINESCENTES BASEADOS EM Ln-MOF	116
4.1	Introdução e Objetivos	116
4.2	Materiais e métodos	125
4.2.1	MATERIAIS.....	125
4.2.2	PREPARAÇÃO DAS TINTAS DE IMPRESSÃO.....	125
4.2.3	PREPARAÇÃO DOS CARTUCHOS.....	125
4.2.4	PREPARAÇÃO DAS TRANSPARÊNCIAS.....	126
4.2.5	IMPRESSÃO DE PADRÕES.....	126
4.2.6	EQUIPAMENTOS.....	128
4.3	Resultados e Discussões	129
4.4	Conclusões	146
4.5	Perspectivas	147
5	BIO-HÍBRIDOS LUMINESCENTES FUNGO/Ln-MOF	148
5.1	Introdução e Objetivos	148
5.2	Materiais e métodos	157
5.2.1	REDUÇÃO DE TAMANHO DOS MICROCRISTAIS DE Ln-MOF.....	157
5.2.2	OBTENÇÃO DOS BIOHÍBRIDOS FUNGOS/Ln-MOF (Ln = Eu e Tb).....	157
5.2.2.1	Preparação de amostras biológicas.....	157
5.2.2.2	Cultivo dos biohíbridos Fungos/Ln-MOF.....	158

5.2.3	ENSAIOS DE BIOTOXICIDADE	158
5.2.4	PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE.....	159
5.2.5	EQUIPAMENTOS	159
5.2.5.1	Microscopia eletrônica de varredura	159
5.2.5.2	Espalhamento de luz dinâmico e potencial zeta	160
5.2.5.3	Ultrassom.....	160
5.2.5.4	Microscópio de fluorescência.....	160
5.2.5.5	Microscópio confocal	160
5.3	Resultados e Discussões.....	161
5.4	Conclusões	177
5.5	Perspectivas.....	178
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	179
	REFERÊNCIAS.....	180
	APÊNDICE A - INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES AO CAPÍTULO	
	03.....	199
	APÊNDICE B - INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES AO CAPÍTULO	
	04.....	219
	APÊNDICE C - INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES AO CAPÍTULO	
	05.....	228
	APÊNDICE D - CURRÍCULUM.....	233

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO GERAL

Desde o primeiro relato da síntese de um polímero de coordenação, deliberadamente projetado por Hoskins e Robson (HOSKINS; ROBSON, 1989) há quase de 30 anos, até o presente, com a descoberta da primeira MOF (*Metal-Organic Framework*) natural (HUSKIC et al., 2016), a comunidade científica vem investindo esforços no desenvolvimento, caracterização e aplicações destes materiais e seus híbridos. O desenvolvimento de redes de coordenação metal-orgânicas é certamente um dos campos de pesquisa mais ativos entre as ciências química e de materiais, com um notável e crescente número de publicações anuais (LAMBERTI, 2016). Como resultado disso, as MOFs são obtidas atualmente através das mais diversas técnicas e abordagem sintéticas (não-solvotérmica, solvo/hidrotérmica, eletroquímica, sonoquímica, eletrospray, mecanoquímica, sonoeletroquímica, etc.), combinando um grande número de íons de metais e/ou clusters metálicos, os quais atuam como pontos de junção, e ligantes orgânicos contendo as mais diversas funções químicas (KHAN; JHUNG, 2015)(LEE; KIM; AHN, 2013)(REINSCH, 2016)(STOCK; BISWAS, 2012)(DA SILVA et al., 2016)(TUNDO et al., 2000), que atua como pontes entre pontos de junção.

Comparados com materiais porosos tradicionais, como zeólitas e materiais carbonáceos, as MOFs são únicas em termos de suas altas porosidade e áreas superficiais, e poros ajustáveis, com possibilidade de funcionalização química, tornando-as particularmente úteis para o armazenamento de gás. A manipulação racional dos precursores das MOFs vem permitindo explorar suas propriedades físicas e químicas individuais na estrutura metal-orgânica porosa, além de dar especificidade na encapsulação de espécies específicas nos poros (sintonização fina dos poros) para direcionar uma grande variedade de MOF funcionais (PHAM et al., 2012)(LIU et al., 2014)(CUI et al., 2016b)(KUMAR et al., 2015)(LI; SCULLEY; ZHOU, 2012). Com isto, vêm sendo alcançadas aplicações como catálise enantiosseletiva, separação de misturas gasosas contendo moléculas com tamanhos variados, captura de CO₂ e remoção de poluentes em água,

detecção de poluentes e explosivos, liberação controlada de fármacos, etc. (KHAN; HASAN; JHUNG, 2013)(WANG et al., 2016b)(ZIREHPOUR et al., 2016). Abordagens envolvendo a incorporação de componentes fotoativos como componentes e/ou espécies hospedeiras encapsuladas nos poros das MOFs tais como íons lantanídeos luminescentes, corantes orgânicos com atividade óptica não-lineares, ligantes orgânicos aromáticos vem sendo empregado para obter materiais emissores de luz branca, materiais ópticos não-lineares, materiais lasers bombeados com dois fótons e materiais sensíveis a dois fótons para padrões 3D e armazenamento de dados (CUI et al., 2016a)(CUI et al., 2016a)(PAGIS et al., 2016)(LIU et al., 2016a)(YU et al., 2015).

Apesar das perspectivas animadoras de aplicações industriais para as MOFs, sua viabilidade ainda parece um pouco distante da realidade (mercado). Contudo, em setembro de 2016, na 5ª conferência internacional sobre MOFs e redes abertas (MOF2016), na Califórnia-EUA, foram divulgados detalhes de dois sistemas baseados em MOFs já disponíveis no mercado. Um dos sistemas é o TruPick, uma nova tecnologia que controla os efeitos do etileno sobre maçãs, peras e outros itens da produção agrícola, para manter a frescura em seu armazenamento e transporte. O sistema funciona através da liberação controlada do 1-metilciclopropeno, com expectativa de prolongar significativamente o tempo de armazenamento das frutas (por volta de nove meses). O segundo sistema foi desenvolvido pela NuMat Technologies, e consiste na utilização de MOFs, em um cilindro para o armazenamento de gases tóxicos, tipicamente usados na indústria eletrônica, em pressões subatmosféricas. Ao passo que a conferência ocorria, cilindros nomeados "ION-X" estavam a caminho de clientes (EDITORIAL, 2016). Nesse sentido, para melhorar a viabilidade industrial das MOFs e tornar suas aplicações mais realísticas, diversos grupos de pesquisa, em todo o mundo, vêm investindo no desenvolvimento de materiais híbridos, integrando MOF a outras plataformas funcionais (ZHU; XU, 2014).

Em vista disso, este trabalho tem por objetivo central desenvolver e explorar o processo de síntese das MOFs $[\text{Ln}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ e Gd^{3+}) acelerada por agente precipitante, avaliar suas estabilidades química e física, e suas propriedades ópticas no desenvolvimento de impressos e bio-híbridos luminescentes. Para este fim, esta tese foi estruturada em seis capítulos. Este Capítulo faz uma breve introdução a respeito dos princípios que norteiam esta tese. No Capítulo 2 são apresentadas as características gerais das estruturas metal-orgânicas, seus métodos de síntese, suas propriedades e suas aplicações, além de algumas plataformas híbridas baseadas em MOFs. Por sua vez, o Capítulo 3 é a base para o desenvolvimento dos sistemas apresentados nos capítulos subsequentes e, traz o desenvolvimento e otimização de uma abordagem para a síntese acelerada de Ln-MOFs ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Eu}_{10}\text{Gd}_{90}$ e $\text{Eu}_{25}\text{Tb}_{75}$), resolução estrutural e descrição de suas propriedades fotofísicas. Na sequência, Capítulo 4, o processo de síntese acelerada de Ln-MOFs é explorado para o desenvolvimento de impressos luminescentes, empregando impressora jato de tinta comum. No Capítulo 5 é descrito uma abordagem experimental para o desenvolvimento de bio-híbridos luminescentes auto-organizados baseados em Ln-MOFs e fungos filamentosos. Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as considerações finais desses estudos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Metal-Organic Framework (MOF)

Nas últimas décadas, a química inorgânica sintética e de coordenação vem lançando mão de abordagens baseadas na descoberta ao acaso, por uma maneira mais racional e preditiva, em termos de estrutura e propriedades finais, utilizando blocos de construção moleculares funcionais, ou seja, moléculas orgânicas multifuncionais que exibem as propriedade(s) desejada(s), e unidades metálicas discretas (íons de metais ou cluster metálicos) no desenvolvimento de sólidos metal-orgânicos porosos (O'KEEFFE, 2009)(OCKWIG et al., 2005)(O'KEEFFE et al., 2008). Estes compostos metal-orgânicos¹ receberam várias designações ao longo dos últimos trinta anos, dentre as quais podemos citar: *Metal-Organic Frameworks*, rede de coordenação híbrida, polímeros de coordenação, materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, análogos zeolíticos orgânicos, etc. (HAGRMAN; HAGRMAN; ZUBIETA, 1999)(AOYAMA, 1998)(LI et al., 1998)(JAMES, 2003)(MOULTON; ZAWOROTKO, 2002). Após intensas discussões, divergências e diversas proposições para hierarquizar estas diferentes terminologias, em 2013 a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) publicou a resolução final, estabelecendo as correspondentes definições e regras de classificação para cada uma destas classes de materiais (JANIAK, 2003)(ROWSELL; YAGHI, 2004)(FÉREY, 2001)(BATTEN et al., 2012)(BATTEN et al., 2013). Nesta resolução,

¹ Compostos Metal-Orgânicos constituem uma classe dos compostos de coordenação¹ em que, íons metálicos e compostos orgânicos funcionalizados com grupos doadores de pares de elétrons, interligam-se como um par ácido-base de Lewis na formação da entidade de coordenação.

¹ Um composto de coordenação é qualquer composto que contém uma entidade de coordenação, ou seja, um íon ou espécie neutra composta de um átomo central, um íon de metal de transição, ao qual está ligado um conjunto circundante de átomos ou grupos de átomos por ligações coordenadas, cada um dos quais chamados de ligantes

a IUPAC define MOF como uma rede de coordenação² com ligantes orgânicos e cavidades em potencial (BATTEN et al., 2013). Contudo, esta definição ainda é polêmica e alvo de críticas por empregar, por exemplo, o termo “cavidades em potencial” que, segundo Roland A. Fischer, deixa dúvidas sobre a inclusão de compostos que contenham cavidades permanentes, nesta categoria (FISCHER, 2014). Estes questionamentos resultaram na inclusão deste tópico, mais uma vez, na pauta da IUPAC, a qual aprovou em junho de 2014 um novo projeto intitulado: "Diretrizes de terminologia e questões de banco de dados para representações topológicas em redes de coordenação, Metal-Organic Framework e Materiais com Estruturas Cristalinas" (IUPAC, 2014). Por fim, a IUPAC rechaçou as declarações de Fischer, reiterando as definições de 2013 e reforçando: MOFs são, portanto, uma subclasse do grupo de substâncias chamado polímeros de coordenação, com a ressalva de que polímeros de coordenação porosos só podem ser chamados de MOFs, mediante a comprovação de sua porosidade (AUGUSTO; GARCIA, 2013)(ÖHRSTRÖM et al., 2015).

2.1.1 SÍNTESE, ESTRUTURA E PROPRIEDADES

As estruturas metal-orgânicas estendidas das MOFs são obtidas por síntese reticular, através de ligações fortes entre as unidades inorgânicas (ácido de Lewis) e orgânicas (base de Lewis), em um processo de reconhecimento molecular, resultando em arranjos supramoleculares 1D, 2D e 3D (Fig. 1) por automontagem (BISWAL; KUSALIK,

² Uma rede de coordenação é um polímero de coordenaçãoⁱ 2D ou 3D, ou ainda 1D, desde que este apresente ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, rotações ou espirais laços ou ligações espirais.

ⁱ Um polímero de coordenação é um composto de coordenaçãoⁱⁱ com repetições de entidades de coordenação estendendo-se em 1 (1D), 2 (2D) ou 3 (3D) dimensões.

ⁱⁱ um composto de coordenação é qualquer composto que contém uma entidade de coordenação, ou seja, um íon ou molécula neutra composta de um átomo central, normalmente um íon de metal, ao qual está ligado um conjunto circundante de átomos ou grupos de átomos, cada um dos quais chamados de ligantes.

2017)(CANTU; MCGRAIL; GLEZAKOU, 2014). Por sua vez, interações mais fracas como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e π - π direcionam o empacotamento cristalino na formação de estruturas cristalinas com dimensões que vão de sub-nanométricas até macroscópicas.

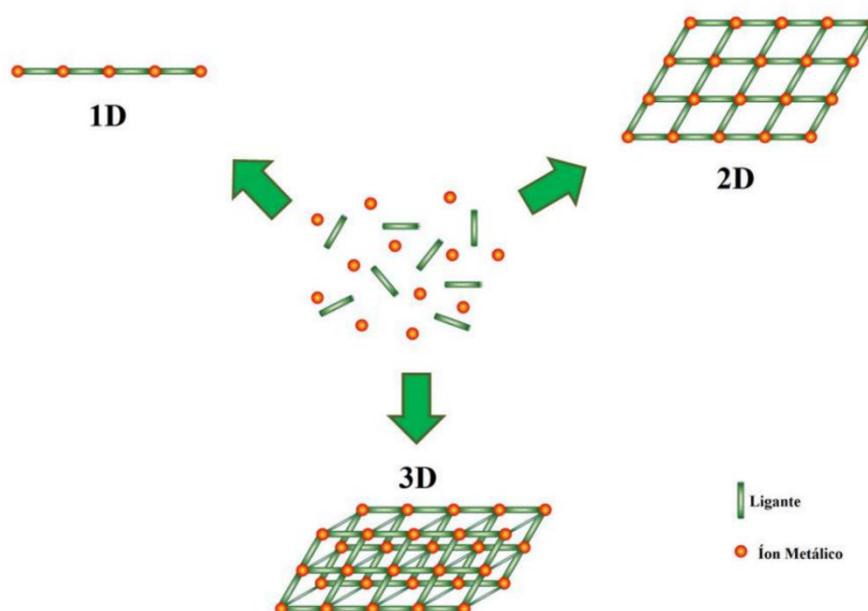


Figura 1 - Representação esquemática da formação de redes de coordenação 1D, 2D e 3D.

A seleção criteriosa dos constituintes da MOF (ligante e metal) e da rota sintética (protocolo de síntese) pode conduzir a cristais com elevadas porosidade e estabilidade térmica e química. As propriedades das MOFs, por sua vez, são resultados das características individuais de seus constituintes (ligante e íon de metal), do sinergismo entre eles, de sua topologia e características estruturais (coordenação). Dentre estes constituintes, os íons de metais podem conferir, por exemplo, propriedades magnéticas (TONG et al., 2013)(HUANG; JIANG; HONG, 2009)(GUO; CAI; XIONG, 2010) e luminescentes (CUI et al., 2012)(HEINE; MÜLLER-BUSCHBAUM, 2013), enquanto os ligantes orgânicos atuam, principalmente, modulando a arquitetura da MOF e atribuindo-lhe funcionalidades químicas (LI et al., 2016)(VARDHAN; YUSUBOV; VERPOORT, 2016)(HE; LIU; LIN, 2015).

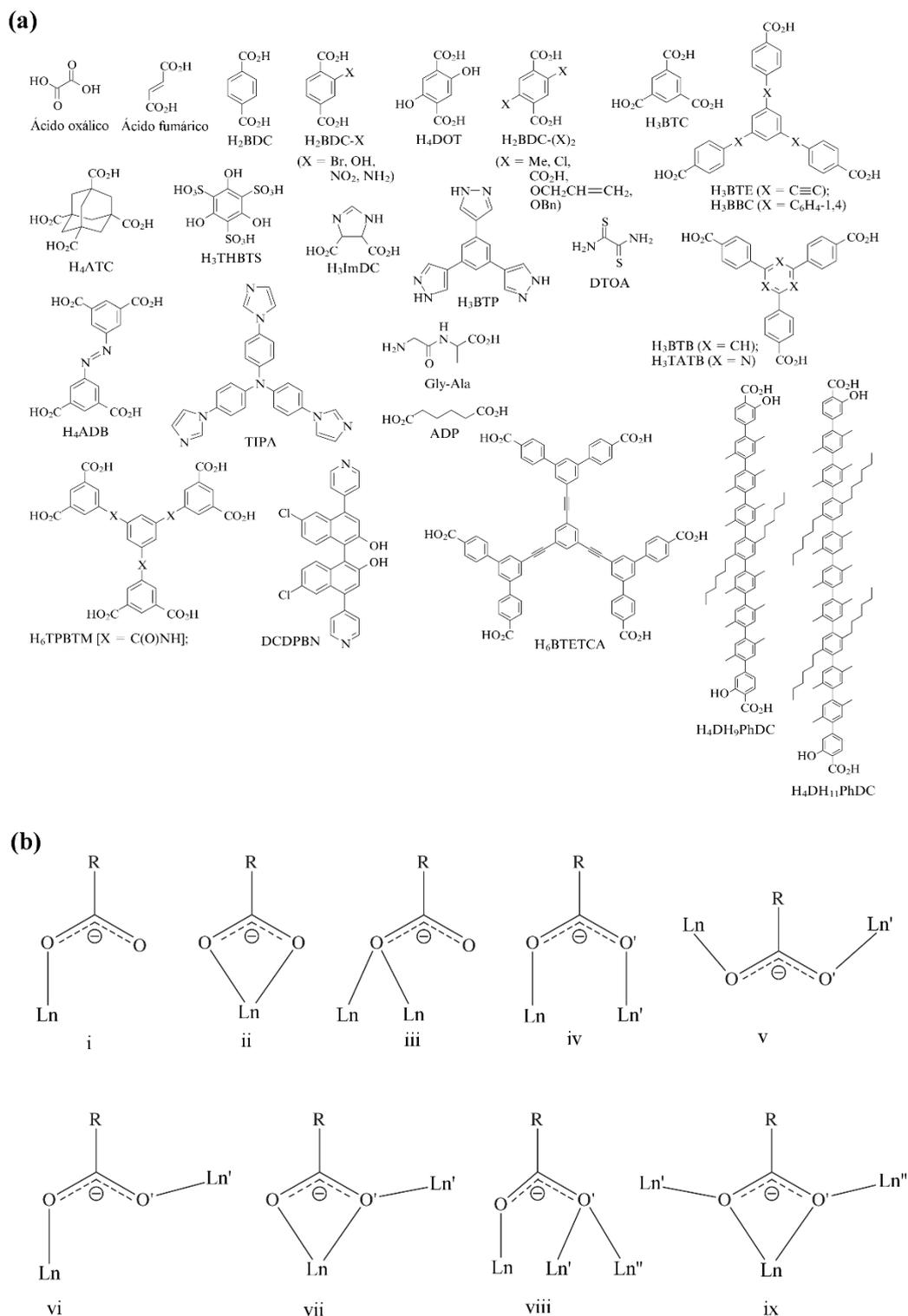


Figura 2 - (a) Classes de ligantes tipicamente utilizados na obtenção de polímeros de coordenação. (b) Modos de coordenação observados entre carboxilatos e íons de metais: (i) η^1 (monodentado); (ii) η^2 (quelatos); (iii) $\mu_2-\eta^1\eta^1$ (O, O) (ponte oxo); (iv) $\mu_2-\eta^1\eta^1$ ZZ (bidentado ponte; Syn-Syn); (v) $\mu_2-\eta^1\eta^1$ EE (bidentado ponte; anti-anti); (vi) $\mu_2-\eta^1\eta^1$ ZE (bidentado ponte; Syn-anti); (vii) $\mu_2-\eta^2\eta^1$ (quelato e ponte oxo); (viii) $\mu_3-\eta^2\eta^1$ (ponte bidentado e oxo); e (ix) $\mu_3-\eta^2\eta^2$ (quelato e ponte oxo) (WANG; ZHENG, 2010).

Os ligantes orgânicos tipicamente empregados na síntese de polímeros de coordenação, incluindo as MOFs, são derivados carboxilatos (O-doadores) e nitrogenados (N-doadores), tais como derivados piridínicos, imidazólicos, etc. (Fig. 2a) (JANIAK; VIETH, 2010)(GANGU et al., 2016). Em vista disto, a química orgânica sintética desempenhou e continua desempenhando papel chave na síntese de novas MOFs, através do desenvolvimento projetado de ligantes contendo funções mistas para viabilizar estruturas metal-orgânicas cada vez mais robustas e funcionais.

Pensar em termos de topologias de rede³ sob a perspectiva das características supramoleculares das espécies reagentes e possíveis produtos, tem levado à obtenção de MOFs robustas, de maneira controlada e precisa (DENG et al., 2012a)(YAO et al., 2015)(LING et al., 2016). Contudo, não existe um protocolo geral para a síntese lógica de estruturas estendidas ou para prever sua conectividade subjacente. Isto se deve ao fato da síntese destes materiais serem feitas como uma reação de “apenas um passo”, em virtude da insolubilidade dos produtos, dos números de coordenação variáveis dos íons metálicos, sobretudo os íons Ln^{3+} , e dos diferentes modos de coordenação possíveis para os ligantes (Fig. 2b). Deste modo, nos dias atuais ainda não é possível prever uma nova estrutura de MOF, entretanto, uma vez obtida é possível projetar novas MOFs a partir desta estrutura arquetípica (LING et al., 2016)(DENG et al., 2012a)(YAO et al., 2015)(EDDAOUDI, 2002). Muitos grupos de pesquisa vêm conseguindo, com esta abordagem, controlar e direcionar a reticulação de blocos de construção em redes estendidas para obter séries de MOFs com mesma topologia de rede (série isoretilar), porém, com diferentes tamanhos e funcionalidades de poro. Neste contexto, a primeira série isoretilar relatada foi obtida pelo grupo de pesquisa do Yaghi em 2002 (Fig. 3) (EDDAOUDI, 2002). Nesse trabalho, a estrutura metal-orgânica da MOF-5, ou IRMOF-1, (clusters octaédricos de Zn-O-C interligados por anéis benzênicos, como barras, para reticular uma estrutura cúbica

³ Topologia de rede é o arranjo geométrico de uma rede, incluindo seus nós (íon metálico) e linhas de conexão (ligante).

primitiva) foi utilizada como arquétipo para o desenvolvimento de uma nova classe de materiais porosos. A substituição sistemática dos anéis benzênicos por extensores moleculares mais longos, como os bifenilo, tetra-hidropireno, pireno e terfenilo permitiu que o tamanho de poro pudesse ser expandido e, além disso, funcionalizados com grupos $-Br$, $-NH_2$, $-OC_3H_7$, $-OC_5H_{11}$, $-C_2H_4$ e $-C_4H_4$, presentes nestes extensores moleculares.

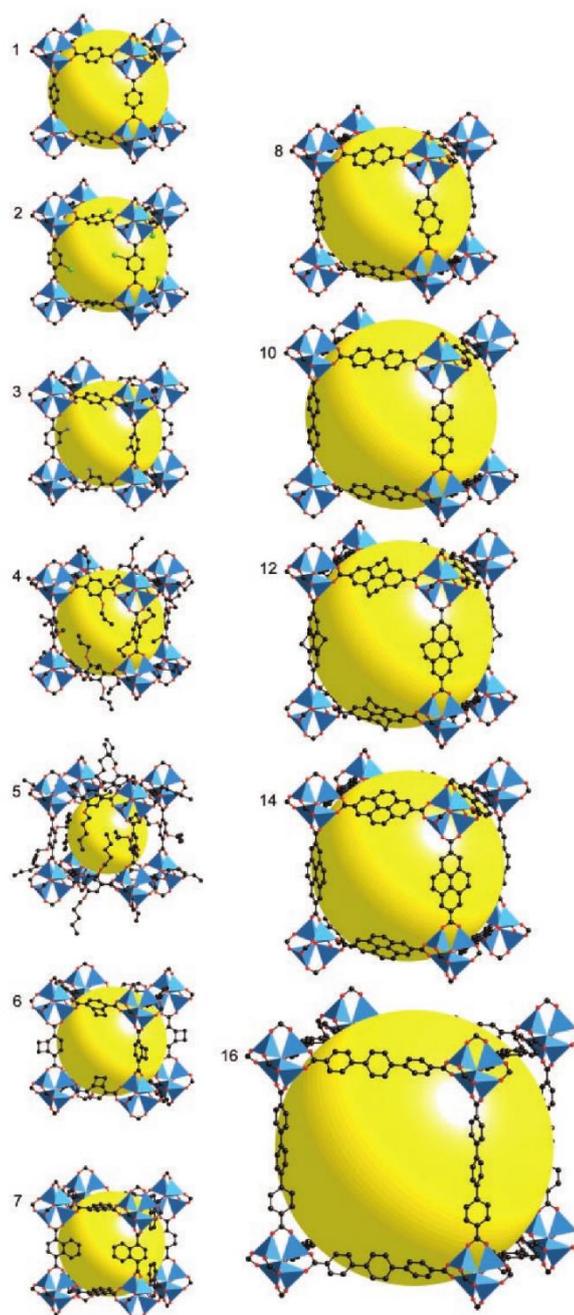


Figura 3 - Estruturas cristalinas das IRMOF-n ($n = 1-7, 8, 10, 12, 14$ e 16). As IRMOFs-9, 11, 13 e 15 por apresentarem estruturas interpenetradas, não foram apresentadas (EDDAUDI, 2002).

As condições de síntese com que são submetidos ligante e metal, tais como, polaridade do solvente, força iônica do meio, temperatura, pressão e solubilidade, desempenham papéis críticos na composição e estrutura dos produtos (DE OLIVEIRA et al., 2013)(REN et al., 2011)(ZHAO et al., 2012)(SEETHARAJ et al., 2016)(KHOSHHAL et al., 2015). Embora técnicas convencionais venham fornecendo bons resultados, do ponto de vista da pesquisa básica, esforços tem sido empregados no desenvolvimento de rotas sintéticas e técnicas que permitam a diminuição do tempo de síntese, produção de cristais pequenos, com distribuição de tamanho uniforme e alto rendimento (STOCK; BISWAS, 2012)(LEE; KIM; AHN, 2013)(HAQUE; JHUNG, 2011)(GANGU et al., 2016)(LAMBERTI, 2016).

Técnicas não solvotérmicas como a cristalização aberta (Fig. 4a) se constituem as mais tradicionais metodologias de síntese de compostos de coordenação cristalinos. Estas técnicas permitem a obtenção de cristais bem formados com dimensões macroscópicas, mas com dispersão de tamanho de partícula muito grande, contudo, esforços vem sendo investido no ajuste dos parâmetros experimentais e MOFs com dimensões nanométricas e distribuição homogênea de tamanho de partícula, vem sendo obtidas com sucesso (SCHEJN et al., 2015)(XU, 2016)(LI et al., 2017b)(CRAVILLON et al., 2009)(SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2015)(LAMBERTI, 2016). A reação ocorre, normalmente, em recipiente aberto e a temperaturas abaixo da temperatura de ebulição do solvente, com duração típica de horas a semanas. As vantagens dessa técnica giram em torno da simplicidade do procedimento e aparato experimental. (LAMBERTI, 2016).

Na técnica hidro/solvotérmica convencional (Fig. 4b), aquela que utiliza aquecimento elétrico, os precursores são tipicamente dissolvidos e/ou suspensos em solventes polares (água, álcoois, acetona, dimetilformamida, acetonitrilo, etc.), formando soluções diluídas, acomodadas em recipientes selados (reator de teflon revestido com capa metálica ou tubos de vidro) e então submetidos a aquecimento. A reação ocorre sob pressão autogerada e

normalmente em temperaturas acima da temperatura de ebulição do solvente. Além de ser mais rápida que as técnicas não-solvotérmicas convencionais, essa técnica tem a vantagem de poder utilizar condições subcríticas e, com isso, viabilizar estruturas que não seriam acessíveis em condições ambiente.

A técnica de síntese hidro/solvotérmicas assistida por micro-ondas (Fig. 4c) permite a obtenção mais rápida de redes de coordenação, com seletividade de fase, controle de morfologia e controle do tamanho e distribuição do tamanho de partícula razoável. Esta técnica consiste em submeter uma mistura contendo os reagentes e solvente, ou mistura de solventes, a um campo eletromagnético oscilante, na região de micro-ondas, cuja parte elétrica se acopla com os momentos de dipolo permanente das moléculas no meio reacional induzindo rotações moleculares, resultando assim na rápida geração de calor. O desenvolvimento de aparelhos de micro-ondas para pesquisa científica permitiu realizar sínteses com controle de variáveis como potência, temperatura, pressão e agitação (STOCK; BISWAS, 2012)(LEE; KIM; AHN, 2013).

A técnica sonoquímica (Fig. 4d), além de induzir o aumento na taxa de nucleação e redução no tempo de síntese, também viabiliza a diminuição e uniformização do tamanho das partículas, em relação à técnica solvotérmica convencional (aquelas que fazem uso de resistência elétrica para geração de calor). Esta técnica consiste em introduzir no meio reacional uma sonda de ultrassom com amplitude de potência ajustável. Durante a sonicação, há a formação e colapso de pequenas bolhas na superfície da sonda, produzindo temperaturas locais da ordem de 5000 K e pressões da ordem de 1000 bar (cavitação acústica) (STOCK; BISWAS, 2012)(KHAN; JHUNG, 2015).

Na síntese de compostos metal-orgânicos pela rota eletroquímica (Fig. 4e), empregando eletrodos ativos, os íons metálicos são fornecidos continuamente através da dissolução anódica e reagem com os ligantes dissolvidos em um meio eletrolítico. A deposição do metal no cátodo é evitada utilizando-se solventes próticos, resultando na geração de hidrogênio. Esta técnica

permite um processo contínuo e possibilita o processamento de uma quantidade maior de material (LEE; KIM; AHN, 2013)(LAMBERTI, 2016).

A técnica mecanoquímica (Fig. 4i) promove a quebra de ligações intermoleculares seguida por transformações químicas como resposta a estímulos mecânicos. Esta técnica permite rendimentos quantitativos em curtos intervalos de tempos (10 a 60 minutos). A utilização de pequenas quantidades de solventes às vezes se faz necessário (LAMBERTI, 2016)(STOCK; BISWAS, 2012).

A busca por estratégia de síntese de redes de coordenação, visando aumento da eficiência do processo de produção, processabilidade industrial e concomitante diminuição do tamanho de partícula continua sendo um campo muito ativo, pois a cada dia surgem novas demandas por processamentos mais específicos. Nessa perspectiva, o uso de líquido iônico como solvente (técnica ionotérmica – Fig. 4f) vem atraindo atenção devido à propriedades únicas desse tipo de meio reacional, como baixíssimas pressões de vapor (quase zero), excelente solvatação, fácil recuperação e alta estabilidade térmica (GANGU et al., 2016)(LEE; KIM; AHN, 2013). Também verificam-se o uso de sistemas de microfluído (Fig. 4g) como processo de preparação rápida. Esta técnica emprega dois líquidos imiscíveis, sendo um deles o meio reacional, e aquecimento. O sistema de conversão gel-seco (dry-gel conversion - DGC) (Fig. 2.7h) tem sido mais amplamente aplicado na síntese de zeólitas. Entretanto, já foram reportadas sínteses das MOFs ZIF-8 e Fe-MIL-100 por este método (LEE; KIM; AHN, 2013). A ablação a laser em ambiente líquido (LALE) é uma técnica amplamente utilizada nas últimas duas décadas para a preparação de materiais nanoestruturados com composição e morfologias variadas. Esta técnica pode ser considerada uma rota de síntese quimicamente limpa, de apenas um único passo, com altos rendimentos e alta pureza. As alta temperatura e pressão autogeradas em regiões confinadas favorecem a formação de fases incomuns metaestáveis. Embora a técnica tenha se mostrado robusta, os relatos de síntese de MOFs por esta via são excassos. As primeiras

sínteses de MOFs por LALE foram realizadas no laboratório LQES chefeito pelo professor Walter Mendes de Azevedo (DQF/UFPE), no qual foram sintetizados cristais com dimensões submicrométricas das MOFs HKUST-1 e EuBTC (Figura 4j) (CAMPELLO et al., 2015)(DA COSTA; DE AZEVEDO, 2016). Para a síntese da MOF HKUST-1, foi realizada a ablação de um alvo de cobre imerso em uma solução, água/DMF (1:1), do ligante BTC. Para a MOF EuBTC, o feixe incidiu sobre uma suspensão, água/DMF (1:1), de óxido de európio com o ligante BTC.

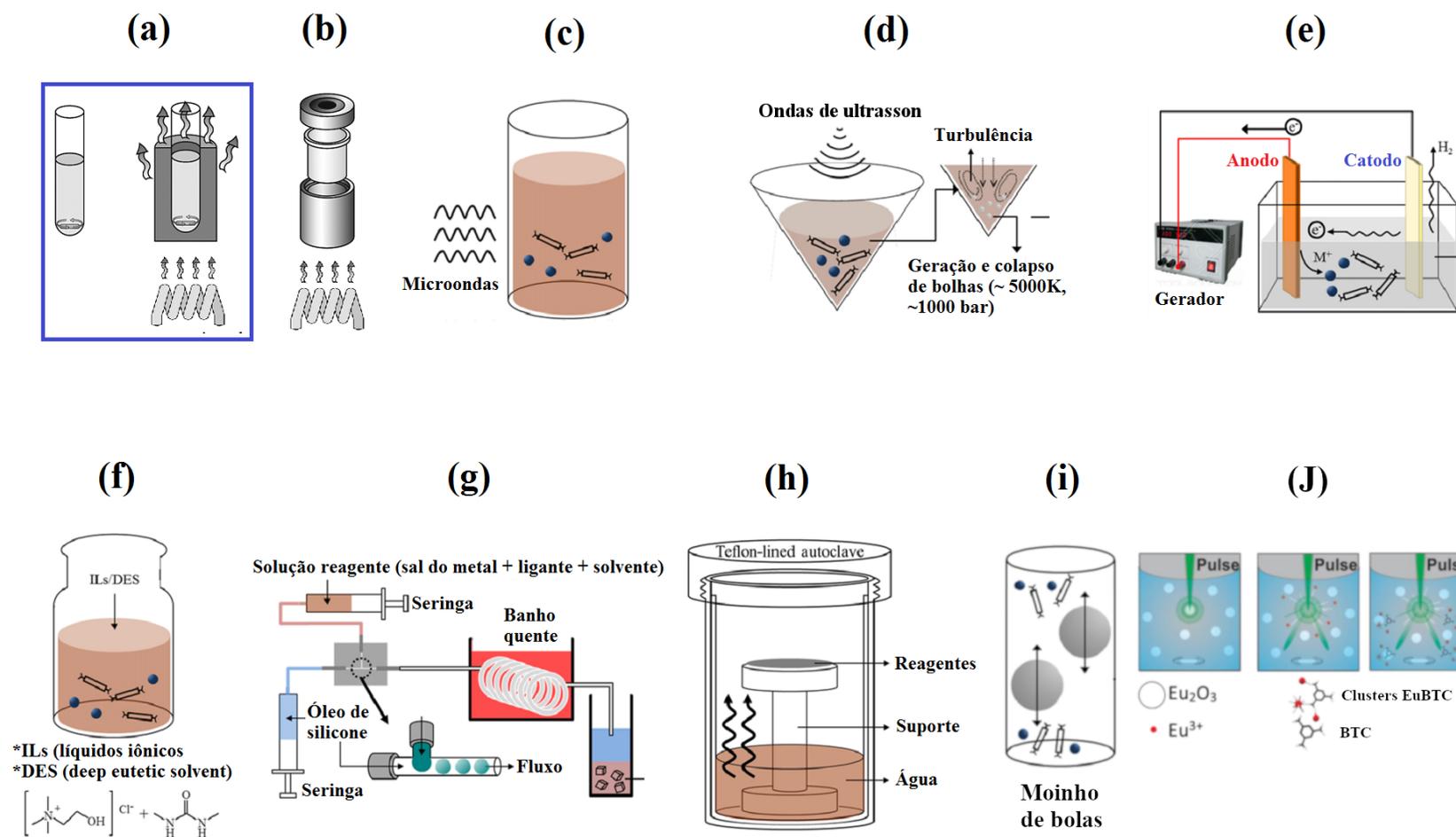


Figura 4 - Arranjos esquemáticos de métodos de síntese de MOFs empregados atualmente. (a) Cistalização aberta, (b) hidro/solvotérmica, (c) hidro/solvotérmica assistida por micro-ondas, (d) sonoquímica, (e) eletroquímica, (f) ionotérmica, (g) microfluidica, (h) conversão gel-seco, (i) mecanoquímica e (j) ablação a laser. Modificado das referências (STOCK; BISWAS, 2012)(LEE; KIM; AHN, 2013)(DA COSTA; DE AZEVEDO, 2016).

Uma outra abordagem muito utilizada em conjunto com estes procedimentos de síntese apresentados é a utilização de direcionadores estruturais, na obtenção de redes de coordenação (ZHANG et al., 2010)(CHANDRA; KASTURE; BHAUMIK, 2008). Com esta metodologia consegue-se, por exemplo, controlar a morfologia externa e interna dos materiais metal-orgânicos, expandir suas cavidades e induzir o crescimento em determinados eixos cristalográficos e controle de tamanho de partícula (YANG et al., 2013). Estes direcionadores consistem de moléculas orgânicas contendo grupos funcionais similares ou não aos das moléculas utilizadas como ligantes na estrutura da MOF. Desse modo, a utilização de *template* apresenta-se como ferramenta estratégica na obtenção de redes de coordenação (ZHANG et al., 2010)(STOCK; BISWAS, 2012)(FLETCHER et al., 2004)(WANG et al., 2011)(CHANDRA; KASTURE; BHAUMIK, 2008). As classes de moléculas orgânicas comumente utilizadas como direcionadores estruturais em sínteses de MOFs são: ácidos monocarboxílicos, piridinas, aminas, azidas, álcoois e líquidos iônicos. Estas espécies moleculares agem mimetizando as coordenações do ligante da MOF, bloqueando seu acesso ao metal em determinadas arranjos espaciais (direções) induzindo assim sua coordenação de modo específico. Com esta abordagem, vem-se conseguindo controlar a morfologia de cristais de MOFs (hábito do cristal), bem como sua estrutura e, conseqüentemente, tamanho e forma dos poros. Contudo, a remoção destes direcionadores do interior destas estruturas nem sempre é tarefa fácil ou possível de ser feita.

Kitagawa et al. (TSURUOKA et al., 2009) e Do et al. (PHAM et al., 2012) investigaram os efeitos do ácido acético e da piridina, em separado e em uma mistura equimolar de ambos, sobre a morfologia cristalina da MOF $[\text{Cu}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})]_n$ (ndc = naftalenodicarboxilato, dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) (Fig. 5). Neste composto, quatro superfícies do cristal são revestidas com os ligantes 1,4-ndc, planos (001) e (100), e dabco, plano (100). O crescimento cristalino nestas direções são resultantes de interações dabco-Cu e interações 1,4-

ndc-Cu. Como resultado, verificou-se que o ácido acético (0,6 M) reduz a taxa de crescimento nos planos (001) e (100), enquanto a piridina (0,03 M) reduz o crescimento no plano (100), levando a formação de nanobastões e nanofolhas, respectivamente. A mistura dos dois direcionadores leva a formação de nanocubos, devido à ação conjunta destes em todos os planos três planos da superfície do cristal.

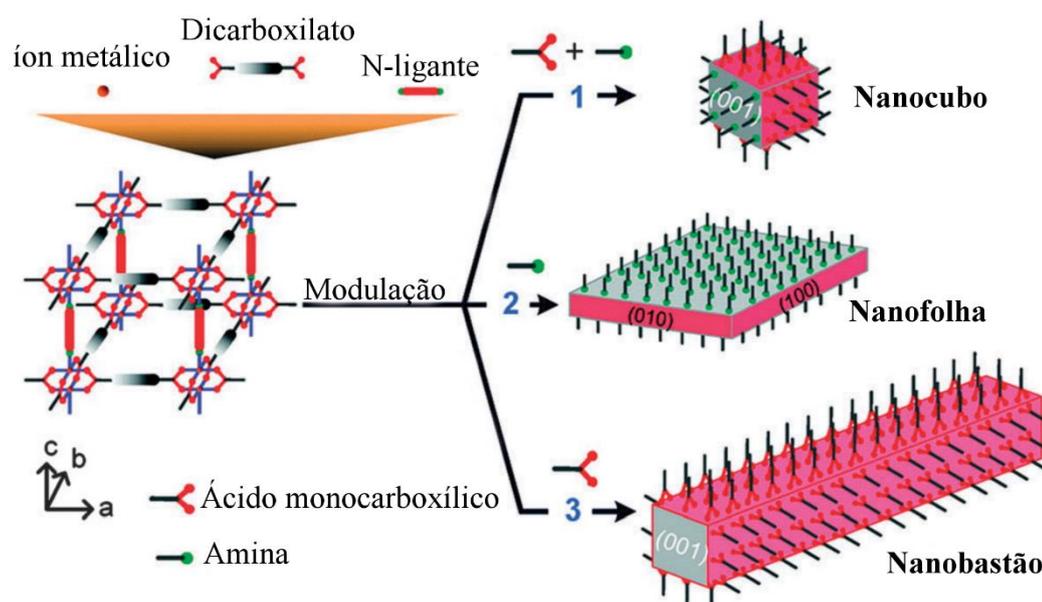


Figura 5 - O efeito na morfologia do cristal da MOF $[\text{Cu}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})]_n$ (ndc = naftalenodicarboxilato, dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano), pela ação dos agentes direcionadores de estrutura, ácido monocarboxílico e amina durante a síntese.

Por fim, da Silva e colaboradores desenvolveram um protocolo de síntese para MOFs, combinando os métodos sonoquímico e eletroquímico intitulado sonoeletroquímico (Fig. 6) (DA SILVA et al., 2016). Nesta abordagem, os autores exploram os efeitos sinérgicos entre os dois métodos sobre a síntese das MOFs HKUST-1, ZIF-8 e MIL-53, com ênfase na síntese da HKUST-1. Neste método, uma solução constituída pelos precursores da MOF e uma mistura de solventes (água e DMF) é submetida a uma diferença de potencial com eletrodos de cobre planos, em uma célula eletroquímica, e ondas de ultrassom ao mesmo tempo (ver figura 6). Como efeito desta combinação, verificou-se uma mudança no hábito do cristal de octaédrico

(metodologias tradicionais) para cubo-octaédrica (metodologia sonoeletrouímica). Além disso, conseguiu-se reduzir o tempo total de síntese e aumentar o rendimento da reação frente a metodologias tradicionais.

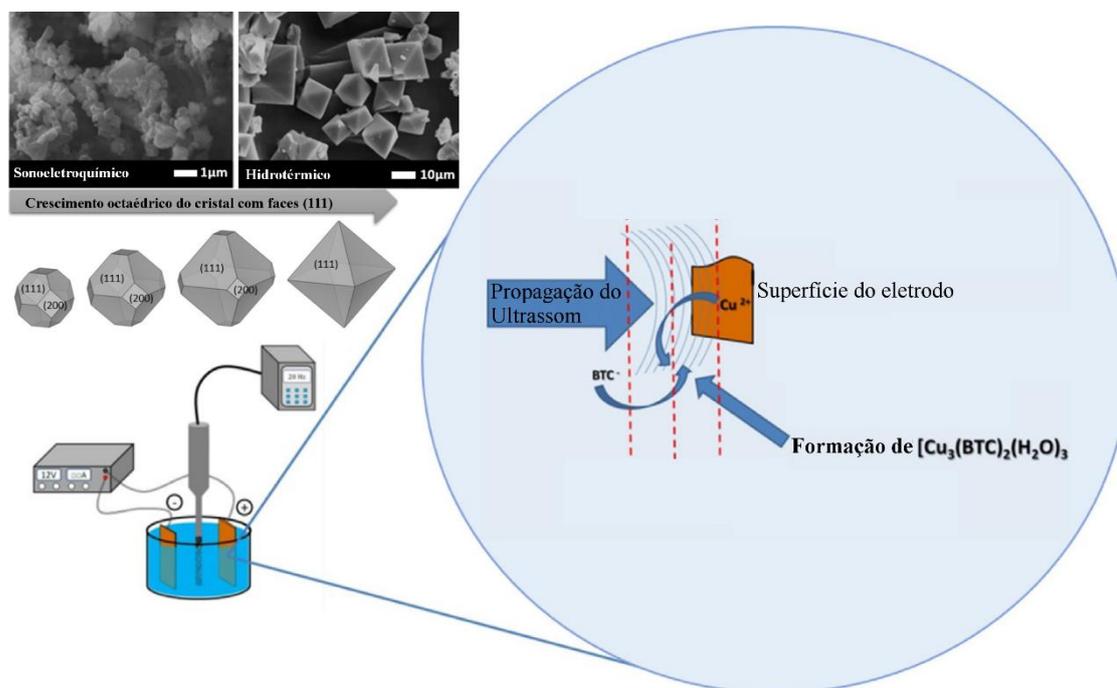


Figura 6 - Arranjo experimental da síntese de MOFs empregando metodologia sonoeletrouímica (DA SILVA et al., 2016).

Vale ressaltar que as técnicas abordadas neste manuscrito não são as únicas existentes para a síntese de polímeros de coordenação e que novas abordagens não necessariamente devem ser entendidas como nova técnica. A exemplo temos a síntese de nanoMOFs por microemulsão. Esta é uma técnica solvotérmica, em que o meio reacional é ajustado para a obtenção dos resultados desejados.

O interesse industrial pelos polímeros de coordenação, em especial às MOFs, vem crescendo ao passo que já se comercializam diversas MOFs, e a possível demanda industrial vem despertando a atenção acadêmica para o desenvolvimento de rotas sintéticas ajustadas para processamento em larga escala e, sobretudo, com protocolos de síntese que empreguem reagentes menos nocivos, em condições reacionais mais suaves e com altos rendimentos, em

relação aos procedimentos convencionais, numa abordagem norteada pelos princípios da química verde⁴ (REINSCH, 2016)(LAMBERTI, 2016).

2.1.2 APLICAÇÕES DAS MOFS E SEUS DERIVADOS

As estruturas metal-orgânicas estendidas apresentadas pelas MOFs, difundiram-se rapidamente a partir do crescente interesse e apelo industrial, devido as suas elevadas porosidades e áreas superficiais (de 1000 a 10 000 m² g⁻¹), além da possibilidade de funcionalização química. Estas propriedades sugeriram imediatamente possíveis aplicações no armazenamento e separação de gás, e em catálise. Com o crescente envolvimento de profissionais das mais diversas áreas da ciência e tecnologia, outras propriedades como as magnéticas, luminescentes e estruturais puderam ser mais bem exploradas, levando assim, a um aumento expressivo no número de relatos de novas MOFs, com as mais variadas topologias, composições e funcionalidades químicas. Como consequência, observa-se a ampliação no leque de possíveis aplicações para as MOFs, sendo relatadas atualmente, potenciais aplicações em adsorção, estocagem e separação de gás, carreamento e liberação controlada de fármacos, catálise heterogênea, microeletrônica, estocagem e produção de energia, purificação de água e ar, óptica, detecção de gás e voláteis, sensoriamento de temperatura, bioimagem, terapia contra o câncer, etc. (LIU et al., 2014)(HUANG et al., 2017)(LI et al., 2016) (WANG et al., 2016a)(VARDHAN; YUSUBOV; VERPOORT, 2016) (HE; LIU; LIN, 2015)(SHEN; LIANG; WU, 2015)(LIU et al., 2016a)(PAGIS et al., 2016).

As aplicações envolvendo o acesso de espécies moleculares ou iônicas, discretas, às cavidades das MOFs são dependentes da natureza dos grupos funcionais em suas superfícies

⁴ Segundo a IUPAC, química verde consiste de invenções, *design* e aplicações de produtos e procedimentos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas (TUNDO et al., 2000).

interna e externa (natureza hidrofílica ou hidrofóbica, ácida ou básica, etc.) e/ou da presença de sítios metálicos insaturados. Por exemplo, Yang e colaboradores desenvolveram MOFs fluoradas (FMOFs) com poros superhidrofóbicos, capazes de adsorver seletivamente hidrocarbonetos C6-C8 em meio aquoso (YANG et al., 2011). Sua alta estabilidade ao ar e em água, viabilizou suas aplicações no campo da limpeza de derramamento de óleo e armazenamento de hidrocarbonetos. Por sua vez, He e colaboradores desenvolveram o MAF-6 (azolato metal-organic framework) com alta cristalinidade, grande área superficial, alta hidrofobicidade e ótima estabilidade química, como mostrado na Fig. 7 (HE et al., 2015). A MOF pode facilmente adsorver grandes quantidades de moléculas orgânicas (metanol, etanol, hidrocarbonetos C6-C10, etc.) e também separar essas moléculas orgânicas da água por adsorção preferencial.

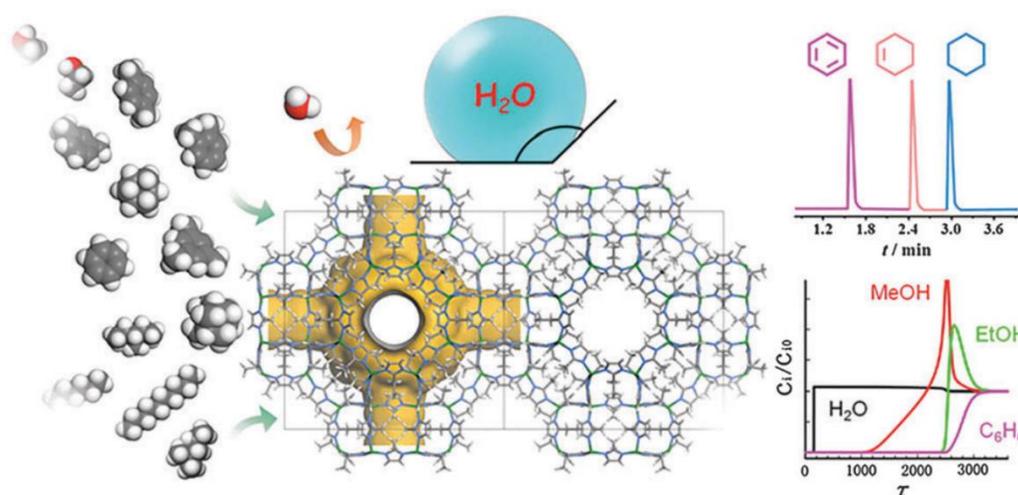


Figura 7 - Representação esquemática do caráter superhidrofóbico da MAF-6; cromatograma mostrando a separação de misturas de benzeno, cicloexeno e cicloexano (superior direito); perfil de avanço transitório para uma mistura 85/5/5/5 de água/metanol/etanol/benzeno a 100 kPa em MAF-6 a 298 K (inferior direito) (WANG et al., 2016a) (HE et al., 2015).

O comportamento da estrutura das MOFs mediante o acesso de entidades moleculares discretas em suas cavidades (porosidade permanente, transformação estrutural reversível, integridade de estrutura após modificações pós-síntese, bem como a manutenção de cristalinidade e regularidade após reações catalíticas) são determinantes para o sucesso de

algumas aplicações. Uma classificação atributiva (Fig. 8), em alusão aos polímeros de coordenação porosos de Kitagawa, é utilizada para descrever esse comportamento estrutural (KITAGAWA; KONDO, 1998). As MOFs classificadas como primeira geração têm estruturas com porosidade não-permanente, devido à dependência estrutural inseparável do hospedeiro. Com a saída da espécie hospedeira, a estrutura da MOF entra em colapso e perde sua característica cristalina. Em oposição, as MOFs de segunda geração possuem porosidade estável e mantêm a arquitetura original antes e após a sorção⁵ de espécies hospedeiras. Este comportamento é típico de MOFs neutras e semelhantes as zeólitas. Os materiais de terceira geração, correspondem a estruturas porosas flexíveis (ou dinâmicas), que respondem reversivelmente a estímulos externos, não só químicos, mas também físicos. A quarta geração correspondem às MOFs pós-processadas, ou seja, aquelas que mantêm a topologia subjacente e integridade estrutural, posteriormente a uma pós-modificação como, por exemplo, substituição de centros metálicos, funcionalização de ligantes e ocupação dos poros (LIU et al., 2014).

⁵ O termo sorção é empregado quando se quer refere-se à ação de ambas absorção e adsorção ocorrendo simultaneamente, ou quando não se quer definir um mecanismo.

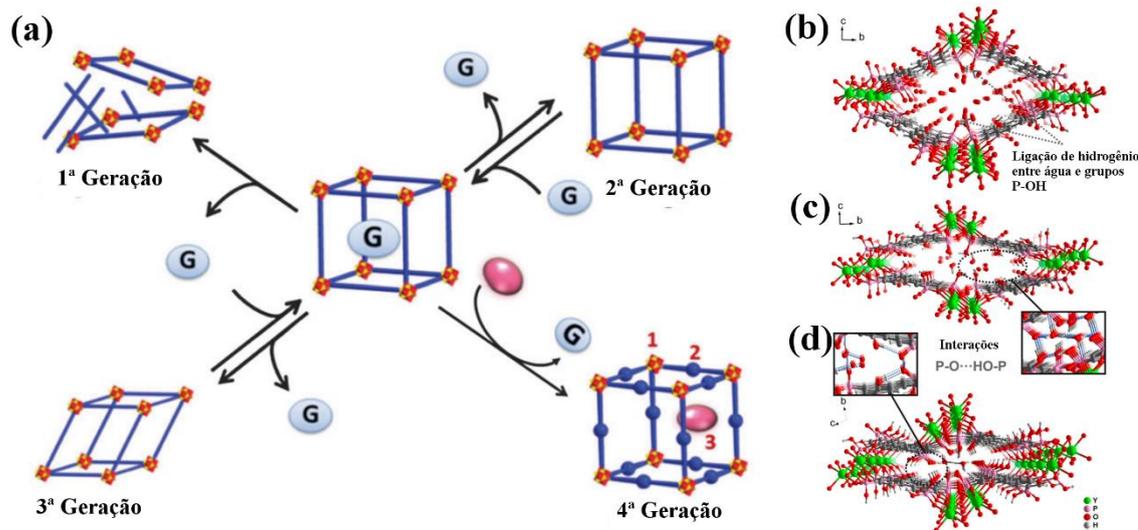


Figura 8 - (a) Classificação de MOFs: 1ª geração - MOFs colapsam com a remoção de hóspedes, 2ª geração - MOFs têm porosidade permanente e mantêm a estrutura após a remoção de hóspedes, 3ª geração - MOFs mostram propriedades flexíveis e dinâmicas, e 4ª geração - MOFs pode sustentar a estrutura mesmo após pós-processamento (posições modificáveis: (1) sítios metálicos ou *clusters*, (2) ligantes orgânicos, e (3) espaços vazios). (b-d) Representação esquemática da estrutura de cristal de (a) $[Y(H_5btp)] 5,5H_2O$ (1), (b) $[Y(H_5btp)] 2,5H_2O$ (2), e (c) $(H_3O)[Y_2(H_5btp)(H_4btp)] H_2O$ (3) vista em perspectiva ao longo da direção (100) da célula unitária. As interações supramoleculares envolvendo as moléculas de água e os grupos fosfonato são enfatizadas. Adaptado de (LIU et al., 2014) e (FIRMINO et al., 2017).

Firmino e colaboradores produziram as seguintes MOFs baseadas em fosfonato e ítrio, utilizando uma metodologia de síntese "verde" assistida por micro-ondas (Fig. 8b-d): $[Y(H_5btp)] 5,5H_2O$ (1), $[Y(H_5btp)] 2,5H_2O$ (2), $(H_3O)[Y_2(H_5btp)(H_4btp)] H_2O$ (3) e $[Y(H_5btp)] H_2O 0,5$ (MeOH) (4), $H_8btp = [1,1'-biphenyl]-3,3',5,5'-tetrayltetrakis$ (FIRMINO et al., 2017). Esta nova família de materiais porosos funcionais apresentou notáveis efeito de respiração e transformação reversível em monocristais, ou seja, apresentaram manutenção da estrutura monocristalina com a perda e ganho de moléculas de solvente de cristalização, além da preservação da topologia ao longo deste mecanismo de interconversão. Os resultados mostram que esta é uma das famílias mais estáveis e termicamente robustas de MOFs baseadas em tetrafosfonato sintetizados até o momento. O composto mostrou uma conversão de 94% de benzaldeído em (dimetoximetil) benzeno após apenas 1 hora de reação. Este resultado figura entre as melhores performances registradas para MOFs até o presente.

Em 2015, Long e colaboradores produziram as MOFs Co(bdp) e Fe(bdp), com bdp = 1,4-benzeno di-(4'-pirazolato), as quais apresentam diminuição drástica na isoterma de adsorção para CH₄, quando a pressão se aproxima de 10-15 bar, à temperatura ambiente (Fig. 9) (MASON et al., 2015). Esse comportamento incomum, tido como ideal para elevada adsorção de gás, é atribuído à flexibilidade das estruturas destas duas MOFs. Em alta pressão, os canais estão abertos para facilitar a entrada e adsorção de CH₄ na estrutura. Enquanto à baixa pressão, a estrutura reduz significativamente o espaço interno de que apenas uma pequena quantidade de CH₄ permanece nos poros. Até o presente, a MOF Co(bdp) ainda detém o recorde de maior capacidade de trabalho (197 cm³/cm³, 5-65 bar e 298 K) com CH₄ entre todas as MOFs relatadas (LI et al., 2017a).

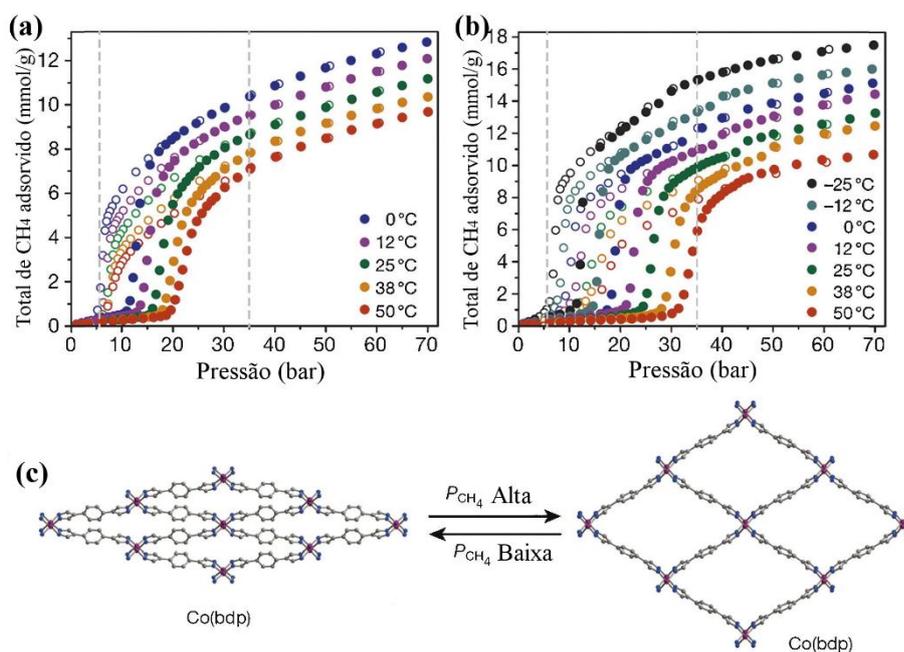


Figura 9 - Isotherma de adsorção total de CH₄ com (a) Co(bdp) e (b) Fe (bdp) a diferentes temperaturas (círculos preenchidos pertencem a curvas de adsorção, círculos abertos pertencem a curvas de dessorção). (c) Transição de fase da MOF Co(bdp) durante a adsorção/dessorção de CH₄ (LI et al., 2017a).

2.1.2.1 MOFs luminescentes

Nas últimas décadas, o crescente interesse de químicos, físicos e cientistas de materiais no desenvolvimento de MOFs luminescentes vem proporcionando aplicações que fazem uso da luminescência como sinal analítico. Dentre elas, figuram o desenvolvimento de sensores de temperatura, explosivos e voláteis, muito embora outras aplicações ópticas venham ganhando notoriedade (LIU et al., 2016a)(ZHANG et al., 2018)(LU; YAN, 2014)(CUI; CHEN; QIAN, 2014).

A luminescência em MOFs pode surgir a partir de ligantes orgânicos e/ou íons metálicos. A luminescência baseada no ligante é o tipo mais comum, e inclui três subtipos: emissão do ligante, de bandas de transferência de carga de ligante-metal (LMTC) e transferência de carga de metal-ligante (MLCT). A luminescência centrada no íon de metal geralmente ocorre em MOFs com íons lantanídeos, os quais podem fazer parte de sua estrutura ou estarem contidos em seus poros (ALLENDORF et al., 2009)(CUI et al., 2012)(HEINE; MÜLLER-BUSCHBAUM, 2013). A porosidade permanente exibida por um grande número de MOFs, permite ainda a encapsulação de espécies hospedes luminescentes, conferindo assim, propriedades luminescentes adicionais ao material.

Como um tipo particular de MOFs luminescentes, as MOFs de lantanídeos abrem expectativas quanto a exploração de aplicações que fazem uso de suas propriedades luminescentes únicas, tais como altos rendimentos quântico de luminescência (BARBOSA et al., 2017), longos tempos de vida de emissão, grandes deslocamentos Stokes induzidos pelo efeito antena dos ligantes e larguras de bandas estreitas (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010). Além disso, o perfil espectral (intensidades relativas e estrutura das bandas) de emissão dos íons lantanídeos é muito sensível à troca de ambiente químico, ou de coordenação, proporcionando assim uma promissora plataforma para detecções (CUI et al., 2012) (ZHANG et al., 2018). Essas propriedades luminescentes singulares dos íons lantanídeos trivalentes, juntamente com

as características estruturais das MOFs oferecem excelentes perspectivas para a concepção de novos materiais luminescentes com funcionalidades específicas, melhoradas e/ou elevado valor agregado.

A possibilidade de incorporar racionalmente sítios funcionais tais como sítios metálicos abertos (ácido de Lewis) e sítios piridínicos (base de Lewis) livres nos poros das estruturas, podem habilitar estas MOFs para atuarem como sensores luminescentes para a detecção seletiva de pequenas moléculas, cátions e ânions. (PAGIS et al., 2016)(WU et al., 2017).

O desenvolvimento de MOFs de lantanídeos mistas, ou seja, aquelas contendo mais de um íon Ln^{3+} na estrutura, abriu uma nova estratégia para projetar MOFs com dupla emissão visando a detecção luminescente ratiométrica. A maioria das MOFs luminescentes, relatadas até o momento, apresentam funcionalidade de detecção baseada na mudança de intensidade de uma única banda de emissão. A abordagem de sensoriamento ratiométrico é simples, porém, mais sofisticada e torna a detecção luminescente independente da concentração da amostra e de derivações no sistema optoeletrônico, incluindo a fonte de excitação e os detectores, superando assim as principais desvantagens das medições baseadas na intensidade de apenas uma transição. Uma outra nova e importante aplicação é a inclusão de MOFs luminescentes em cápsula de munições com o intuito de facilitar seu rastreamento, além de fornecer uma alternativa simples e direta para a triagem de possíveis suspeitos a partir da utilização de apenas uma lâmpada de ultravioleta numa abordagem policial (Fig. 10) (WEBER et al., 2011)(WEBER et al., 2012)(LUCENA et al., 2017). Esta estratégia pode ajudar a impedir que o suspeito de se afaste da cena do crime e, alternativamente, viabilizar o rastreamento da trajetória percorrida pelo projétil. A grande estabilidade térmica da MOFs constitui uma característica determinante na viabilidade desta aplicação. O desenvolvimento desta tecnologia conta com as colaborações de pesquisadores das Universidade Federal de Pernambuco e Universidade de Brasília, além de unidades da Polícia Federal.

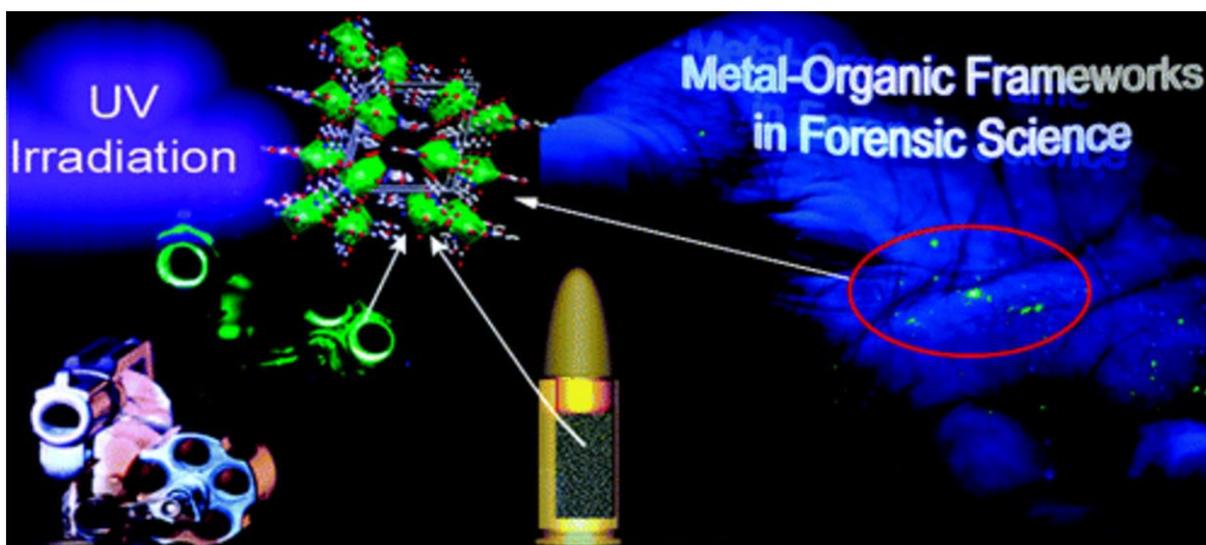


Figura 10 - Representação esquemática da utilização de MOFs de lantanídeos em cartuchos de munição (WEBER et al., 2011).

2.1.2.2 Híbridos baseados em MOFs

Com o intuito tornar as aplicações de MOFs mais realistas, diversos grupos de pesquisa vêm investindo esforços na ampliação e potencialização de suas propriedades e estabilidade, e introduzindo novas funcionalidades. Para isto, a estratégia mais difundida é através da integração de MOFs com diversos materiais funcionais, para combinar os méritos e atenuar as deficiências de ambos os componentes. Além disso, há ainda a possibilidade dessa interação conduzir a novas propriedades, superiores às dos componentes individuais, através de relações sinérgica entre as unidades funcionais (SANCHEZ et al., 2011)(FALCARO et al., 2014)(ZHU; XU, 2014)(LI; HUO, 2015)(LIU et al., 2016b).

Tipicamente, estes sistemas híbridos são classificados em três grupos estruturais: (1) MOFs usados como suportes/matrizes para dispersar/hospedar objetos em nanoescala; (2) MOFs heteroestruturadas núcleo@casca (*core-shell*), em que os cristais de MOFs são utilizados como núcleos e/ou casca; e (3) MOFs depositadas sobre substratos sólidos bi ou tridimensionais (Fig. 11) (FALCARO et al., 2014). No primeiro tipo, as MOFs atuam como suportes porosos

para acomodar nano-objetos de composições diversas. A periodicidade, regularidade e diferenças entre diâmetro de poro e sua abertura podem impedir a lixiviação e agregação de nanomateriais em seu interior, além de gerar distribuição uniforme dos tamanhos dos nano-objetos sintetizados em suas cavidades. Para o segundo tipo, as MOFs têm sido amplamente utilizadas como camadas porosas para se obter seletividade de tamanhos de poros em aplicações relacionadas a separação, catálise e detecção. Por outro lado, para melhorar a estabilidade, dispersibilidade em água e a biocompatibilidade de nanoMOFs para bio-aplicações tais como imagiologia e liberação de fármacos, a modificação de superfície por revestimento com sílica e polímeros orgânicos é uma estratégia comumente empregada. Substratos bi e tridimensionais, flexíveis ou rígidos, podem ser utilizados na obtenção do terceiro tipo de híbrido. Todavia, o depósito de MOFs em substratos bidimensionais fornece uma maneira comum para preparar filmes finos baseados em MOFs (ZHU; XU, 2014)(LI; HUO, 2015)(LIU et al., 2016b)(MOON; LIM; SUH, 2013)(CUI et al., 2016b)(SUGIKAWA et al., 2013)(MASOOMI; MORSALI, 2012)(BUX et al., 2011)(KESKIN; KIZILEL, 2011).

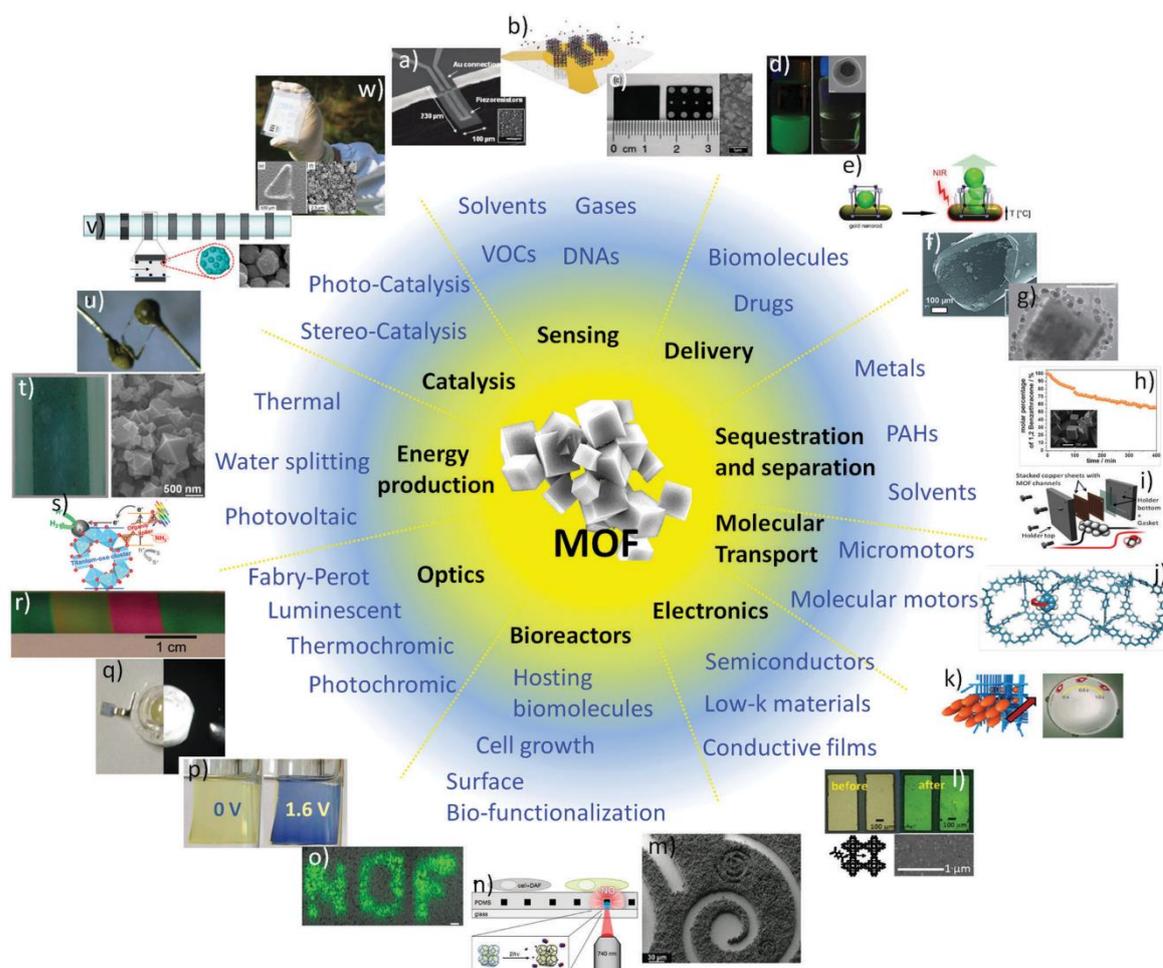


Figura 11 - (a) Microcantilever piezoresistivo baseado em MOF; (b) MOFs depositadas sobre eletrodos QCM (microbalança de cristal de quartzo) de ouro, (c) filme da MOF HKUST-1 sobre eletrodos de alumínio, (d) manipulação magnética de ZIF-8 contendo nanopartículas de Fe_3O_4 , (e) libertação de fármaco induzida por luz no infravermelho próximo a partir de MOF contendo nanobastões de ouro; (f) capilar de sílica fundida revestida com MOF-5, (g) esperas magnética de sílica revestida com HKUST-1, (h) Compósito magnético de MOF-5 e absorção de benzantraceno; (i) conjunto de micro-separador incorporado com HKUST-1, (j) estrutura aromática porosa com um rotor p-fenileno destacado; (k) projeção de um "barco" MOF-peptídeo ao redor da placa de Petri; (l) molécula de tetracianoquinodimetano no interior de um filme de HKUST-1; (m) padrões de MOF criados por litografia UV; (n) MOFs fotossensíveis para a ativação celular; (o) ativação celular por libertação seletiva de NO induzida por irradiação de dispositivos a base de MOF; (p) dispositivo electrocrômico reversível por filme fino de MOF, (q) LED branco baseado em MOF, (r) interferômetro de Fabry-Perot baseado em ZIF-8; (s) transferência de elétrons induzida por ligante orgânico fotoexcitado a partir da transferência de carga ligante-cluster, (t) compósito de TiO_2 -MWCNTs revestido com MOF, (u) eletrodos de ouro unidos a um único cristal de MOF; (v) compósito magnético de MOF imobilizado num sistema catalítico microfluídico; (w) filmes HKUST-1 sobre uma placa de cobre fotolitografada (FALCARO et al., 2014).

Até o momento, híbridos de MOF foram produzidos com sucesso, a partir de espécies ativas tais como nanopartículas metálicas (nanoesféricas, nanobastões, nanocubos, etc.), óxidos, quantum dots, polioxometalatos, polímeros, materiais carbonáceos (grafeno, nanotubos de carbono, carvão ativado, etc.), biomoléculas (enzimas, anticorpos, etc.) e assim por diante,

resultando em um desempenho inatingível pelos constituintes individuais (Fig. 11) (DONG et al., 2016)(HE et al., 2013)(LIU; TANG, 2013)(ZHU; XU, 2014)(FALCARO et al., 2014).

A integração de MOFs com materiais funcionais fornece perspectivas animadoras para estes híbridos, com produção em larga escala e aplicações cada vez mais práticas. Uma prova disto, é o TruPick, uma nova tecnologia desenvolvida pela Decco em 2016, que controla os efeitos do etileno sobre maçãs, peras e outros itens da produção agrícola, para manter a frescura em seu armazenamento e/ou transporte (EDITORIAL, 2016). TruPick é uma embalagem com formulação em gel e MOF, como adsorvente, a qual especula-se prolongar significativamente o tempo de armazenamento da fruta (por volta de nove meses) com segurança, através da liberação controlada do 1-metilciclopropeno.

3 MOF $[Ln_2(C_{12}O_{12})(H_2O)_8] \cdot 2(H_2O)$ (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd): SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

3.1 Introdução e Objetivos

A construção de estruturas metal-orgânicas, ou *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), atraiu grande interesse ao longo da última década, não só por suas estruturas topológicas intrigantes, mas também por suas potenciais aplicações como materiais funcionais. As estruturas e propriedades das MOFs dependem do número e da geometria de coordenação de ambos, centros metálicos e ligante, bem como das interações secundárias como a ligação de hidrogênio e interações de empilhamento/empacotamento π - π (ANANIAS et al., 2017). Dentre os ligantes orgânicos, os O-doadores, como os derivados carboxilatos, são amplamente utilizados devido à versatilidade dos modos de coordenação a íons de metais, com destaque para os íons lantanídeos trivalentes, e às fortes ligações entre o carboxilato e o centro metálico (JIN; LIU; SUN, 2014)(JANICKI; MONDRY; STARYNOWICZ, 2017).

A utilização de ligantes carboxilatos, rígidos e flexíveis, na obtenção de MOFs e complexos a base de terras raras já foram e ainda continuam sendo amplamente explorados (JIN; LIU; SUN, 2014)(EDDAOUDI et al., 2001). Entre estes ligantes, os ácidos policarboxílicos aromáticos tais como ácidos benzeno-dicarboxílicos, ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico e ácido benzeno-1,2,4,5-tetracarboxílico merecem destaque (JIN; LIU; SUN, 2014)(LI et al., 2009)(REINEKE et al., 1999)(WAN et al., 2002)(HOU et al., 2011)(CAI et al., 2014b)(GUO et al., 2006)(XU et al., 2016). Uma das vantagens significativas de ligantes contendo anéis aromáticos na construção de polímeros de coordenação metal-orgânicos é que eles produzem estruturas inerentemente rígidas, conduzindo a sólidos estendidos de alta estabilidade estrutural. Como mencionado no Capítulo 2, estas características vêm permitindo o desenvolvimento de novos materiais com boa previsibilidade estrutural dentro de uma série com topologia arquetípica (DENG et al., 2012b).

O ácido melítico (ácido 1,2,3,4,5,6-benzeno-hexacarboxílico) é um ligante bastante versátil para a síntese de polímeros de coordenação com cátions de metais. Há relatos de estruturas metal-orgânicas de ânions melitatos com íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos como cálcio (UCHTMAN; JANDACEK, 1980), potássio e cério (HARNISCH et al., 1999), metais de transição alumínio (ROBL; KUHS, 1991), cobre (TAMURA; OGAWA; MORI, 1989), níquel (ENDRES; KNIESZNER, 1984), cobalto (CUI, 2005), manganês (WU et al., 1995), bem como os íons terras raras: lantânio (WU et al., 1996a), cério, európio e itérbio (WU et al., 1996b), gadolínio (LI et al., 2006), érbio (DELUZET; GUILLOU, 2003), neodímio, hólmio (TANG et al., 2008) e túlio (CHUI et al., 2001). Além de compostos mix-metal: prata-magnésio (KYONO; KIMATA; HATTA, 2004), lítio-manganês (LIU et al., 2010), europio-ítrio (HAN et al., 2012), bem como uma série de urânio e lantanídeos (trivalente Ce, Nd) melitatos (VOLKRINGER et al., 2012).

O agente complexante poli/multidentado melitato é capaz de formar conexões com átomos metálicos através de átomos de oxigênio de seus grupos carboxilatos. Sua forma ácida contém seis hidrogênios ácidos que podem ser desprotonados em vários graus, dependendo das condições de reação empregadas, a saber, $pK_{a(1-6)} = 6,96; 5,89; 4,78; 3,31; 2,19; 1,40$ (NACHOD; BRAUDE 1922-, 1955). Contudo, a forma mais comum em sistemas metal-orgânicos é a hexadesprotonada $C_{12}O_{12}^{6-}$. Os grupos carboxilatos do ânion melitato coordenam-se com cátions de metais por um ou mais dos modos de ligação mostrados na Fig. 12 (CHUI et al., 2001).

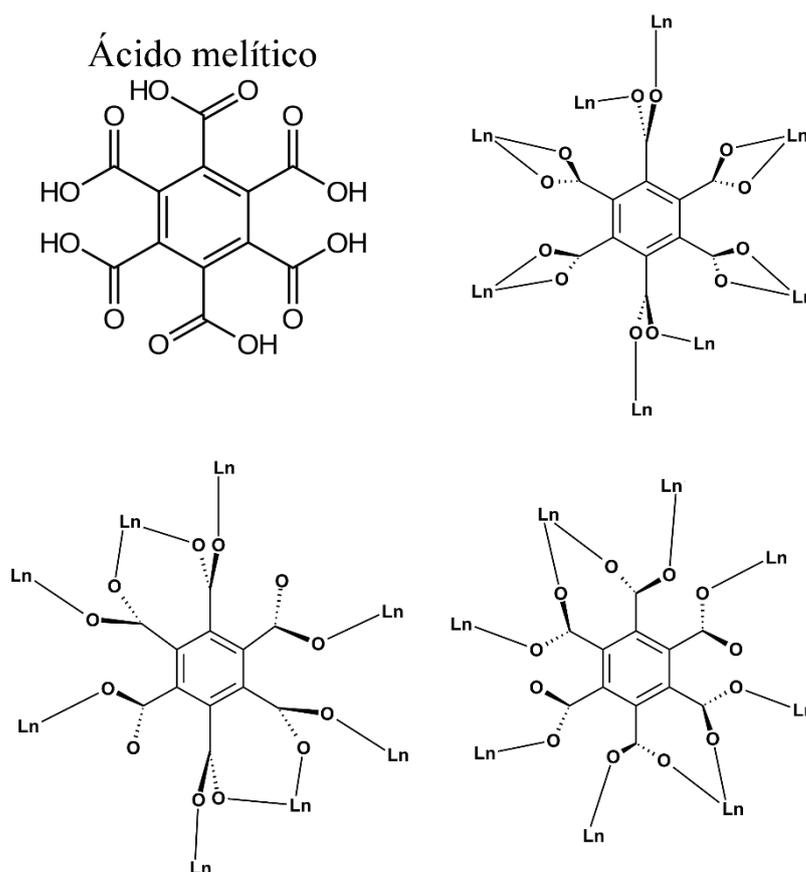


Figura 12 - Ácido melítico e, ânion melitato exibindo modos de coordenação comumente observados em compostos metal-melitato. Modificado da referência (CHUI et al., 2001).

Estudos anteriores utilizando ácido melítico (ácido benzeno-1,2,3,4,5-tetracarboxílico; $C_6(COOH)_6$) na obtenção de estruturas metal-orgânicas com íons lantanídeos trivalentes, mostraram que a cristalização em condições ambientes conduziu a três tipos de estruturas até o momento: $[La_2(C_{12}O_{12})(H_2O)_9]2H_2O$ e $[Ln_2(C_{12}O_{12})(H_2O)_8]H_2O$, $Ln = Ce$ ao Er , com estrutura de rede 3D e $[Ln_2(C_{12}O_{12})(H_2O)_{10}]2H_2O$, $Ln = Er$ ao Lu , com estrutura de rede 2D (CHUI et al., 2001)(WU et al., 1996b)(RODRIGUES et al., 2009)(HAN et al., 2012)(WANG et al., 2006)(TAYLOR; JIN; LIN, 2008)(DA LUZ et al., 2014)(MILANI et al., 2017).

Em um trabalho seminal, Zhuang e colaboradores demonstraram pela primeira vez que uma rota simples de precipitação pode ser usada para produzir cristais de MOFs baseadas em carboxilatos, tomando a MOF CuBTC (ou HKUST-1) como sistema representativo, em poucos minutos (ZHUANG et al., 2011). Nesta abordagem, um agente de precipitação (etanol ou

metanol) foi escolhido de modo a formar as SBUs, evitando assim que os grupos carboxílicos coordenem-se incorretamente. O mecanismo de precipitação proposto consiste na substituição parcial ou completa das moléculas do solvente (DMSO) em torno dos blocos de construção, por moléculas de etanol/metanol, e assim promover a reação de nucleação. Essa abordagem pode ser ampliada para produzir filmes densos de MOFs em superfícies, em particular se as superfícies forem funcionalizadas com grupos doadores, como os carboxilatos. Utilizando vapor de metanol (ou etanol) como agentes precipitantes, filmes de HKUST-1 foram sintetizados (Fig. 13). Mais tarde, este trabalho inspirou o desenvolvimento de tintas de impressão estáveis, para a deposição de MOF HKUST-1 sobre substratos flexíveis, utilizando impressora jato de tinta comum (ZHUANG et al., 2013).

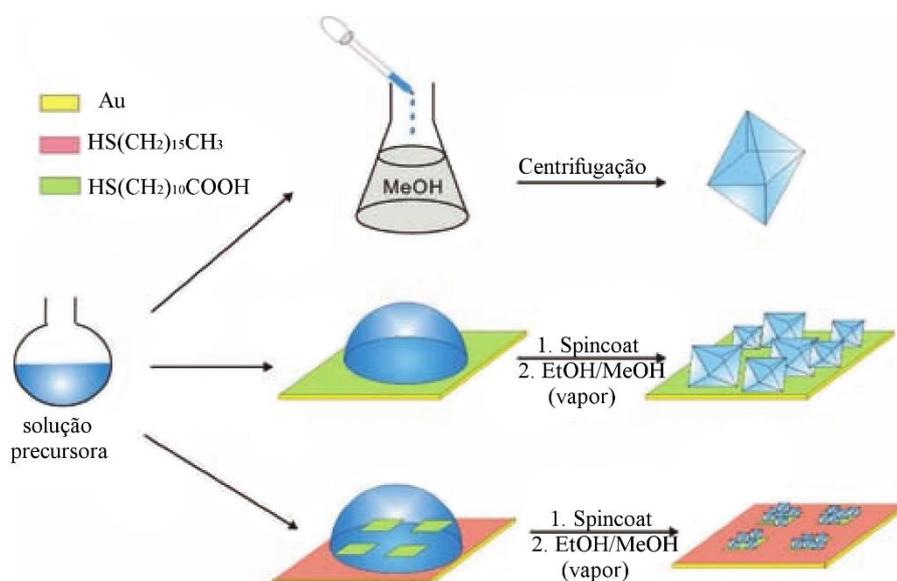


Figura 13 - Síntese de cristais de HKUST-1 (acima) e formação de filme fino orientados, de modo uniforme sobre superfície funcionalizada com grupos carboxílicos (meio) ou em regiões específicas, de acordo com a funcionalização da superfície (inferior) (ZHUANG et al., 2013).

Motivados pelos resultados relatados por Zhuang e colaboradores, os desdobramentos deste estudo e conjecturando que esse comportamento se estende para sistemas Ln-carboxilatos, escolhemos o ácido melítico; que é um ácido hexacarboxílico com boa solubilidade em água, elevados valores de k_a (constante de dissociação ácida) e, conhecidamente, formador de redes de coordenação 3D com íons lantanídeos trivalentes em condições ambiente; para investigar o efeito de álcoois como agente de precipitação de rede de coordenação $\{[Ln_2(C_{12}O_{12})(H_2O)_8]2(H_2O)\}_\infty$ (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd). Além disso, as propriedades eletrônicas, $E_{S_1} = 39.075 \text{ cm}^{-1}$ e $E_{T_1} = 24.635 \text{ cm}^{-1}$ (MILANI et al., 2017), do íon mellitato fazem-no um excelente sensibilizador dos íons Ln^{3+} emissores na região visível, principalmente os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Estudos teórico-experimentais mostram que os baixos valores, tanto de eficiência quântica como de rendimento quântico, da rede de coordenação $[Eu_2(C_{12}O_{12})(H_2O)_6]$ estão relacionados à desativação não-radiativa mediada por osciladores O-H de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} . Embora muitos aspectos eletrônicos e estruturais já tenham sido descritos (RODRIGUES et al., 2009)(MILANI et al., 2017)(DA LUZ et al., 2014) (RIETER et al., 2006)(HAN et al., 2012), ainda há pontos a serem esclarecidos, como por exemplo, as oscilações nos valores dos tempos de vida do estado excitado do íon Eu^{3+} , variando de 0,18 à 0,36 ms, quando a sensibilização do íon é feita através do ligante, além da exploração destas MOFs em sistemas híbridos, visando explorar suas estabilidade química e física robustas.

Desse modo, este capítulo descreve pela primeira vez a síntese assistida por solvente de precipitação, caracterização estrutural e morfológica, e investigação das propriedades espectroscópicas de redes de coordenação $\{[Ln_2(C_{12}O_{12})(H_2O)_8]2(H_2O)\}_\infty$ (Ln = Eu, Tb, Gd, Nd, $Eu_{0,2}Gd_{1,8}$ e $Eu_{0,5}Tb_{1,5}$). Mais especificamente, pretendeu-se:

- Reduzir o tempo de síntese de MOFs $\{[Ln_2(C_{12}O_{12})(H_2O)_8]2(H_2O)\}_\infty$ ($\equiv Ln$ -MOF), $Ln = Eu, Tb, Gd, Nd, Eu_{0,2}Gd_{1,8}$ e $Eu_{0,5}Tb_{1,5}$, utilizando a abordagem de precipitação induzida por solvente;
- Investigar a influência da cadeia alquílica e constante dielétrica de álcoois alifáticos (ROH, $R = Me, Et$ e iPr) nos tamanhos, morfologias e propriedades espectroscópicas de cristais de Eu-MOF-ROH;
- Resolver as estruturas de Ln-MOFs por raios X de monocristal;
- Caracterizar as LnMOFs e Mix-Ln-MOF ($Ln = Eu_{10}Gd_{90}$ e $Eu_{25}Tb_{75}$) por microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), raios X de pó, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Descrever os processos de conversão energética envolvidos na fotoluminescência das Ln-MOFs através de espectroscopia de fotoluminescência em regimes estacionário e resolvido no tempo;
- Elucidar os fatores que são responsáveis pela dependência do tempo de vida dos estados emissores dos íons Ln^{3+} ($Ln = Eu$ e Tb) com o comprimento de onda de excitação nas Ln-MOFs;
- Utilizar espectros de emissão das Eu-MOFs para identificar possíveis defeitos na estrutura causados pelo aumento nas taxas de nucleação e crescimento dos cristais das Ln-MOFs;
- Identificar os principais caminhos de conversões energéticas $Ligante \rightarrow Metal$ e $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 REAGENTES

O ácido melítico (99%) e os óxidos de lantanídeos (99,99 %) foram adquiridos da Aldrich e utilizados sem purificação adicional. $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (com $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ e Nd^{3+}) foram obtidos por reação de ácido nítrico com o correspondente óxido de lantanídeo trivalente. Os solventes foram adquiridos da Dinâmica e utilizados sem purificação adicional.

3.2.2 SÍNTESE DE Ln-MOF (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd)

A síntese dos materiais $\{[\text{Ln}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_8]2(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd), foram modificados com a proposta de produção rápida de cristais, em relação à abordagem previamente descrita (DA LUZ et al., 2014). As proporções estequiométricas entre os precursores (íon metálico e ligante orgânico) foram mantidas, em conformidade com a abordagem previamente descrita (DA LUZ et al., 2014), para efeitos de comparação. Na atual abordagem de síntese otimizada (Fig. 14), 171 mg de ácido melítico (0,5 mmol), 223 mg de sal de lantanídeo, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (0,5 mmol) e água deionizada (5,0 mL) foram misturados sob agitação magnética constante, durante 5 minutos. A esta solução, foram adicionados, gota a gota, 1,5 mL (~30% em relação ao volume da solução dos precursores das Ln-MOFs) de solvente orgânico: metanol, etanol ou *i*-propanol, gerando os materiais denominados de Ln-MOF-MeOH, Ln-MOF-EtOH e Ln-MOF-*i*PrOH, respectivamente, para induzir a rápida nucleação de cristais.

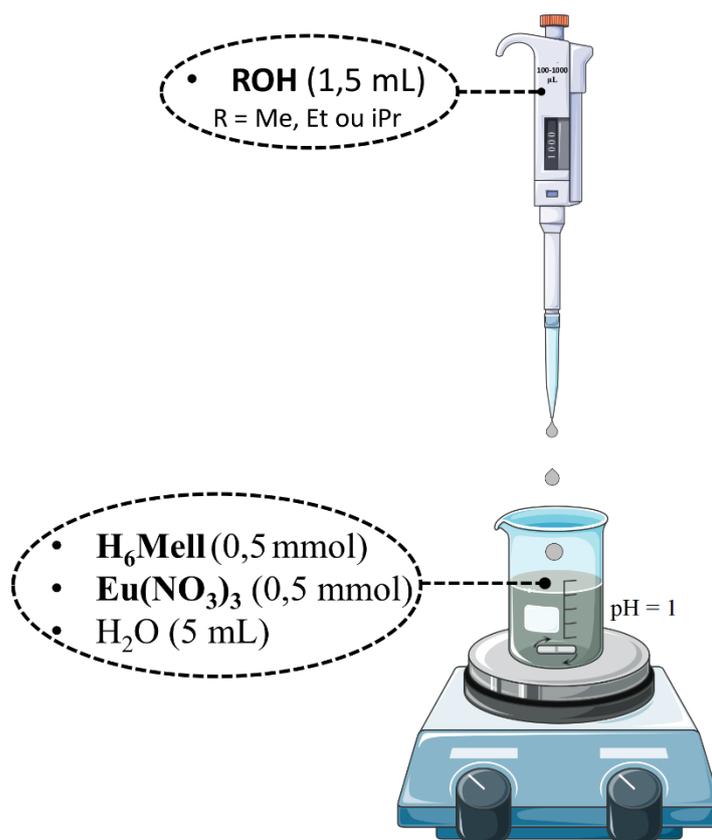


Figura 14 - Representação esquemática do aparato experimental para a síntese das Ln-MOFs.

3.2.3 SÍNTESE DE Eu₁₀Gd₉₀-MOF

Cristais de Eu₁₀Gd₉₀-MOF (10 e 90 correspondem aos percentuais relativo destes íons utilizados nas síntese) foram sintetizados de forma semelhante aos Ln-MOFs, substituindo-se apenas os sais dos metais pelas misturas de 0,2 mmol de Eu(NO₃)₃•6H₂O com 1,8 mmol de Gd(NO₃)₃•6H₂O.

3.2.4 EQUIPAMENTOS

As instrumentações a seguir descrevem os principais componentes e parâmetros utilizados nas investigações morfológicas, estruturais e fotofísicas.

3.2.4.1 Difração de raios X de monocristal

Os dados experimentais de raios X de monocristal foram coletados no departamento de química da Universidade de Gdansk (Polônia) em um difratômetro KUMA KM4CCD κ -axis com fonte de excitação de Mo K α monocromada com grafite ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) em 120 K para monocristais de Eu-MOF-EtOH, Tb-MOF-EtOH e Nd-MOF-EtOH, e em 295 K para Gd-MOF-EtOH. Os dados foram processados utilizando o pacote de programas CrysAlisPro (Agilent Technologies). A correção de absorção empírica (multi-scan) foi aplicada usando harmônicos esféricos, implementados no algoritmo de escala Scale3 ABSPACK do pacote CrysAlisPro. Os modelos de estrutura inicial foram obtidos por métodos diretos. Os cálculos foram realizados utilizando o sistema SHELX executado no ambiente WINGX. Os átomos de hidrogênio para os grupos O-H foram refinados como independentes, com as distâncias interatômicas restritas a $0,82 \text{ \AA}$ (Gd-MOF) e $1,4 \text{ \AA}$ (Eu-MOF, Tb-MOF e Nd-MOF) para modelar adequadamente as moléculas de água. Devido ao parâmetro Rint relativamente elevado dos experimentos em temperatura ambiente, os átomos de hidrogênio não foram localizados ou refinados no caso de Gd-MOF.

3.2.4.2 Difração de raios X de pó

Os padrões experimentais de difração de raios X de pó foram adquiridos no intervalo 2θ de $5 - 50^\circ$, utilizando um passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 1 s por ponto, em um difratômetro da Bruker, modelo D8 Advance, utilizando como fonte de radiação o CuK α ($1,537 \text{ \AA}$). Esta análise foi realizada no CETENE.

3.2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV foram obtidas no Departamento de Física da UFPE em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN – MIRA 3, com aceleração de 10 kV. As amostras foram colocadas em um dessecador por 3 dias e então fixadas em suporte de alumínio com superfície revestida com fita de carbono e metalizadas com uma camada de ouro com espessura entre 10 e 20 nm. Após metalização, as amostras foram mantidas em dessecador até o dia da análise.

3.2.4.4 Análise de CHN

As análises elementares, CHN, foram realizadas em um analisador Carlo Erba Instrument, modelo EA1110.

3.2.4.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrômetro FT-IR obtido da Bruker, modelo IFS 66, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , usando pastilha de KBr.

3.2.4.6 Análise termogravimétrica e diferencial térmica

A estabilidade térmica das Ln-MOF foram avaliadas a partir dos perfis das curvas de TGA e DTA, obtidas em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA-60/60H utilizando porta amostra de platina, atmosfera de N_2 , com fluxo do gás de 100 mL min^{-1} , e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

3.2.4.7 Absorção eletrônica

A absorção na região do ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) em estado sólido foi realizada em um espectrofotômetro modelo UV-2600 da Shimadzu, localizado no laboratório LPNC (DF/UFPE) chefiado pelo professor Celso Pinto de Melo. A aquisição dos dados, por reflectância difusa, foi realizada utilizando uma esfera integradora ISR-2600 Plus. A conversão dos dados em absorbância foi realizado através da função Kubelka-Munk, como segue (BAI; LIU; SUN, 2012),

$$\alpha = F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

em que, $F(R)$ é a função Kubelka-Munk, α , o coeficiente de absorção e R a reflectância.

3.2.4.8 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de excitação e emissão, e as curvas de decaimento radiativo, foram adquiridas em um espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 com fontes de excitação de lâmpadas de xenônio (450 W) contínua e pulsada. O equipamento possui monocromadores de excitação e emissão duplo, para a região do UV-VIS, com fotomultiplicadora Hamamatsu R928P, e um monocromador simples para emissões no infravermelho próximo, com fotomultiplicadora Hamamatsu H10330A-75. Todos os espectros foram corrigidos a partir da resposta espectral dos monocromadores, utilizando um detector de referência (fotodiodo de silício) para monitorar e compensar a variação na potência de saída da lâmpada de xenônio, a partir de um pacote de correção típico fornecido pelo fabricante.

3.2.4.8.1 Tempos de vida

Os tempos de vida⁶ dos estados excitados foram determinados a partir da simulação das curvas de decaimento radiativo experimentais, empregando a equação:

$$I(t) = \sum_i A_i e^{(-t/\tau_i)}$$

em que I é a intensidade de emissão, A_i é um fator pré-exponencial, t é o tempo de medida e τ_i é o tempo de vida.

3.2.4.8.2 Parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2 e Ω_4)

Os parâmetros de intensidades experimentais Ω_2 e Ω_4 ,⁷ para o íon Eu^{3+} foram determinados a partir dos coeficientes de emissão espontânea através da equação:

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

em que χ é um fator de correção do campo local de Lorentz, determinado através da expressão $n(n^2 + 2)^2/9$, $A_{0\lambda}$ o coeficiente de emissão espontânea relacionado a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$, $\lambda = 2$ e 4 , e $\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ ($\lambda = 2$ e 4) é o quadrado do elemento de matriz reduzido e assume os valores de $0,0032$ e $0,0023$ para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente (WERTS; JUKES; VERHOEVEN, 2002). Utilizou-se o índice de refração

⁶ Tempo de vida é definido como o intervalo de tempo no qual a população do estado emissor diminui para 1/e de seu valor inicial;

⁷ Os parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), também chamados de parâmetros de Judd-Ofelt, trazem informação do ambiente químico ao redor do íon Ln^{3+} . Tais parâmetros são determinados experimentalmente, por meio das intensidades das respectivas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4$ e 6) do íon Eu^{3+} , em que os mecanismos de dipolo elétrico forçado e o acoplamento dinâmico são considerados simultaneamente. A dependência da polarizabilidade dos átomos vizinhos confere ao mecanismo de acoplamento dinâmico uma maior dependência da natureza do ambiente químico.

médio ($n = 1,5$). $A_{0\lambda}$ representa o coeficiente de emissão espontânea, o qual é calculado pela expressão: $A_{0\lambda} = A_{01} \left(\frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \right)$, tomando-se a transição por dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência, uma vez que este seu valor numérico é praticamente constante insensível ao ambiente químico ao redor do íon. Os termos $S_{0\lambda}$ e S_{01} são as áreas sob as curvas relacionadas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, sendo $\nu_{0\lambda}$ e ν_{01} os números de onda médios das respectivas transições. O coeficiente de emissão espontânea A_{01} foi determinado a partir da expressão $A_{01} = 0,31 \cdot 10^{11} (n)^3 (\nu_{01})^3$ (MALTA et al., 1997)(BORGES et al., 2012).

3.2.4.8.3 Eficiência quântica de emissão

A eficiência quântica de emissão (η) é definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelo íon. Neste trabalho, foi calculada a partir da equação

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}$$

em que A_{rad} é a taxa de decaimento radiativo, dada por $A_{rad} = \sum_J A_{0 \rightarrow J}$ ($J = 0 - 4$) e A_{total} é a taxa de decaimento total, ou seja, $A_{total} = A_{rad} + A_{nrad} = \frac{1}{\tau}$, com τ representando o tempo de vida do estado excitado 5D_0 (tempo de vida de luminescência) (BORGES et al., 2012).

3.3 Resultados e Discussões

3.3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

A escolha do método de caracterização para MOFs é ditada por sua estrutura periódica, sensibilidade a altas temperaturas e grande área superficial. Devido a suas características estruturais, o método mais comum para análise estrutural é a difração de raios X de pó e monocristal. Os padrões de raios X de pó permitem avaliar a homogeneidade de composição estrutural, reprodutibilidade dos resultados da síntese e/ou explicar diferenças estruturais entre amostras de uma mesma MOF preparadas por métodos diferentes (LAMBERTI, 2016)(HAFIZOVIC et al., 2007). A estabilidade térmica das MOFs pode ser investigada diretamente através de análise termogravimétrica (TGA) em conjunto com análise térmica diferencial (DTA) e/ou calorimetria exploratória diferencial (DSC). O aquecimento de MOFs a uma temperatura abaixo da temperatura de decomposição induz a evaporação do solvente usado na síntese, liberando suas cavidades para acomodação de um novo hóspede (SUN et al., 2012). Contudo, em muitas MOFs a presença de moléculas do solvente são essenciais para a manutenção de sua estrutura (BROZEK et al., 2015)(DA SILVA VIANA et al., 2017). Além disso, um analisador termogravimétrico pode ser combinado com um espectrômetro de massa ou infravermelho, tornando possível determinar não apenas a temperatura à qual a amostra perde massa gasosa, mas também as moléculas responsáveis por esta mudança de massa (MILANI et al., 2017). A microscopia eletrônica pode ser utilizada para monitorar a presença de mesoporos, morfologia, qualidade e homogeneidade de dispersão dos tamanhos dos cristais de MOF. É importante ressaltar que o uso de um único método é insuficiente para análise da estrutura de uma MOF, portanto, análise elementar (para quantificação de C, H, N, metal, etc.), espectroscopia IR, RMN, etc. são usadas em combinação com os métodos já mencionados.

3.3.1.1 Difração de raios X de pó e de monocristal

No processo de cristalização, as difusões das entidades de coordenação e taxa de nucleação foram lentas o suficiente para possibilitar a obtenção de cristais bem formados e com dimensões adequadas para difração de raios-X de monocristal, com rendimentos de 53% em relação ao íon Ln^{3+} , após apenas 5 minutos. O ganho expressivo no tempo de obtenção das Ln-MOF-EtOH, traz como consequência a diminuição do rendimento da reação em relação à abordagem previamente descrita (63%) (DA LUZ et al., 2014). A caráter de verificação, foi realizada a síntese de Eu-MOF-EtOH utilizando uma razão molar de 2:1, metal/ligante. Com este procedimento obteve-se um rendimento de 30%. Considerando-se o custo por milimol de reagente (25 g, 142 mmol, de Eu_2O_3 , 99,99%, custam atualmente R\$ 7109,00, enquanto 1 g, 2,92 mmol, de ácido melítico, 99%, custa R\$ 580,00), verifica-se que as duas abordagens são aproximadamente equivalentes em termos de custo total. Desse modo, é preferível a metodologia com razão molar 1:1 em virtude da menor geração de resíduos metálicos. As moléculas de álcool adicionadas à mistura reacional tem um papel importante na cristalização das Ln-MOFs, uma vez que podem substituir total ou parcialmente o solvente precursor (água) em torno dos blocos de construção e, assim, induzem uma rápida nucleação de cristais, tal como já foi descrito em um outro trabalho (ZHUANG et al., 2011).

Os parâmetros cristalográficos básicos, os dados coletados e os detalhes dos refinamentos dos dados das análises de raios X de monocristal estão apresentados na Tabela 1 e nos relatórios sobre a consistência e integridade das determinações de estrutura do cristal relatados no formato CIF (check cif, apêndice A). Todos os quatro compostos investigados são isoestruturais e cristalizam no sistema monoclinico no grupo espacial $P2_1/n$ (nº. 14). Curiosamente, o único Ln-melitato encontrado com estruturas e composição similar, $\{\text{La}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_9\}_n$, embora também adote a mesma simetria do grupo espacial, tem uma estrutura diferente com aproximadamente o dobro da célula unitária e com anéis fenil não

situados em centros de simetria e com diferentes estruturas metal-orgânicas (WU et al., 1996a). A unidade assimétrica (Fig. 15a) é composta por um íon lantanídeo coordenado com quatro moléculas de água, metade de uma molécula de ânion melitato e uma molécula de água na segunda esfera de coordenação. A outra metade do anel fenílico é gerada por operação de inversão (juntamente com alguns outros átomos). A fórmula geral pode ser expressa como um polímero de coordenação 3D $\{[Ln_2(C_{12}O_{12})(H_2O)_8]2(H_2O)\}_\infty$, Ln-MOF, em que Ln = Eu, Tb, Gd and Nd.

Devido à isoestruturalidade, uma descrição detalhada será dada apenas para o composto com európio, adotado arbitrariamente como representativo deste ponto em diante. No composto Eu-MOF-EtOH, o número de coordenação do íon Eu^{3+} é igual a nove, no qual, quatro doadores são moléculas de água e os outros cinco provêm de dois grupos carboxílicos quelantes (O1-O4) e o terceiro grupo carboxilato é monodentado com o átomo de oxigênio O5 fazendo a ligação. O poliedro de coordenação não é regular. As ligações Eu-O dos átomos de oxigênio quelantes O1-O4 são ligeiramente mais longas (isto é, 2,5 Å) que as outras ligações ao átomo central. Devido ao impedimento estérico, os planos dos grupos carboxílicos não podem ser coplanares com o anel fenílico. Os ângulos diedros entre os grupos carboxilatos e o anel fenílico são semelhantes, 46,41° (O1-O2) e 47,33° (O3-O4), mas diferem do terceiro, monodentado, sendo quase perpendicular (82,21°). A estrutura cristalina consiste de um polímero de coordenação, em que, cada um dos ânions melitato, $C_6O_{12}^{6-}$, liga-se a seis cátions diferentes, enquanto cada íon Eu^{3+} está ligado a três ânions $C_{12}O_{12}^{6-}$. Uma vez que o arranjo entre os grupos carboxilatos e o anel aromático não é plano, isso leva a uma estrutura 3D complexa. Os átomos metálicos mais próximos são separados por 6,10 Å (SHELDRICK, 2008).

Tabela 1 - Detalhes cristalográficos para as MOFs Eu-MOF-EtOH, Tb-MOF-EtOH, Gd-MOF-EtOH e Nd-MOF-EtOH

	Eu-MOF	Tb-MOF	Gd-MOF	Nd-MOF
Fórmula empírica	$C_{12}H_{16}Eu_2O_{20} \cdot 2(H_2O)$	$C_{12}H_{16}Tb_2O_{20} \cdot 2(H_2O)$	$C_{12}H_{16}Gd_2O_{20} \cdot 2(H_2O)$	$C_{12}H_{16}Nd_2O_{20} \cdot 2(H_2O)$
Massa molar	820,2	834,12	830,77	804,76
Sistema cristalino	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	8,5028 (4)	8,4321 (8)	8,5267 (7)	8,5947 (10)
b (Å)	13,1108 (7)	13,1871 (13)	13,2128 (8)	13,1870 (15)
c (Å)	9,5831 (4)	9,5505 (10)	9,5883 (8)	9,6462 (12)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	96,038 (4)	94,385 (9)	94,585 (8)	96,496 (14)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å³)	1062,38 (9)	1058,86 (18)	1077,73 (14)	1086,3 (2)
Z	2	2	2	2
λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
d_{calc} (g/cm³)	2.564	2.616	2.311	2.460
T (K)	120	120	293	120
μ (mm⁻¹)	5,96	6,74	6,198	4,836
F (000)	788	796	792	776
h, k, l max	10, 16, 11	10, 16, 11	10, 16, 11	10, 16, 12
N_{ref}	2085	1790	1977	2200
θ_{min}; θ_{max} (°)	2,6; 26,0	2,6; 25,1	2,6; 25,4	2,6; 26,3
R₁ (I > 2σ)	0,035	0,034	0,0633	0,0296
wR² (I > 2σ)	0,086	0,085	0,1389	0,0687

É evidente que fortes ligações coordenadas se estendem por todo o cristal, no entanto, uma estabilização adicional é conseguida através de ligações de hidrogênio (Tabela 2). A molécula de água na segunda esfera de coordenação (O11) está ligada como doador de ligações de hidrogênio aos O2 e O6 e como aceitadora em relação a O7-H7B e O9-H9A. Várias outras ligações de hidrogênio também são formadas através das moléculas de água coordenadas aos íons Eu^{3+} .

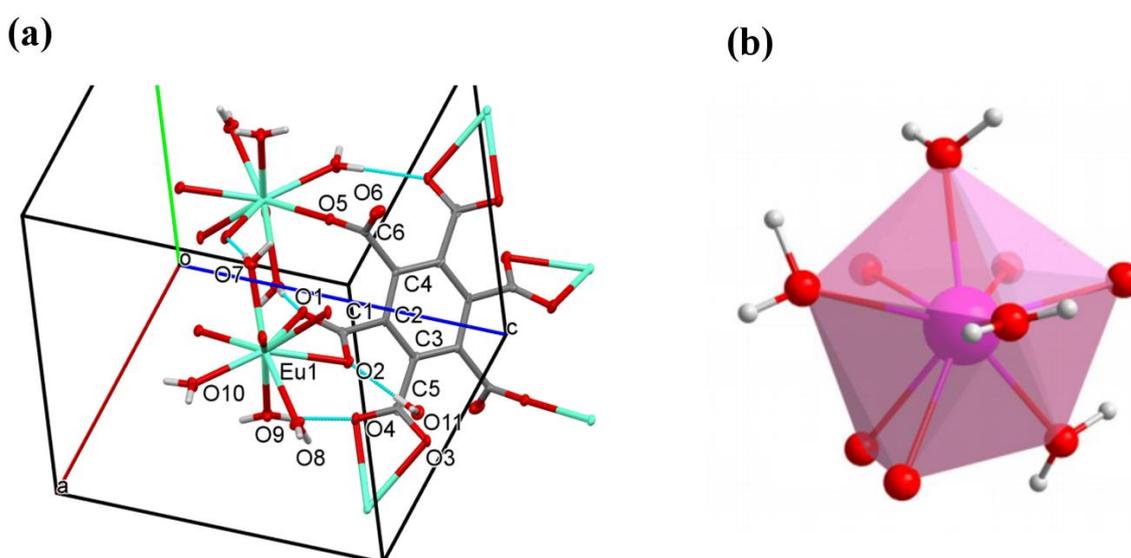


Figura 15 - (a) Estrutura molecular e rotulagem dos átomos para a unidade assimétrica da Eu-MOF. Os elipsoides estão desenhados com um nível de probabilidade de 25%. Algumas ligações de hidrogênio também são assinaladas. (b) Poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} . A esfera rosa correspondem ao íon Eu^{3+} , as esferas vermelhas correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas cinza claro correspondem aos átomos de hidrogênio.

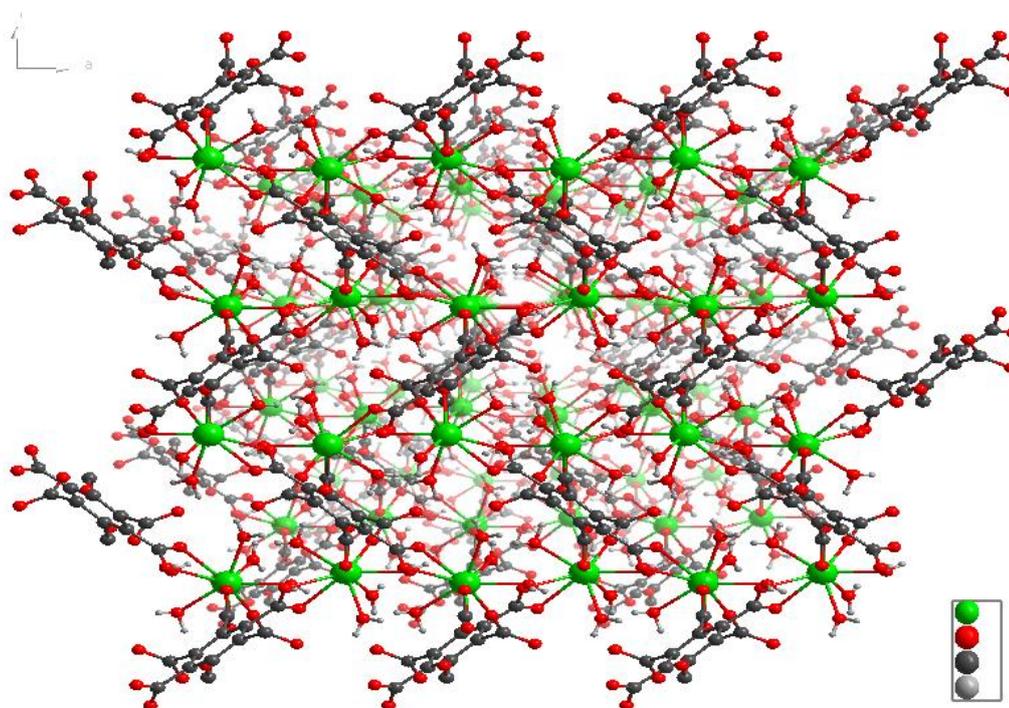
Como mencionado, o poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} (Figura 15b) mostra que este íon está coordenado a nove átomos de oxigênio em um arranjo com geometria prisma trigonal triencapsado (TPRS-9), com simetria ideal D_{3h} (HARTSHORN et al., 2007)(RUIZ-MARTÍNEZ; CASANOVA; ALVAREZ, 2008)(KING, 1998). É importante ressaltar que a simetria local do íon Eu^{3+} apresenta-se distorcida em relação à simetria ideal. Isto será mais bem elucidado na Seção 3.3.2 (propriedades fotofísicas).

Tabela 2 - Geometria e ligações de hidrogênio (Å, °) para Eu-MOF.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O7—H7B...O11 ⁱ	0.82 (2)	1.93 (3)	2.732 (6)	165 (11)
O8—H8A...O4 ⁱⁱ	0.82 (2)	2.25 (4)	3.049 (7)	163 (9)
O8—H8B...O7 ⁱⁱⁱ	0.81 (2)	2.19 (3)	2.963 (7)	159 (6)
O9—H9A...O11 ^{iv}	0.82 (2)	1.88 (2)	2.689 (7)	176 (7)
O9—H9B...O4 ⁱⁱⁱ	0.82 (2)	2.20 (2)	3.015 (7)	173 (10)
O10—H10A...O3 ^{iv}	0.81 (2)	2.02 (2)	2.832 (6)	175 (10)
O10—H10B...O6 ^v	0.81 (2)	1.84 (2)	2.651 (6)	172 (9)
O11—H11A...O6 ^{vi}	0.82 (2)	1.93 (3)	2.745 (7)	170 (7)
O11—H11B...O2	0.82 (2)	1.92 (2)	2.738 (7)	179 (10)

Códigos de simetria: (i) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iv) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (v) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; (vi) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$.

A Fig. 16 mostra a interconexão dos íon melitato e Eu^{3+} , formando a rede tridimensional Eu-MOF-EtOH. Verifica-se que esta rede cresce ao longo do eixo cristalográfico b através da conexão dos cátions metálicos pelos ligantes em zig-zag, com os planos dos anéis aromáticos paralelos ao longo do eixo a . O crescimento ao longo do eixo a é feita através da interconexão dos íons Eu^{3+} por meio de átomos de oxigênios de grupos carboxilatos distintos.

**Figura 16** - Rede de coordenação Eu-MOF-EtOH vista ao longo do eixo c .

As indexações e pureza das fases cristalinas dos materiais Ln-MOF, foram realizadas através de análise de raios X de pó. Os padrões de difração experimentais para as Eu-MOF-ROH (R = Me, Et e iPr), dispostos na Fig. 17, revelam que os materiais obtidos são cristalinos, puros e idênticos entre si, ou seja, todos os picos de difração são correspondentes entre si. A correspondência entre os padrões de difração experimentais é consistente com a maioria dos picos de difração do padrão calculado a partir do arquivo de informações cristalográficas (neste caso, arquivos com extensão .cif). Contudo, pico assinalado com asterisco ($13,24^\circ$, padrão calculado), corresponde ao plano de difração (1 0 -1; h k l) e sua ausência nos padrões de difração experimentais é atribuída a sua proximidade ao pico em $13,49^\circ$ (padrão calculado), correspondente ao plano de difração (0 2 0). Ou seja, a não observação de dois picos entre 13 e 14° é atribuída à sobreposição dos mesmos devido à proximidade entre os planos a temperatura ambiente e possíveis efeitos de microdeformação na célula unitária (ver Tabela 4 e Fig. A1a; apêndice A). Além disso, foram determinados os tamanhos médios de cristalito para as Eu-MOF (Tabela 3), a partir da equação de Scherrer (LANGFORD; WILSON, 1978)(SMILGIES, 2009). Para isto, foram utilizados três picos de difração, por material, nos seguintes ângulos de difração: $12,5^\circ$ (h k l; 1 1 0), $14,6^\circ$ (1 0 1) e $19,1^\circ$ (1,2,-1). Pode-se verificar que mudança de solvente de precipitação não leva a variações substanciais nos tamanhos médios de cristalito. As flutuações observadas nos tamanhos de cristalito para cada pico de difração são atribuídas ao fato do cristal possuir hábito com dimensões de comprimentos diferentes e o modelo utilizado não ser a mais adequado para descrever bem partículas com dimensões irregulares (LANGFORD; WILSON, 1978)(LIMA et al., 2018).

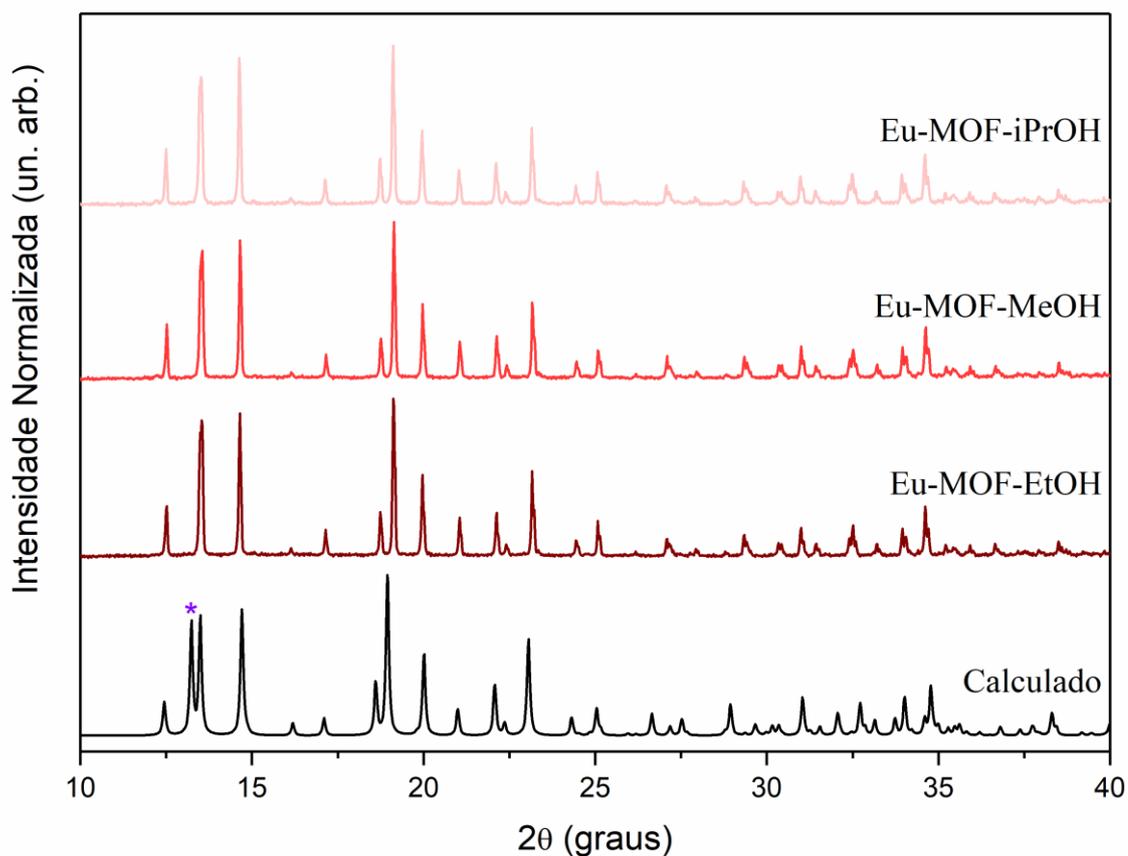


Figura 17 - Padrões de difração de raios X de pó dos materiais Eu-MOF-ROH (R = Me, Et e iPr).

Tabela 3 - Tamanhos médios de cristalito e dados utilizados na determinação dos mesmos para as Eu-MOF-ROH (R = Me, Et e iPr).

Material	Posição do pico a 2θ ($^{\circ}$)			L (nm)/FWHM θ ($^{\circ}$)			Tamanho médio de cristalito (nm)
	P 1	P 2	P 3	P 1	P 2	P 3	
Eu-MOF-MeOH	12,5	14,6	19,1	110,5/ 0,0368	104,0/ 0,0394	211,9/ 0,038	142
Eu-MOF-EtOH	12,5	14,6	19,1	113,9/ 0,0357	101,8/ 0,0403	224,3/ 0,0359	147
Eu-MOF-iProOH	12,5	14,6	19,1	112,5/ 0,0361	101,9/ 0,0402	215,9/ 0,0373	143

P = Ângulo do pico de difração (2θ);

FWHM = Largura à meia altura, do inglês *Full width at half maximum*;

L = tamanho de cristalito por ângulo/pico de difração.

Os padrões de difração experimentais das Ln-MOF-EtOH (Fig. 18) exibem boas correspondência com os padrões calculados e entre si, indicando que são isoestruturais e que o monocristal utilizado na resolução estrutural é representativo do material. Os planos (1 0 -1) e (0 2 0) estão presentes nas informações cristalográficas de todas as Ln-MOFs, contudo, são observadas variações nos tamanhos das células unitárias e dos ângulos γ (ver Tabela 1), das distâncias interplanos relativas ao plano (1 0 -1) e nas posições angulares (2θ) dos padrões de difração calculados para este plano, com o aumento do raio iônico. A saber, a Nd-MOF-EtOH apresenta para o plano (1 0 1), distância interplano/ângulo de difração iguais a 6,76 Å/13,07°, a Eu-MOF-EtOH 6,68 Å/13,24° e a Tb-MOF-EtOH 6,56 Å/13,50°. Não foram relatados os dados da Gd-MOF-EtOH, em virtude dos dados terem sido coletados na temperatura ambiente. Desse modo, o comportamento dos padrões de difração experimentais e calculado da Eu-MOF-EtOH e a concordância entre os padrões da Nd-MOF-EtOH é atribuído aos efeitos da contração lantanídica.

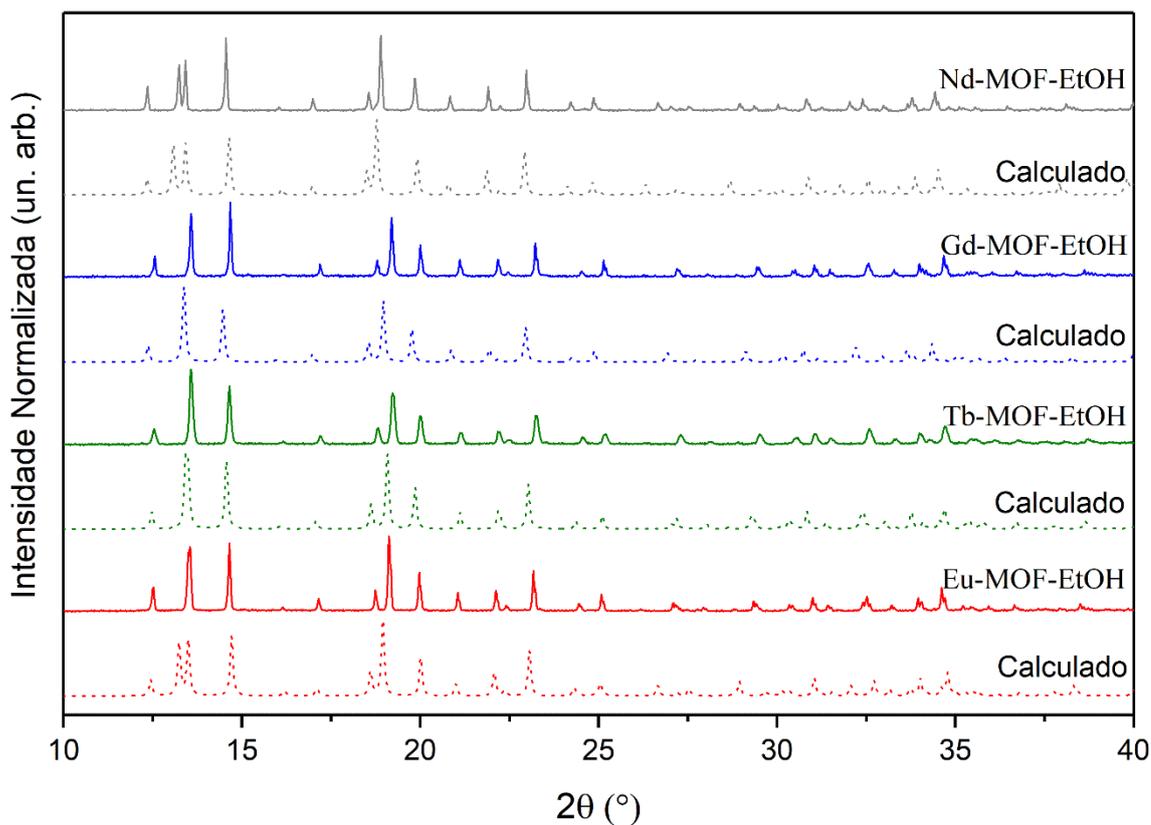


Figura 18 - Padrões de difração de raios X de pó dos materiais Ln-MOF-EtOH (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd).

A partir da análise da Fig. 19, verifica-se que os planos (1 0 -1) e (0 2 0) compreendem átomos de íons lantanídeos e átomos de oxigênio das carboxilas que realizam coordenação monodentada, respectivamente. Desse modo, mudanças nos raios iônicos devem afetar em maior extensão os picos de difração relacionados ao plano (1 0 -1). Além disso, distensões ou contrações, por exemplo, ao longo do eixo b, na célula unitária, acarretariam deslocamentos nos picos de difração para menores e maiores valores nos ângulos de difração do plano (0 2 0), respectivamente. Isto pode explicar os padrões observados para os picos de difração nos difratogramas experimentais e calculados das Ln-MOFs, que estão relacionados aos planos (0 2 0) e (1 0 -1). A deconvolução dos picos de difração entre 13 e 13,9°, dos difratogramas experimentais dos materiais Eu-MOF-EtOH e Tb-MOF-EtOH, utilizando função Lorentziana, mostra a presença de dois picos de difração sobrepostos (Fig. A1; apêndice A). Atribuímos

estes dois picos a difração dos planos (0 2 0) e (1 0 -1). Por outro lado, o pico de difração, neste mesmo intervalo, da Gd-MOF-EtOH não possui mais de uma componente.

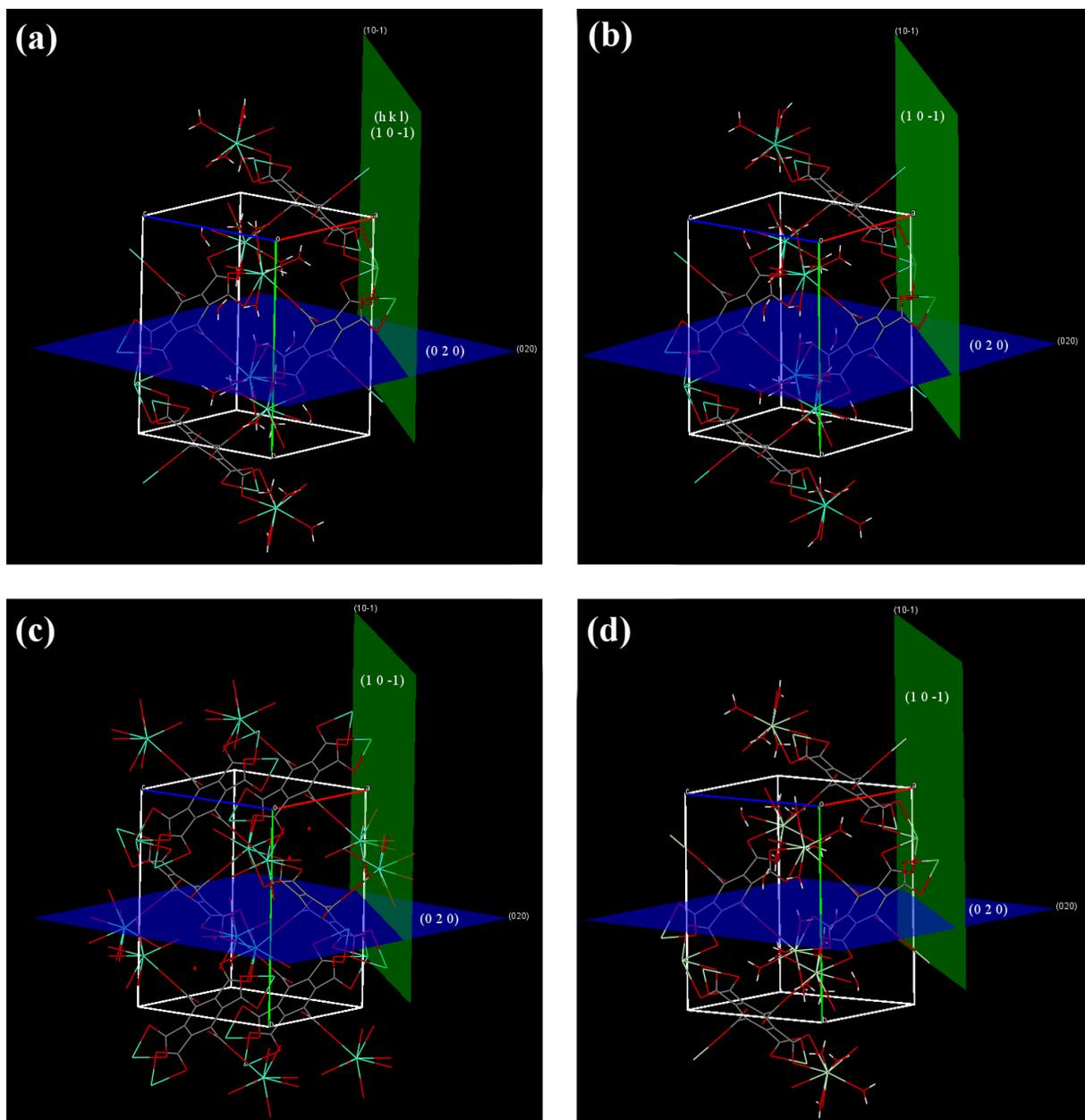


Figura 19 - Células unitárias das Ln-MOF-EtOH, com Ln = Eu (a), Tb (b), Gd (c) e Nd(d), e seus respectivos planos de difração (1 0 -1; $h k l$) e (0 2 0). Os eixos a, b e c estão representados em vermelho, verde e azul, respectivamente.

Tabela 4 - Ângulos de difração (2θ) correspondentes aos planos (0 2 0) e (1 0 -1) nos difratogramas calculados para os materiais Ln-MOF-EtOH.

Material	R (Å)	$2\theta_{(0\ 2\ 0)}$ (°)	$2\theta_{(1\ 0\ -1)}$ (°)
Nd-MOF-EtOH	0,983	13,479	13,481
Eu-MOF-EtOH	0,947	13,496	13,237
Gd-MOF-EtOH	0,938	13,390	13,360
Tb-MOF-EtOH	0,923	13,418	13,495

Os padrão de difração de raios X de pó exibido pela $\text{Eu}_{10}\text{Gd}_{90}\text{-MOF}$ (Fig. 20) estão em excelente concordância com o padrão calculado para a Gd-MOF. Isto indica que o protocolo de síntese acelerada por solvente de precipitação pode ser empregado na síntese de sistemas contendo uma ou mais espécies metálicas na fase cristalina das Ln-MOFs descritas neste Capítulo.

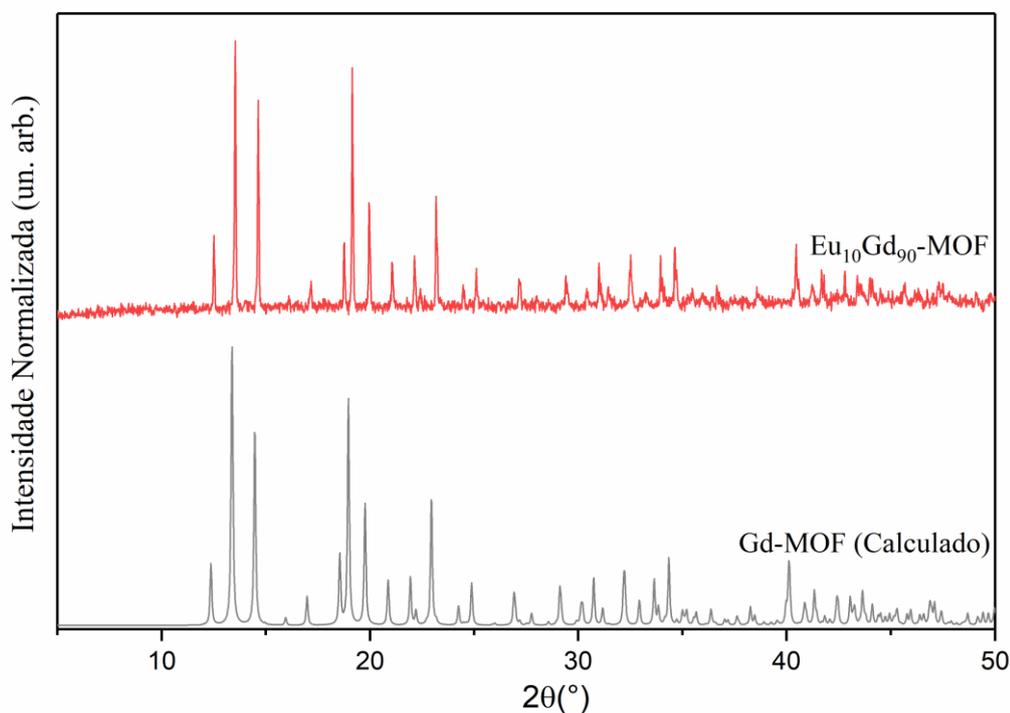


Figura 20 - Padrão experimental de raios X de pó do sistema misto $\text{Eu}_{10}\text{Gd}_{90}\text{-MOF}$ e padrão calculado para a Gd-MOF.

3.3.1.2 Análise de CHN, Térmica e FTIR

Os resultados de análise elementar para carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), dos compostos Gd-MOF-EtOH, Tb-MOF-EtOH e Eu-MOF-EtOH, estão apresentados na Tabela 5. Pode-se verificar que os teores experimentais de carbono e hidrogênio estão em boa concordância com as fórmulas mínimas das respectivas Ln-MOFs, reforçando a hipótese de pureza das amostras, previstas através da difratometria de raios X de pó.

Tabela 5 - Composição elementar, calculada e experimental, para as redes de coordenação GbMell, TbMell e EuMell.

Composto		Carbono	Hidrogênio
Gd-MOF	$[\text{Gd}_2(\text{C}_{12}\text{C}_{12})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17,6	2,4
	Experimental	16,9	3,4
Tb-MOF	$[\text{Tb}_2(\text{C}_{12}\text{C}_{12})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17,3	2,4
	Experimental	16,9	2,7
Eu-MOF	$[\text{Eu}_2(\text{C}_{12}\text{C}_{12})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17,3	2,4
	Experimental	17,7	3,4

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para a verificação dos modos normais de vibração relacionados com a coordenação do ligante melitato aos íons Ln^{3+} , especificamente, os modos normais de vibração dos grupos O-H, C=O e COO^- . Essa verificação é feita através da comparação entre os espectros de FTIR do pré-ligante (ácido melítico) e do ligante (ânion melitato) nas Ln-MOFs. Os espectros de FTIR do ácido melítico (linha preta) e da Eu-MOF-EtOH (linha vermelha) estão apresentados na Fig. 21. Pode-se destacar a presença de uma banda larga na região de 2800 à 3700 cm^{-1} , nos espectros de ambos os compostos. No caso do ligante, esta banda centrada em 3424 cm^{-1} ,

corresponde ao estiramento O-H dos grupos carboxílicos protonados. Em relação à rede de coordenação Eu-MOF-EtOH, esta banda corresponde ao estiramento O-H de moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} e aprisionadas nas cavidade da MOF.

Com relação aos estiramentos relacionados às ligações carbono-oxigênio, verifica-se que a banda atribuída aos estiramentos das carbonilas sofre um deslocamento de 1706 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), no ácido melítico, para 1608 e 1557 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) na Eu-MOF. Este deslocamento para menores energias, com aparecimento de dois picos, confirma a coordenação e existência de dois modos de coordenação distintos do ligante na rede metal-orgânica. O desaparecimento da banda correspondente à deformação angular das ligações fora do plano C-O-H, em 1433 cm^{-1} , presente no espectro do ácido melítico, é mais uma evidência da desprotonação e coordenação dos grupos carboxilatos ao íon Eu^{3+} . As duas bandas observadas em 1338 cm^{-1} e 1448 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos simétricos COO^- ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$), corroborando mais uma vez com a existência de dois modos de coordenação (monodentado e bidentado quelato, de acordo com os dados de raios X de monocristal) para o íon melitato (NAKAMOTO, 2008). Dessa forma, fica configurado os modos de coordenação para o íon melitato nas redes de coordenação Eu-MOF-EtOH.

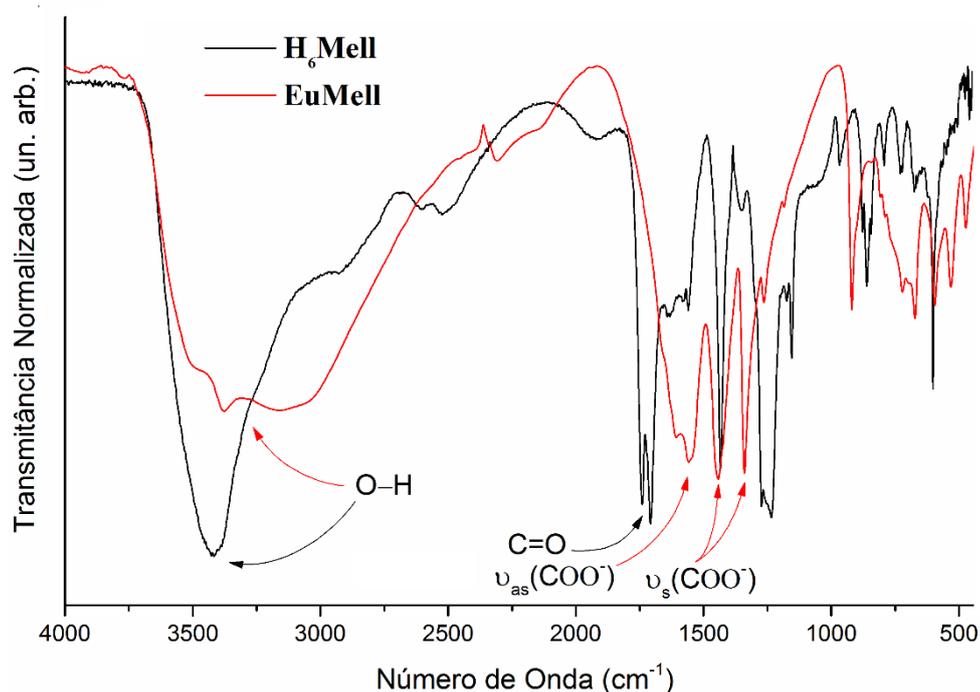


Figura 21 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier, em estado sólido e temperatura ambiente, do ácido melítico e da Eu-MOF-EtOH.

A Fig. 22a apresenta os espectros de FTIR para os compostos Eu-MOF-ROH (R = Me, Et e iPr). A similaridade apresentada pelos perfis espectrais exibidos por estes sistemas corrobora os resultados das análises de raios X de pó e análise elementar para CHN, indicando que os solventes de precipitação não alteram os modos de coordenação do íon melitato nem induzem a formação de novas fases cristalinas. Similarmente, os espectros de FTIR dos compostos Eu-MOF-EtOH, Gd-MOF-EtOH e Tb-MOF-EtOH (Fig. 22b) exibem os mesmos perfis espectrais, indicando que a pequena variação dos raios destes íons não afeta os modos de coordenação e interações melitato- Ln^{3+} .

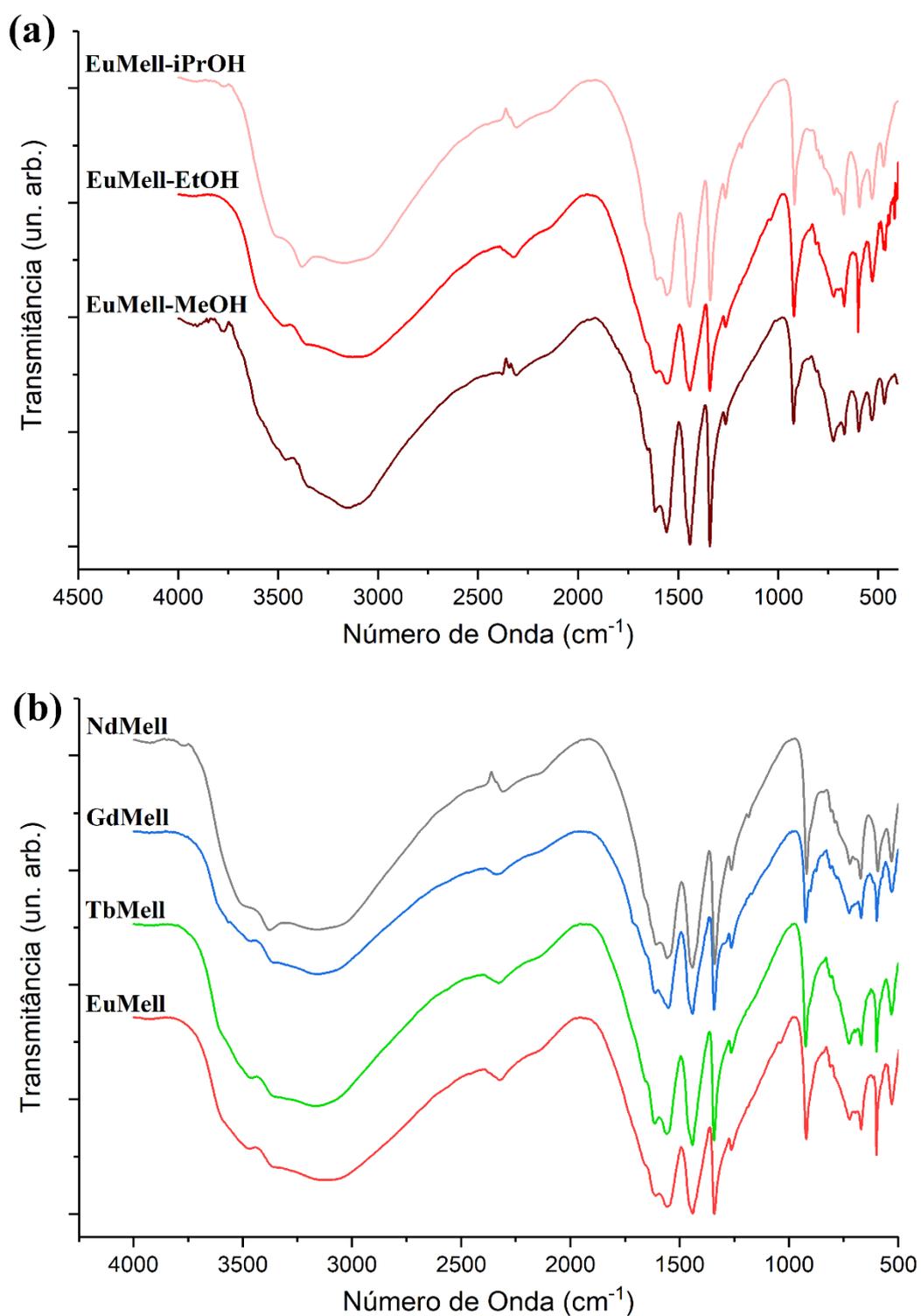


Figura 22 - Espectros de infravermelho no estado sólido e a temperatura ambiente das Eu-MOF-ROH (R = Me, Et e iPr) (a) e Ln-MOF-EtOH, com Ln = Eu, Tb, Gd e Nd (b).

A estabilidade térmica dos compostos Ln-MOF-EtOH ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}), em atmosfera inerte (N_2), foram investigadas por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). A Fig. 23a apresenta as curvas de TG, DTG (termogravimetria derivada, ou primeira derivada da TG) e DTA para a rede de coordenação Eu-MOF-EtOH (sistema adotado como representativo). Observa-se que a curva de TG apresenta cinco eventos bem definidos de perda de massa, evidenciados através das DTG e DTA. Os três primeiros eventos, que ocorrem entre 40 e 190 °C, totalizam uma perda de massa de 21,20% e correspondem à perda de moléculas de água fisisorvidas, de cristalização e coordenadas (MILANI et al., 2017). No intervalo de temperatura destes eventos de perda de massa de água, a curva térmica diferencial do DTA apresenta três sinais negativos (ou curvas voltadas para baixo; $\Delta T < 0$), indicando que estes eventos correspondem a transformações endotérmicas. Após estes eventos de perda de massa, observa-se um platô (ausência de eventos até a temperatura de aproximadamente 390 °C). Este comportamento indica que, após a saída de moléculas de água do sistema, sua estrutura se mantém termicamente estável nesse intervalo de temperatura. Os dois últimos eventos de perda de massa no termograma (390 – 850 °C) equivalem a 37,65% e correspondem à decomposição da parte orgânica, resultando, possivelmente, na formação de materiais carbonáceos e nitrogenados. A curva de DTA para esta transformação apresenta sinais positivos, indicando que a transformação é exotérmica.

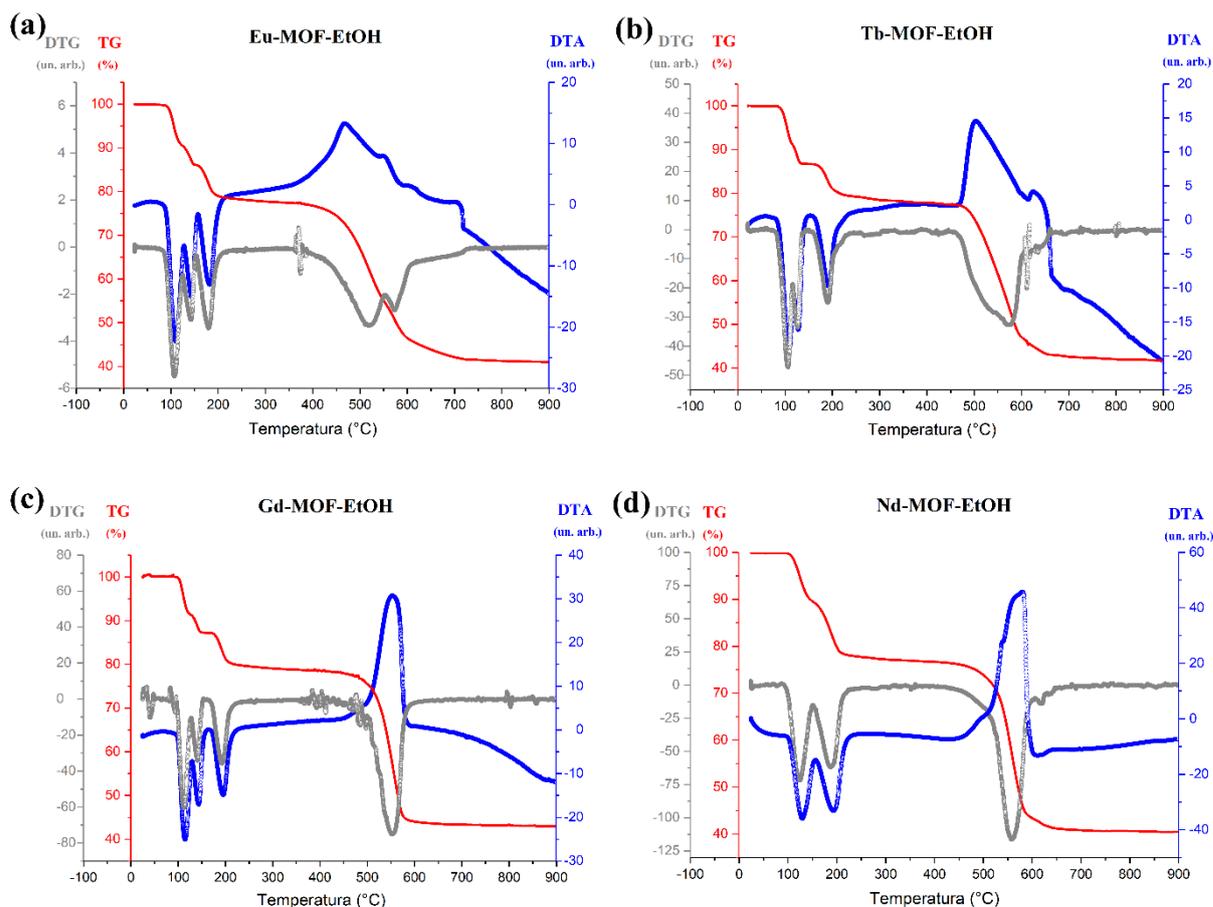


Figura 23 - Curvas de TG, DTG e DTA de Ln-MOF-EtOH (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd).

As curvas termogravimétricas na Fig. 23 mostram que as redes de coordenação Gd-MOF-EtOH, Tb-MOF-EtOH e Nd-MOF-EtOH apresentam o mesmo perfil de decomposição exibido pela Eu-MOF-EtOH. Isto sugere que a troca de cátions não influencia a estabilidade térmica nem o processo de decomposição do material. As variações nas temperaturas de início e fim dos eventos de perda de massa, são atribuídas a influência de parâmetros experimentais como quantidade de amostras utilizada. Os valores percentuais relativos as perdas de massa dos eventos de TG para os compostos Ln-MOF-EtOH (Ln = Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) estão resumidos na Tabela 6. O perfil de decomposição térmica da Nd-MOF-EtOH difere dos demais, apenas no intervalo de temperatura entre 35 e 315 °C, o qual apresenta dois eventos para a perda de moléculas de água da estrutura. Contudo, os percentuais relacionados a estes eventos são muito similares. Este comportamento é atribuído a efeitos correlacionados ao aumento do raio iônico.

Tabela 6 - Dados de análise de decomposição térmica dos materiais Ln-MOF-EtOH (Ln= Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺).

Material	T_i - T_f (°C)	 Δm (%)
Eu-MOF-EtOH	35 – 207	21,20
	390 – 850	37,65
Tb-MOF-EtOH	35 – 223	20,15
	460 – 750	36,7
Gd-MOF-EtOH	35 – 228	23,44
	440 – 750	37,10
Nd-MOF-EtOH	35 – 213	21,49
	440 – 750	37,76

3.3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A influência do solvente de precipitação sobre as características morfológicas e dispersão de tamanho dos cristais das Eu-MOF-ROH (R= Me, Et e iPr) e Ln-MOF-EtOH (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd), foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. A Fig. 24 apresenta micrografias de cristais de Eu-MOF-ROH. Nelas, pode-se verificar que o aumento na taxa de nucleação faz com que, predominantemente, os cristais apresentem polinucleação e não tenham forma definida; contudo, é possível identificar formas prismáticas (ampliações nas micrografias da Fig. 24). Além disso, a larga distribuição de tamanho dos cristais (ver imagens de VEM) e o tamanho médio de cristalito de 143 nm refletem a existência de defeitos nas estruturas dos cristais, devido a polinucleação. Com relação à influência da cadeia alquílica no tamanho dos cristais, não observa-se uma relação vertical. Contudo, as constantes dielétricas dos solventes (Tabela 7) nos permitem fazer uma correlação direta com os tamanhos dos cristais de Eu-MOF-ROH obtidos. Nesse sentido, verifica-se que a diminuição na constante dielétrica do solvente de precipitação leva a diminuição do tamanho dos cristais de Eu-MOF-ROH. Isto

ocorre porque a introdução de um dielétrico com menor constante dielétrica diminui a estabilidade das espécies iônicas solvatadas pela água. Como resultado, tem-se o aumento na taxa de nucleação e cristalização. Desse modo, os cristais obtidos com etanol apresentam, visualmente, tamanho médio dos cristais levemente superior aos obtidos com metanol e estes dois, tamanho médio expressivamente maiores que os obtidos com isopropanol. Diante desse comportamento, optou-se pelo uso de etanol para a obtenção dos materiais Ln-MOF-EtOH, por ser um solvente menos tóxico e de menor custo que os demais.

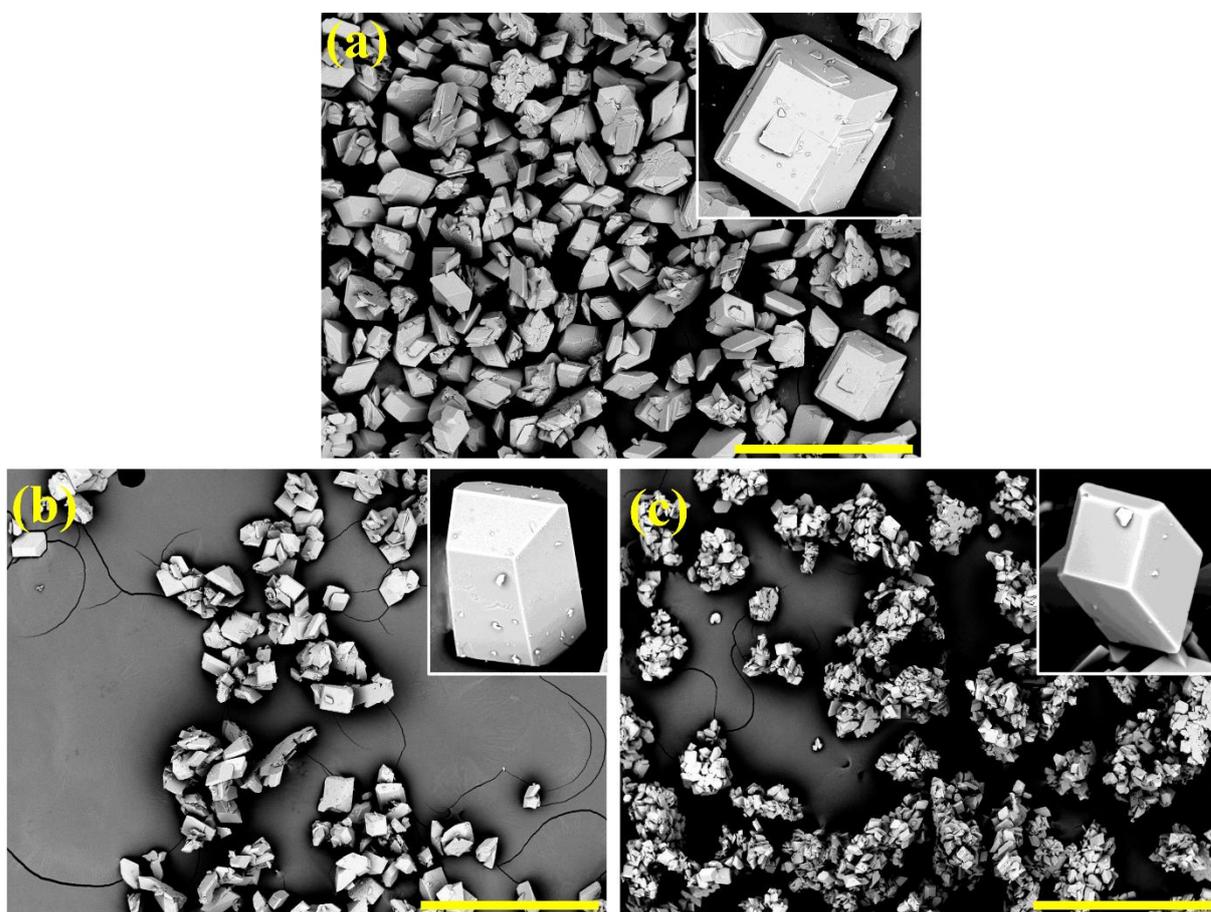


Figura 24 - Micrografias de cristais dos compostos Eu-MOF-ROH; R = Me (b), Et (a) e iPr (c). A barra amarela equivale a 0,5 mm.

Tabela 7 - Constantes dielétricas dos solventes utilizados na síntese das Eu-MOF-ROH, com R= Me, Et e iPr.

Solvente	Constante dielétrica
Água	80
Metanol	33
Etanol	30
i-Propanol	18

Através das micrografias apresentadas na Fig. 25, verifica-se que os materiais Ln-MOF-EtOH (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd) apresentam comportamentos similares (tamanho, forma e dispersão) na formação dos cristais, com exceção da Nd-MOF-EtOH. Seus cristais apresentam hábito prismático retangular, nitidamente devido a crescimento preferencial de um plano cristalino. Este comportamento pode ser decorrente de um efeito direcionador promovido pelo etanol, por conta de maior interação com as espécies químicas presentes nas faces dos cristais (MCGUIRE; FORGAN, 2015). Além disso, é verificado uma diminuição expressiva no tamanho médio dos cristais, além de distribuição de tamanho e morfologia mais homogêneos.

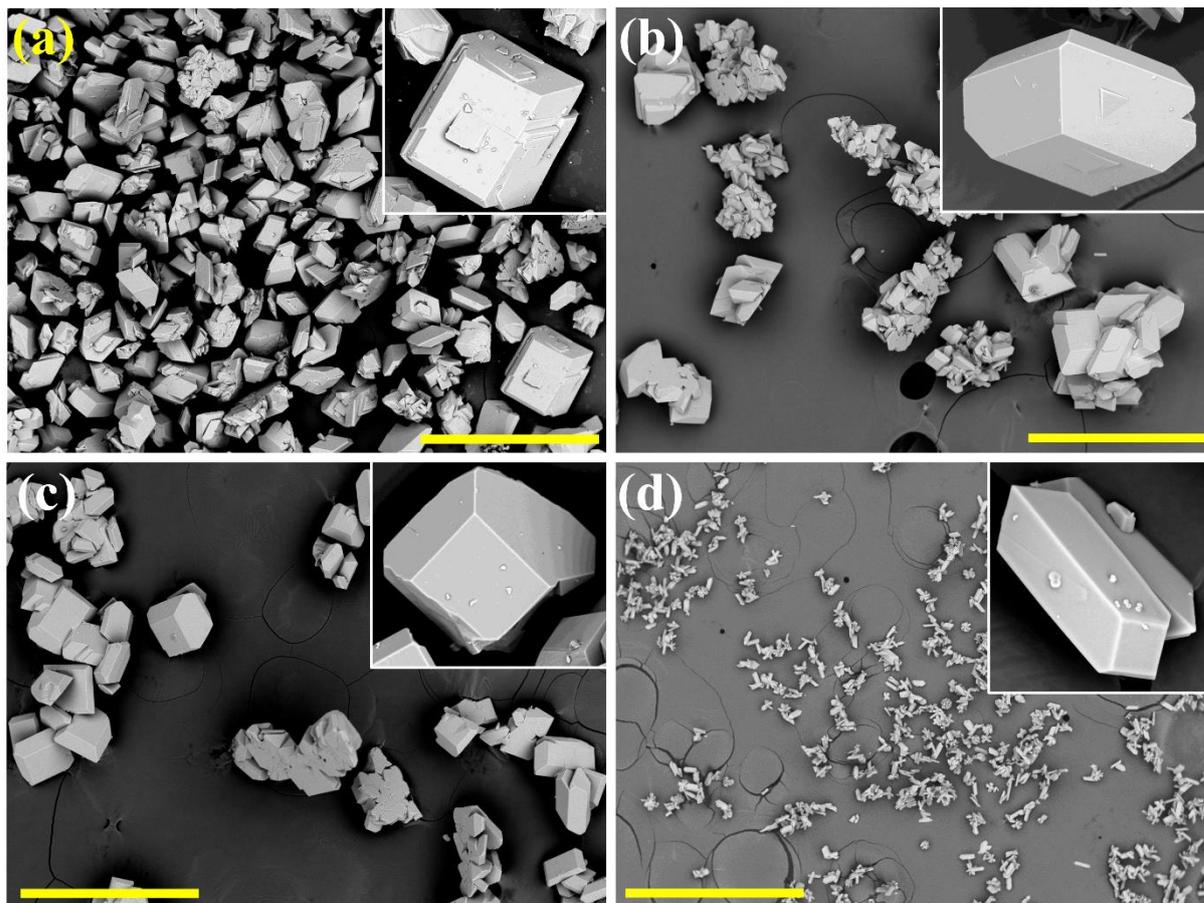


Figura 25 - Micrografias de cristais dos compostos Eu-MOF-EtOH (a), Tb-MOF-EtOH (b), Gd-MOF-EtOH (c) e Nd-MOF-EtOH (d). A barra amarela equivale a 0,5 mm.

Tal como observado para as Ln-MOF-EtOH, os cristais de $\text{Eu}_{10}\text{Gd}_{90}$ -MOF-EtOH apresentam distribuição aleatória de tamanho e morfologia, sendo possível observar estruturas prismáticas bem definidas e outras multifacetadas (Fig. 26). As altas taxas de cristalização e nucleação também levam a formação de estruturas polinucleadas e geminação dos cristais.

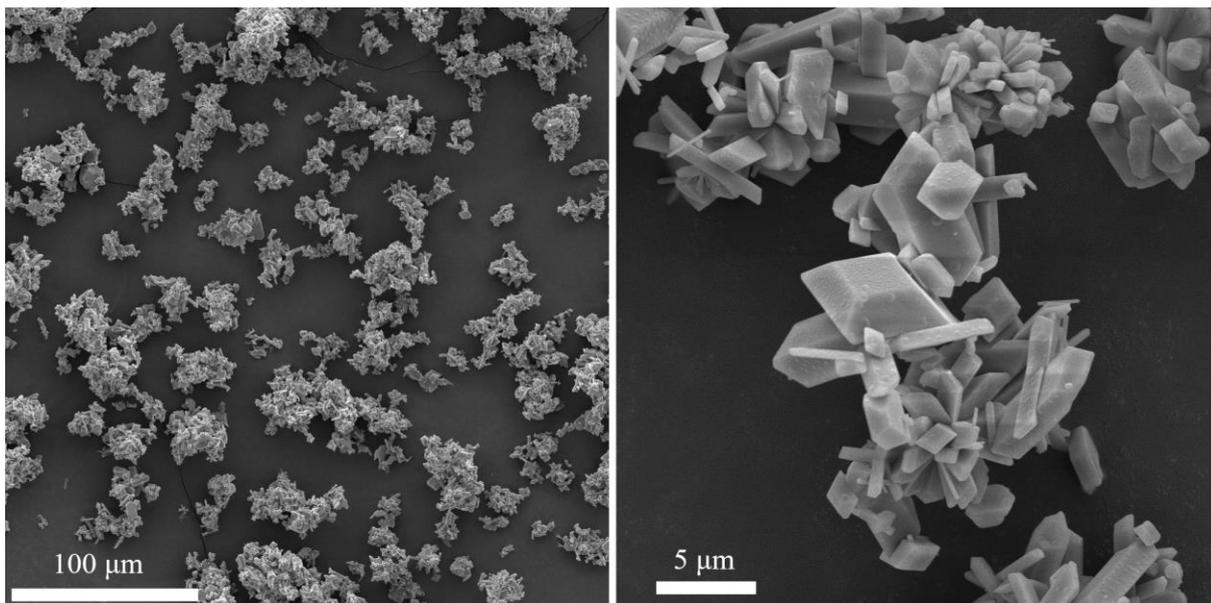


Figura 26 - Micrografias de cristais de $\text{Eu}_{10}\text{Gd}_{90}\text{-MOF-EtOH}$.

3.3.2 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

As propriedades fotofísicas do pré-ligante (ácido melítico) e das redes de coordenação Ln-MOF-EtOH ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}$ e Nd) e Eu-MOF-ROH ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ e iPr) foram investigadas em estado sólido e temperatura de $22\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura do ambiente). Os espectros de absorção do ácido melítico e das Ln-MOF-EtOH , adquiridos por reflectância difusa, exibem duas bandas largas de absorção parcialmente sobrepostas entre 230 e 340 nm, com máximos em 250 e 385, para o ácido melítico e, em 262 e 312 nm para as Ln-MOF-EtOH (Fig. 27). Entre 340 e 500 nm, observam-se bandas estreitas e de baixa intensidade nos espectros das Eu-MOF-EtOH e Tb-MOF-EtOH , relacionadas a transições intraconfiguracionais, f-f, dos íons Ln^{3+} (ampliações na Fig. 27). Mais especificamente, foram observadas as transições $^5\text{D}_4, ^5\text{G}_J, ^5\text{L}_6, ^5\text{D}_3, ^5\text{D}_2, ^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_{0,1}$, para os íons Eu^{3+} na Eu-MOF-EtOH , e $^5\text{L}_{6-10}, ^5\text{G}_{2-6}, ^5\text{D}_3, ^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_6$, para os íons Tb^{3+} na Tb-MOF-EtOH . O íon não-emissor Gd^{3+} foi, inicialmente, utilizado para mimetizar as propriedades físico-químicas dos centros emissores Eu e Tb e, então, possibilitar o estudo das propriedades fotofísicas do íon melitato nas redes Ln-MOF-EtOH .

A ocorrência de bandas de transferência de carga (LMCT ou MLCT) fora da região de absorção do ligante é identificada através da análise dos espectros de absorção de compostos baseados em íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} sobrepostos (MIRANDA et al., 2015). A observação de mudanças, surgimento de novas bandas, nos espectros de absorção de compostos contendo íons Eu^{3+} ou Tb^{3+} , quando comparados ao espectro do composto com Gd, indicam a ocorrência transferênica de carga ligante-metal ou metal-ligante, respectivamente. Neste caso, os espectros de absorção das Ln-MOFs-EtOH (Figura 27d) não fornecem quaisquer evidências da existência de bandas de transferência de carga LMCT fora da região de absorção do ligante. Desse modo, pode-se descartar sua influência na desativação da luminescência dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} por ressonância com seus respectivos estados emissores $^5\text{D}_0$ (17.241 cm^{-1}) e $^5\text{D}_4$ (20.450 cm^{-1}). Portanto, atribuímos a ocorrência das bandas observadas entre 250 e 340 nm a transições entre níveis eletrônicos do íon melitato. A julgar pelas altas intensidades destas bandas em relação às transições f-f, podemos atribuir sua ocorrência aos mecanismos $\text{S}_2 \leftarrow \text{S}_0$ (262 nm) e $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ (312 nm). Além disso, os deslocamentos verificados para os máximos de absorção do ligante melitato, em relação ao pré-ligante ácido melítico, é atribuído à desprotonação e efeitos geométricos, decorrentes da coordenação e empacotamento cristalino na rede de coordenação.

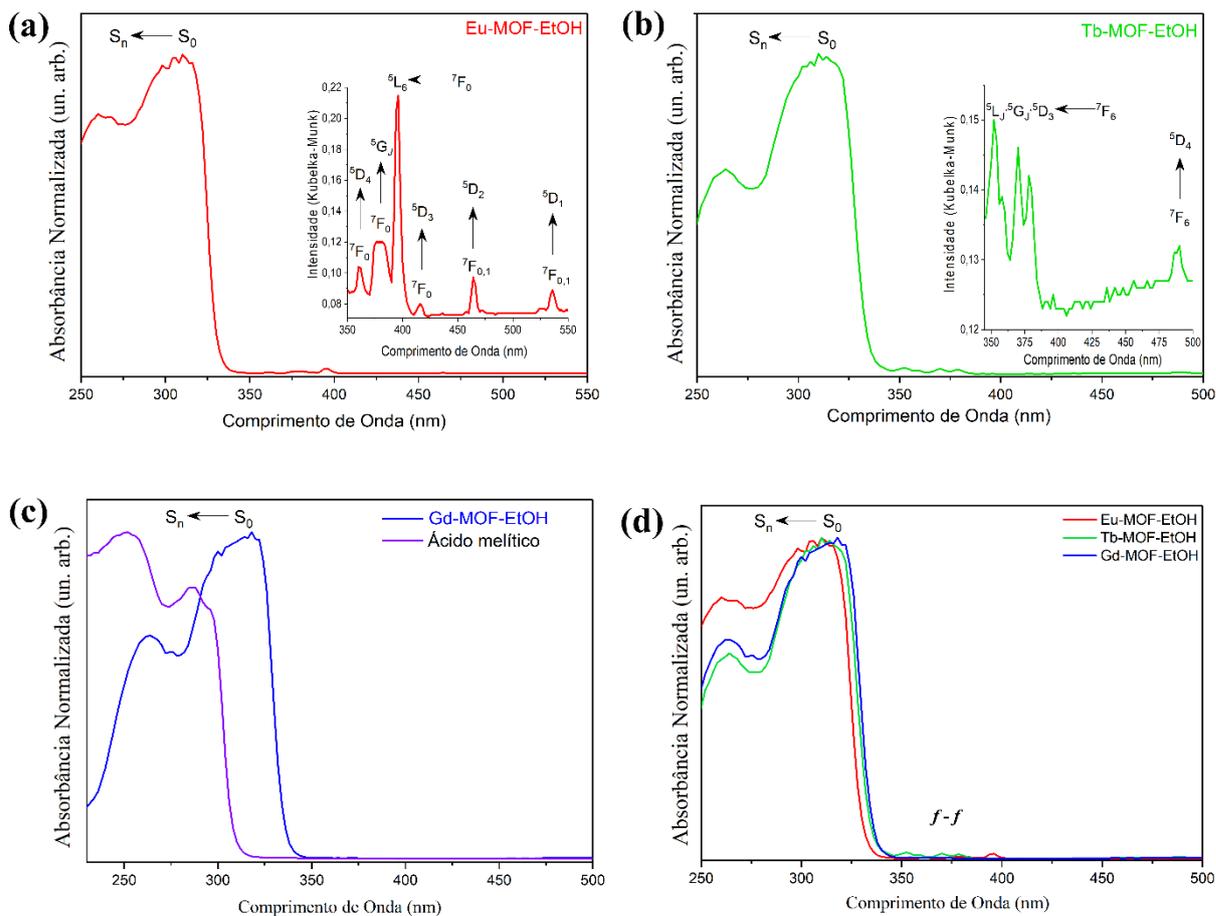


Figura 27 - Espectros de absorção, por reflectância difusa, do ácido melítico e das Ln-MOF-EtOH (Ln = Eu, Tb e Gd).

As análises de fotoluminescência foram conduzidas mediante o ajuste de parâmetros experimentais como fendas de excitação e emissão, tempos de integração do sinal, incrementos, etc., de modo a minimizar possíveis ocorrências de artifícios devido a saturação de sinal e relação sinal-ruído. A Fig. 28 apresenta os espectros de excitação (linhas preta, $\lambda_{Em} = 316$ nm, e cinza, $\lambda_{Em} = 445$ nm) e de emissão (linha azul, $\lambda_{Ex} = 290$ nm) do ácido melítico como adquirido. O perfil de emissão é caracterizado por duas bandas, uma muito intensa com máximo em 316 nm e outra de baixa intensidade e mais alargada, com máximo em 445 nm. A estas bandas, foram atribuídos os mecanismos $S_1 \rightarrow S_0$ (fluorescência) e $T_1 \rightarrow T_0$ (fosforescência), respectivamente. A ocorrência de cruzamento intersistemas, e conseqüente observação de fosforescência, está relacionada a efeitos de simetria, decorrentes do empacotamento cristalino

das moléculas do ácido melítico em estado sólido (BEZJAK; GRDENIĆ, 1960). Os espectros de excitação, obtidos a partir monitoramento da emissão em 316 e 445 nm, apresentam máximos em 303 e 330 nm, respectivamente. Atribuímos estas bandas à absorção para o mesmo estado eletrônico excitado, ou seja, $S_1 \leftarrow S_0$. Esta hipótese é sustentada pelas sobreposições das bandas de excitação com máximo em 330 e 303 nm, e de emissão com máximo em 316 nm ($\lambda_{Ex} = 290$ nm); pelo espectro de emissão, adquirido sob excitação em 330 nm, apresentar duas bandas convoluídas as quais relacionamos aos processos $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow T_0$ (ver Fig. A2a); e o forte acoplamento com níveis vibracionais, evidenciada na banda de emissão com máximo em 316 nm resolvida por auto-deconvolução de Fourier (*Fourier Self-Deconvolution*), utilizando o software *OriginPro* 2017 (ver Fig. A2b) (KAUPPINEN et al., 1981)(TOOKE, 1988)(VAZHNOVA; LUKYANOV, 2013).

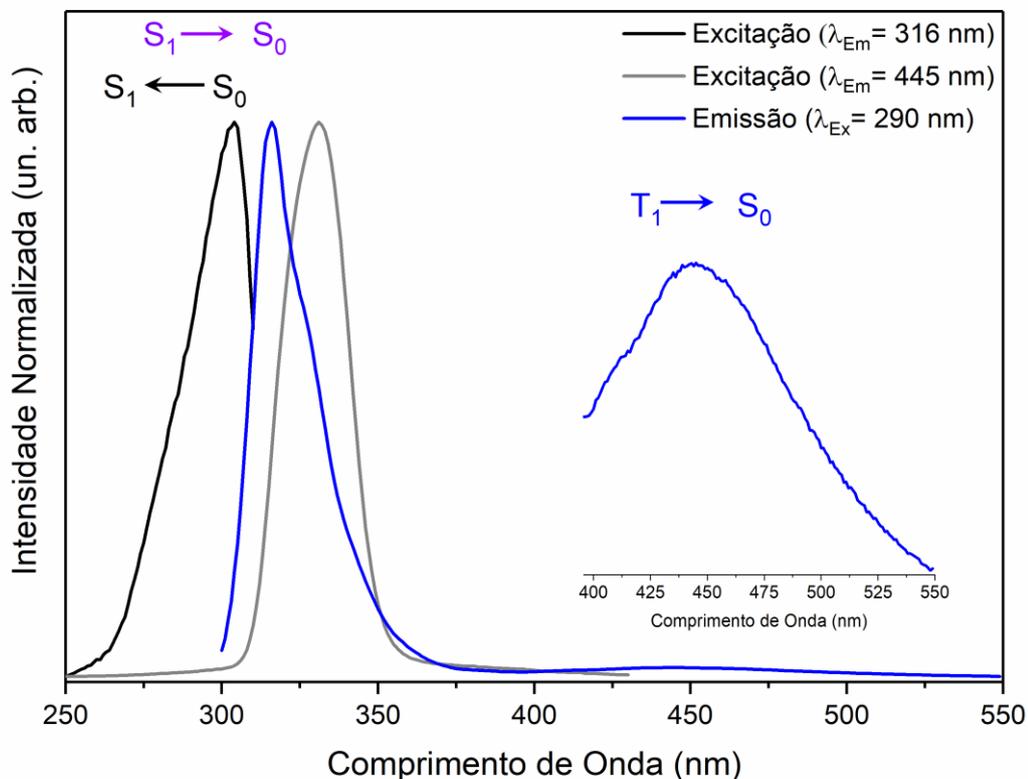


Figura 28 - Espectros de excitação ($\lambda_{Em} = 316$ e 545 nm) e emissão ($\lambda_{Ex} = 290$ nm) do ácido melítico, em estado sólido e temperatura ambiente (22°C).

Os espectros de excitação da rede de coordenação Gd-MOF-EtOH (Fig. 29) exibem, entre 250 e 430 nm, uma banda larga com máximo em 325 nm, quando a emissão é monitorada em ambos 347 ou 450 nm. Adicionalmente, verifica-se uma banda de baixa intensidade, com máximo em 367 nm, no espectro de excitação quando a emissão é monitorada 450 nm, tal como foi observado para o ácido melítico. Comparando-se com o espectro de absorção, verifica-se que a banda com máximo em 325 nm está associada à transição $S_1 \leftarrow S_0$. Além disso, este perfil espectral de excitação, em relação ao espectro de absorção, sugere uma alta incidência de processos não radioativos quando o material é excitado em 262 nm. Por outro lado, a banda com máximo em 367 nm, no espectro de excitação, é ausente no espectro de absorção.

O espectro de emissão da Gd-MOF-EtOH ($\lambda_{\text{Ex}} = 290$ nm) exhibe perfil semelhante ao observado para o ácido melítico, com a ocorrência de duas bandas (Fig. 29). No entanto, ocorre uma inversão nas intensidades relativas, e os máximos aparecem com um deslocamento em direção ao vermelho (*red shift*). Neste caso, os máximos aparecem em 347 e 450 nm. Essas mudanças são atribuídas a efeitos conjuntos da desprotonação das carboxilas, arranjo estrutural do ligante melitato na rede e o chamado efeito do íon pesado (STRASSER; VOGLER, 2004). O espectro de emissão resolvido no tempo, ou seja, espectro adquirido 50 μs após a lâmpada ser desligada, exhibe apenas a banda centrada em 450 nm, idêntica a correspondente banda observada para o espectro adquirido com lâmpada operando em regime estacionário (ver Fig. A3). Este comportamento sugere que a banda de emissão com máximo em 347 nm ocorre pelo processo $S_1 \rightarrow S_0$ (fluorescência) e a banda com máximo em 450 nm por $T_1 \rightarrow S_0$ (fosforescência), tal como assumido para o ácido melítico. O elevado tempo de vida de luminescência da banda com máximo em 450 nm (ver Tabela 8) reforça a hipótese da atribuição desta banda ao mecanismo de fosforescência.

A ocorrência de processos $T \rightarrow S$ (transições proibidas por spin), em condições ambiente, longos tempos de vida e a inversão nas intensidades das bandas de fluorescência (S_1

→ S_0) e fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$), em relação ao ácido melítico, refletem o forte acoplamento spin-órbita devido à presença do íon pesado, além de efeitos de simetria, que tornam a regra de seleção no spin ($\Delta s = 0$) menos restritiva e contribuem fortemente para o aumento na taxa de cruzamento intersistemas (STRASSER; VOGLER, 2004)(WILBRAHAM; COUDERT; CIOFINI, 2016).

Devido à grande sobreposição entre as bandas de excitação e de emissão com máximos em 347 e 450 nm (Fig. 29), respectivamente, atribuímos as duas bandas de excitação às absorções para o mesmo estado eletrônico excitado do ligante melitato, uma vez que a ocorrência de uma banda LMCT nessa região seria identificada através dos espectros de absorção (Fig. 27d).

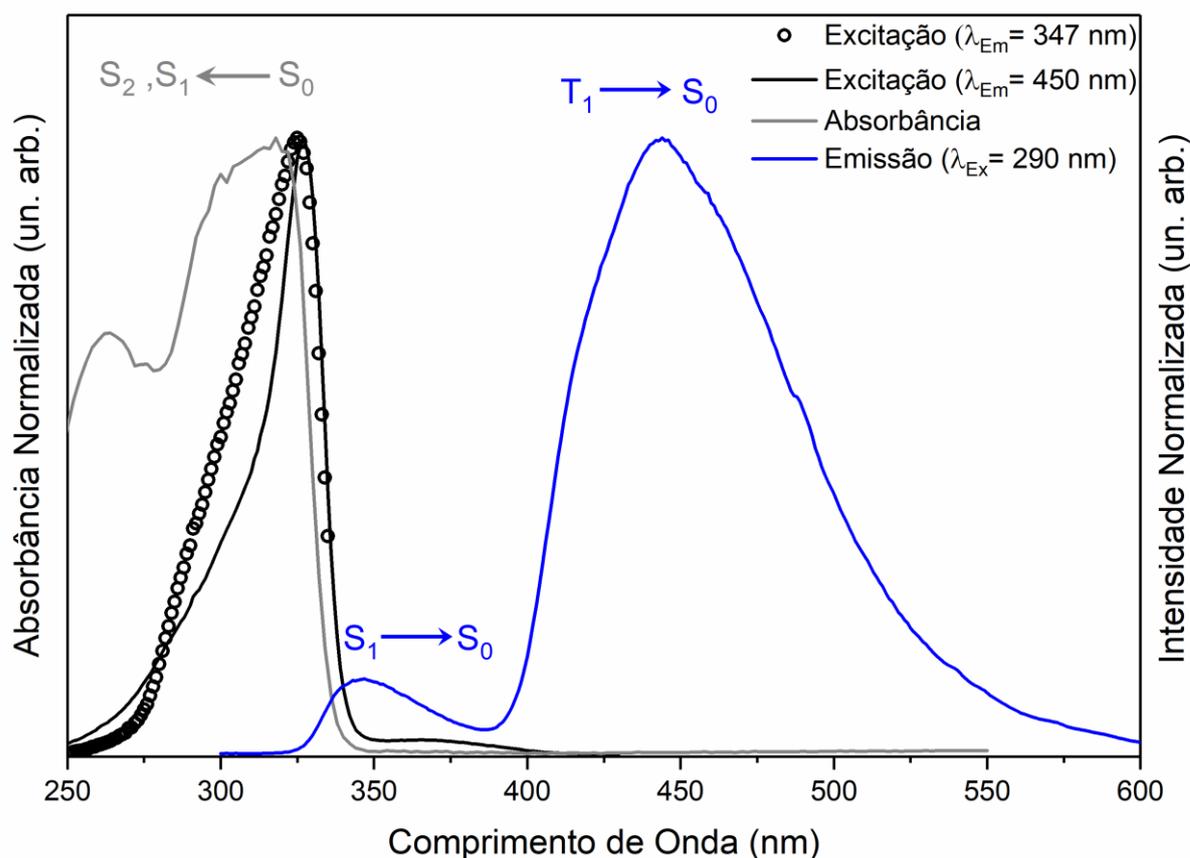


Figura 29 - Espectros de absorção por reflectância difusa (linha cinza), de excitação (linha e círculos pretos) e de emissão (linha azul) da Gd-MOF-EtOH. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente.

Com o intuito de investigar possíveis influências dos múltiplos estados excitados e processos de conversão energética no tempo de vida do estado emissor em 450 nm na Gd-MOF-EtOH, foram adquiridas as curvas de desativação do mesmo após excitação em diferentes comprimentos de onda. As curvas de decaimento apresentadas nas Fig. A4-A6 (ver apêndice A) foram adquiridas após excitação em 290, 316, 333, 368, 380 e 390 nm e a emissão foi monitorada continuamente em 450 nm. Os perfis monoexponenciais apresentados, em conjunto com a pequena variação nos tempos de vida em função do comprimento de onda de excitação (Tabela 8), $\sim 6\%$ entre o maior e o menor valor, tomando o maior valor como referência, refletem a alta incidência de processos não-radiativos entre os estados excitados (conversão interna e cruzamento intersistemas), fazendo com que não sejam observadas emissões simultâneas de processos concorrentes, ou seja, emissões do tipo $T_2 \rightarrow S_0$, $S_2 \rightarrow S_0$, etc.

Tabela 8 - Tempos de vida do estado emissor em 450 nm da Gd-MOF-EtOH em função do comprimento de onda de excitação.

λ_{Ex} (nm)	290	316	333	368	380	390
τ (ms)	2,38	2,26	2,31	2,40	2,40	2,38

O espectro de excitação da Eu-MOF-EtOH ($\lambda_{Em} = 615$ nm), Figura 30a, exibe bandas estreitas (ou picos) de absorção entre 350 e 580 nm correspondentes as transições intraconfiguracionais f-f do íon Eu^{3+} , e uma banda larga entre 240 e 350 nm ($\lambda_{max} = 322$ nm) atribuída, majoritariamente, ao processo eletrônico $S_1 \leftarrow S_0$ ($\pi^* \leftarrow \pi$) no ligante melitato. A alta intensidade da banda relacionada a absorção do ligante, em relação às transições f-f, sugere que o ânion melitato é um bom sensibilizador da luminescência do íon Eu^{3+} . A ausência de uma banda de absorção relacionada ao estado eletrônico S_2 do ânion melitato, tal como verificado para a Gd-MOF-EtOH, sugere uma alta incidência de processos não radiativos quando o material é excitado por este caminho.

O espectro de emissão (Fig. 30b) foi obtido sob excitação em 322 nm ($\pi^* \leftarrow \pi$). Este espectro exibe bandas estreitas, ou picos, atribuídas às transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) dos íons Eu^{3+} , entre 520 e 720 nm. A observação de emissão proveniente do estado 5D_1 , reflete a eficiente população deste nível através do ligante. Esta característica vem sendo utilizada como evidência importante da contribuição do estado 5D_1 para a transferência da energia de excitação no ligante para o nível emissor 5D_0 . Contudo, relaxações cruzadas entre o processo ${}^5D_1 \leftrightarrow {}^5D_0$ e os processos ${}^7F_3 \leftrightarrow {}^7F_0$, ${}^7F_4 \leftrightarrow {}^7F_0$ e ${}^7F_4 \leftrightarrow {}^7F_1$, podem levar à população tanto do estado 5D_0 (${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$), quanto do 5D_1 (${}^5D_1 \leftarrow {}^5D_0$), sobretudo, em sistemas contendo altas concentrações de íons Eu^{3+} (PELLÉ et al., 2010).

Além disso, a ausência da banda de emissão do ligante sugere uma eficiente transferência de energia do ligante para os íons Eu^{3+} . A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, centrada em 615 nm, é a mais intensa no espectro de emissão, representando 70% do espectro integrado, e a principal responsável pela cor vermelho de fotoluminescência do material (Fig. 35). O espectro de emissão apresenta um único pico, simétrico, em 578 nm, para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. As regras de seleção para a transição por dipolo elétrico indicam que esta transição é observada apenas se o grupo pontual de simetria ao redor do íon for C_1 , C_n , C_{nv} , C_s ou se apresentar distorções em direção a esses grupos (ver apêndice A). Considerando-se que os níveis 5D_0 e 7F_0 são não-degenerados, e o campo ligante não pode dividi-los, a existência de um único pico simétrico em 578 nm é um forte indicativo da existência de íons Eu^{3+} em um ambiente com a mesma simetria local. Esta hipótese é reforçada pelos perfis monoexponenciais das curvas de decaimento radiativo do estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} (Fig. A7-A9), após excitação indireta (através do ligante) e direta no íon, monitorando a emissão em 615 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

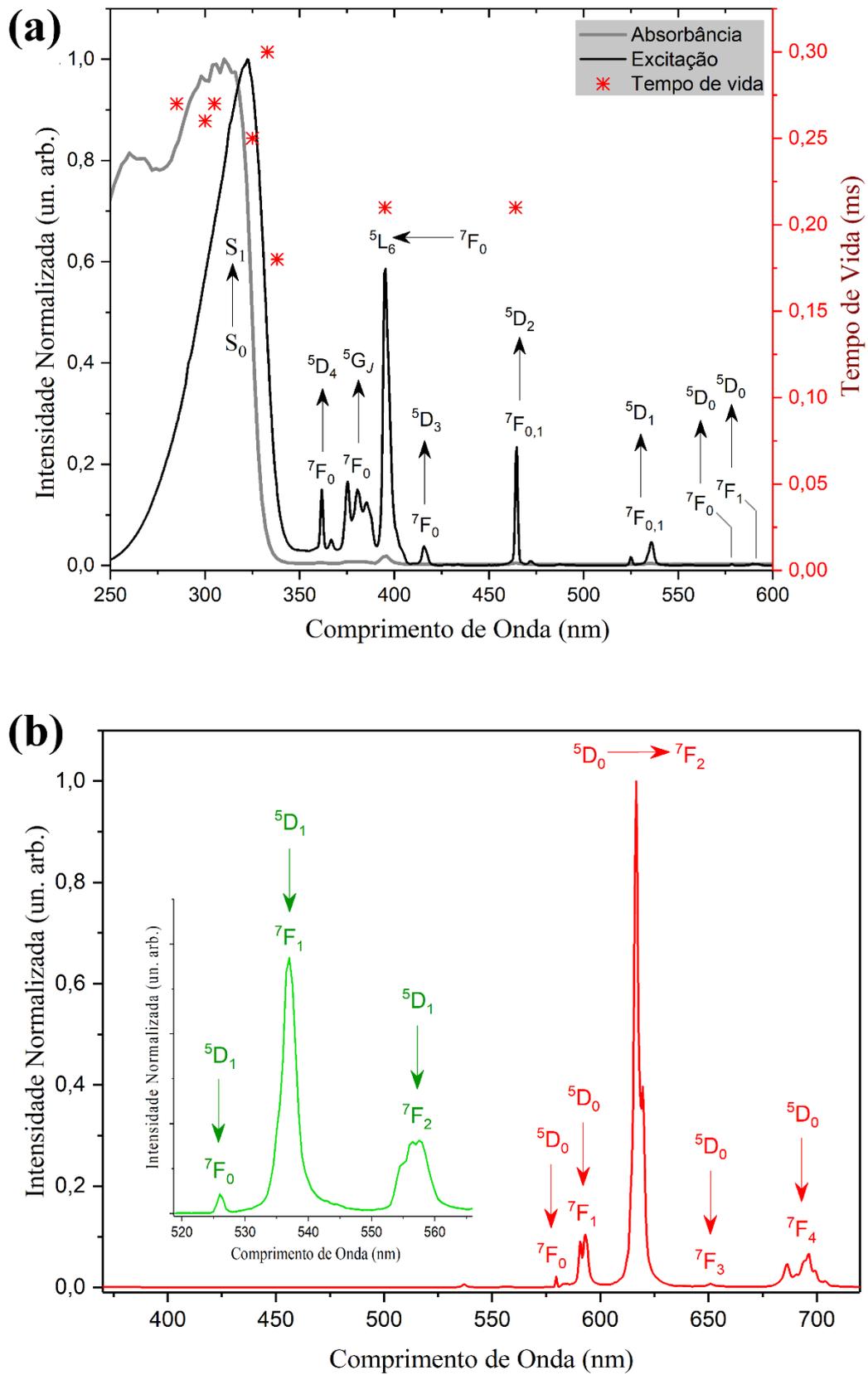


Figura 30 - (a) Espectros de absorção (linha cinza) e excitação (linha preta; $\lambda_{Em} = 615$ nm), e tempos de vida do estado emissor 5D_0 (Eu^{3+}) em função do comprimento de onda de excitação de Eu-MOF-EtOH. (b) Espectro de emissão ($\lambda_{Ex} = 322$ nm) da Eu-MOF-EtOH. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente.

As componentes *Starks* das bandas de emissão relacionadas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$ e 4) foram separadas por deconvolução, utilizando funções gaussianas (ver Fig. 31). O número de bandas desconvoluídas corresponde ao número de níveis *Starks* dos estados 7F_J , decorrentes da quebra de degenerescência por efeitos da simetria do poliedros de coordenação do íon. Neste caso, os estados 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 e 7F_4 exibem 1, 2, 3 e 6 subníveis. A partir destes valores pode-se estimar a simetria do poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} . Desse modo, a simetria local do íon Eu^{3+} na Eu-MOF-EtOH é C_3 e não D_{3h} , como seria esperado para a geometria prisma trigonal triencapusado (TPRS-9) verificado através dos dados de raios X de monocristal. Esta distorção da simetria ideal já era esperada, em virtude das distorções observadas na geometria do poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} . Assim, os estados 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 e 7F_4 possuem as representações irreduzíveis A, A + E, A + 2E e 3A + 3E, respectivamente (MASON, 1990).

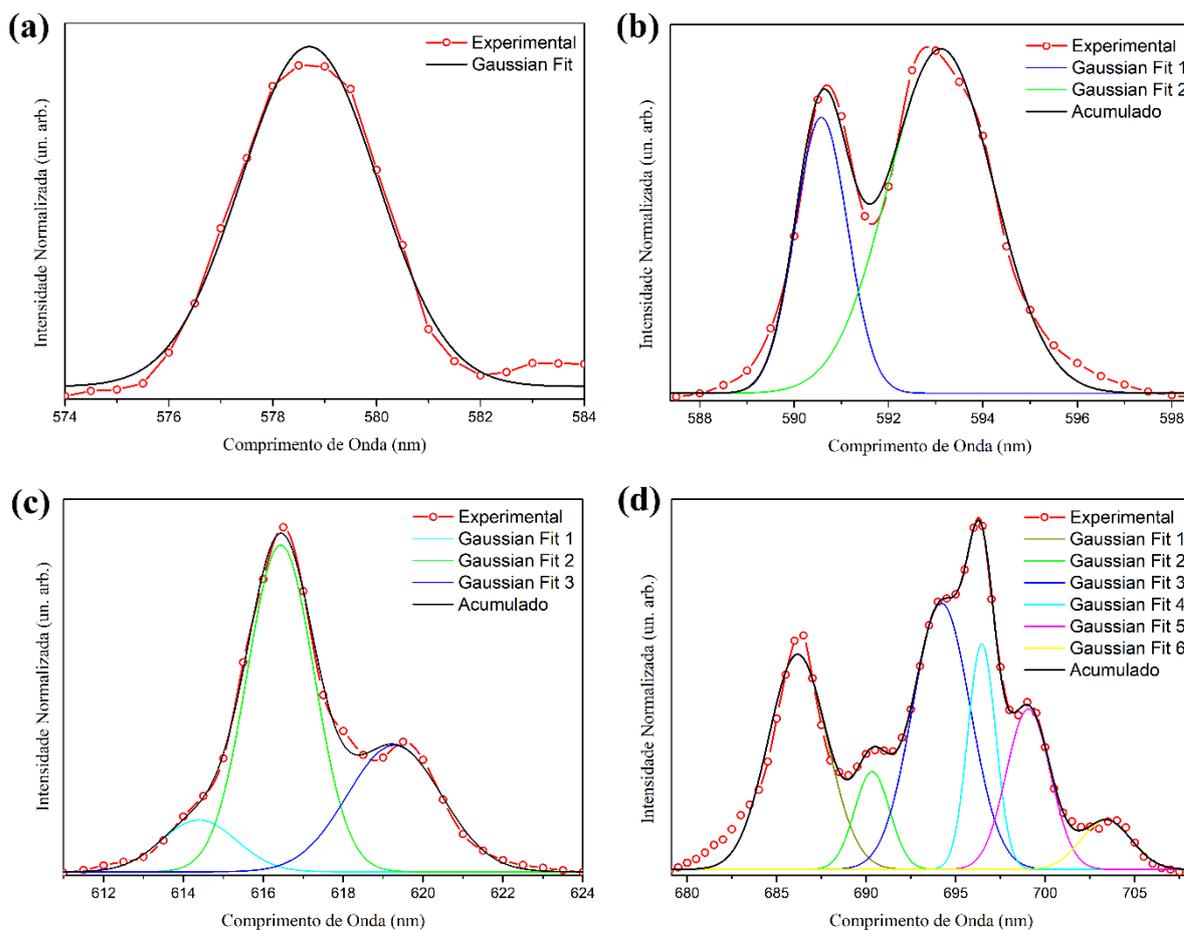


Figura 31 - Perfis deconvoluídos das bandas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (a), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (b), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (c) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (d) da Eu-MOF-EtOH. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente.

Em virtude dos possíveis caminhos de sensibilização da luminescência do íon Eu^{3+} observados, foi avaliada a dependência do tempo de vida do estado emissor (5D_0) do mesmo, após excitação nos comprimentos de onda 285, 300, 305, 325, 333, 338, 395, 464 nm e monitoramento da luminescência em 615 nm (Tabela 9). Como já mencionado, ambas as curvas de decaimento do estado excitado apresentaram perfil monoexponenciais (ver Fig. A7-A9) e seus espectros de emissão, com excitação nestes mesmos comprimentos de onda, exibiram um mesmo perfil espectral (ver Fig. A10). Dentre os tempos de vida obtidos, observou-se uma expressiva variação entre as curvas obtidas após excitação em 333 e 338 nm, variação de 40%. A razão sinal/ruído para as curvas de decaimento radiativo para todos os comprimentos de onda de excitação utilizados, foi maximizada através de ajustes das fendas de excitação e emissão, sem que houvesse saturação do sinal, além dos dados corresponderem a médias de três

acumulações, para evitar a ocorrência de artifícios devido a saturação ou efeito significativo de ruídos nas medidas. Desse modo, podemos atribuir estas oscilações nos tempos de vida a uma maior ou menor correspondência energética (ressonância) entre os estados eletrônicos excitados do ligante (doador) e do íon Eu^{3+} (aceitador) (FERREIRA et al., 2012).

Tabela 9 - Tempos de vida do estado emissor ($^5\text{D}_0$) dos íons Eu^{3+} na Eu-MOF-EtOH ($\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$) em função do comprimento de onda de excitação, para a Eu-MOF-EtOH.

λ_{Ex} (nm)	285	300	305	325	333	338	395	464
τ (ms)	0,27	0,26	0,27	0,25	0,30	0,18	0,21	0,21

A partir dos dados de fotoluminescência nos domínio estacionário e resolvido no tempo, ou seja, espectro de emissão e curva de decaimento do estado excitado, respectivamente, é possível determinar os valores de eficiência quântica, taxas de desativação radiativa e não radiativa, e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. A partir dos dados da Tabela 10, verifica-se que o baixo valor para a eficiência quântica ($\eta = 13\%$) apresentado pela Eu-MOF-EtOH é decorrente da alta incidência de processos de desativação não-radiativo ($A_{\text{nrad}} = 3470 \text{ s}^{-1}$), em relação à taxa de decaimento radiativa ($A_{\text{rad}} = 530 \text{ s}^{-1}$), associados a acoplamentos vibrônicos com osciladores O-H de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon, principalmente.

Tabela 10 - Valores experimentais dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) da Eu-MOF-EtOH.

τ	$A_{\text{total}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	η (%)	$\Omega_2 (\text{cm}^2)$	$\Omega_4 (\text{cm}^2)$	Ω_2/Ω_4
0,25	4000	530	3470	13	$11,7 \times 10^{-20}$	$4,91 \times 10^{-20}$	2,39

Os perfis espectrais de emissão ($\lambda_{\text{Ex}} = 330 \text{ nm}$) e de excitação ($\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$) para as Eu-MOF-ROH (Fig. A11) são similares entre si, indicando que a mudança no agente de precipitação não altera o poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} ou induz a deformações, como

resultado de formação de defeitos na estrutura dos cristais. Esta hipótese é corroborada pelos perfis monoexponenciais apresentados pelas curvas de decaimento radiativo do estado emissor 5D_0 dos íons Eu^{3+} nestes materiais (Fig A7-9 e A12).

Para avaliar os efeitos de relaxação cruzada na população do estado 5D_1 , realizou-se a diluição do íon Eu^{3+} através da produção de um sistema misto $\text{Eu}_{10}\text{Gd}_{90}$ -MOF, com 10 e 90 representando os percentuais relativos destes íons utilizados na síntese. O espectro de emissão (Fig. 32), adquirido sob excitação em 315 nm, exibe bandas características dos perfis de emissão apresentados pelas Eu-MOF ($^5D_1 \rightarrow ^7F_J$, entre 520 e 575 nm, e $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, entre 574 e 720 nm) e Gd-MOF ($S_1 \rightarrow S_0$, com máximo em 343 nm, e $T_1 \rightarrow S_0$, com máximo em 445 nm). Este perfil espectral nos permite chegar a duas importantes conclusões: i) as drásticas diminuições na intensidade da banda de fosforescência do ligante melitato, em relação à banda de fluorescência, e do tempo de vida (Fig. A13), adquirido com excitação em 315 nm e monitorando a emissão em 445 nm, indicam uma eficiente transferência de energia ligante $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ através do estado tripleto; e ii) A observação de emissão do estado 5D_1 , reforçam a hipótese de população deste estado através do ligante e de estados excitados do íon Eu^{3+} com energias mais altas. Além disso, possíveis contribuições do estado 5D_1 para a população de 5D_0 ($^5D_1 \rightarrow ^5D_0$) pode ser mediada por vibrações relacionadas às carbonilas e/ou moléculas de água, cujas energias são equivalentes a diferença de energia entre os estados 5D_1 - 5D_0 (BÜNZLI, 2015).

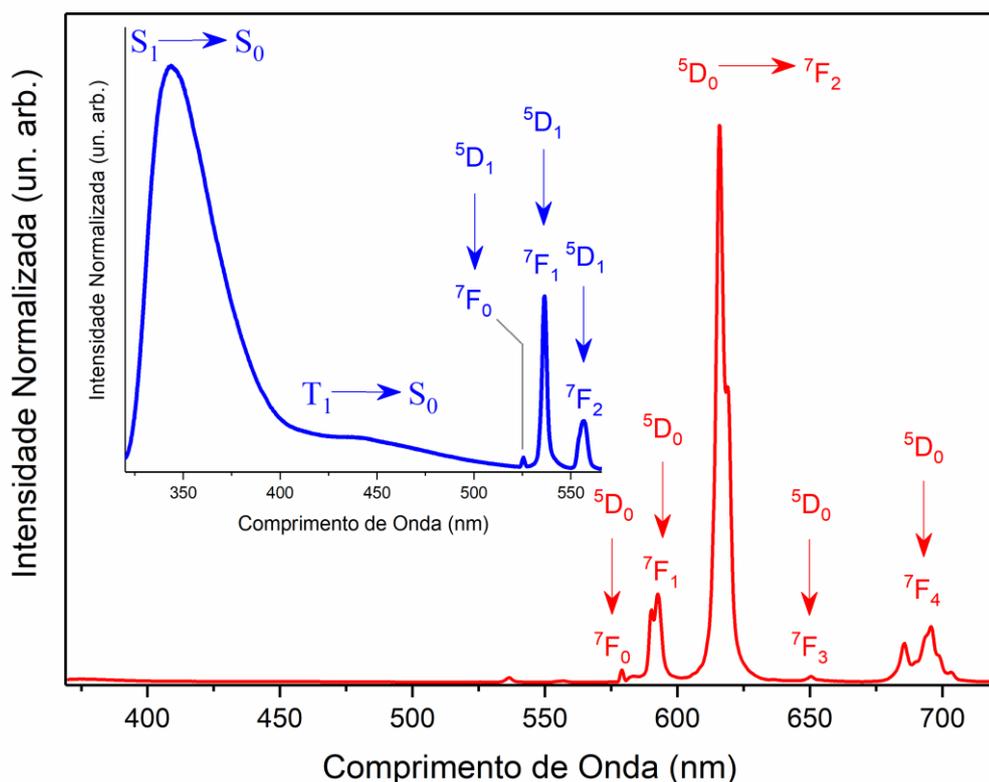


Figura 32 - Espectro de emissão ($\lambda_{\text{Ex}} = 315 \text{ nm}$) da $\text{Eu}_{10}\text{Gd}_{90}\text{-MOF-EtOH}$. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente.

O espectro de excitação da Tb-MOF-EtOH (Fig. 33a) foi adquirido a partir do monitoramento da emissão do íon Tb^{3+} em 545 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$). Entre 250 e 350 nm, o espectro exibe uma banda larga com máximo em 305 nm, atribuída à transição eletrônica $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ ($\pi^* \leftarrow \pi$) do ligante orgânico melitato. Assim como para os materiais Gd-MOF-EtOH e Eu-MOF-EtOH , a ausência de uma banda definida relacionada a transição $\text{S}_2 \leftarrow \text{S}_0$, sugere uma alta incidência de processo não radiativo por este caminho. As bandas estreitas, ou picos, observados entre 350 e 500 nm são atribuídos a transições intraconfiguracionais $f-f$ do íon Tb^{3+} . A alta intensidade da banda de excitação atribuída a absorção do ligante, em relação às intensidades das transições $f-f$, sugere que o ligante melitato também é um bom sensibilizador da luminescência do íon Tb^{3+} .

O espectro de emissão (Fig. 33b), adquirido sob excitação em 323 nm ($\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$), exibe entre 450 e 700 nm bandas estreitas correspondentes às transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$) do íon Tb^{3+} . A transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ é a mais intensa (66% do espectro integrado) e a

principal responsável pela cor verde de fotoluminescência do material (ver Fig. 35). O perfil espectral de emissão, exibindo apenas transições intraconfiguracionais f-f do íon Tb^{3+} , reflete a alta eficiência na transferência de energia de excitação pelo ligante para os níveis excitados do íon Tb^{3+} . Os perfis monoexponenciais das curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} (Fig. A14-A16) indicam que estes íons apresentam, predominantemente, ambientes de coordenação com a mesma simetria.

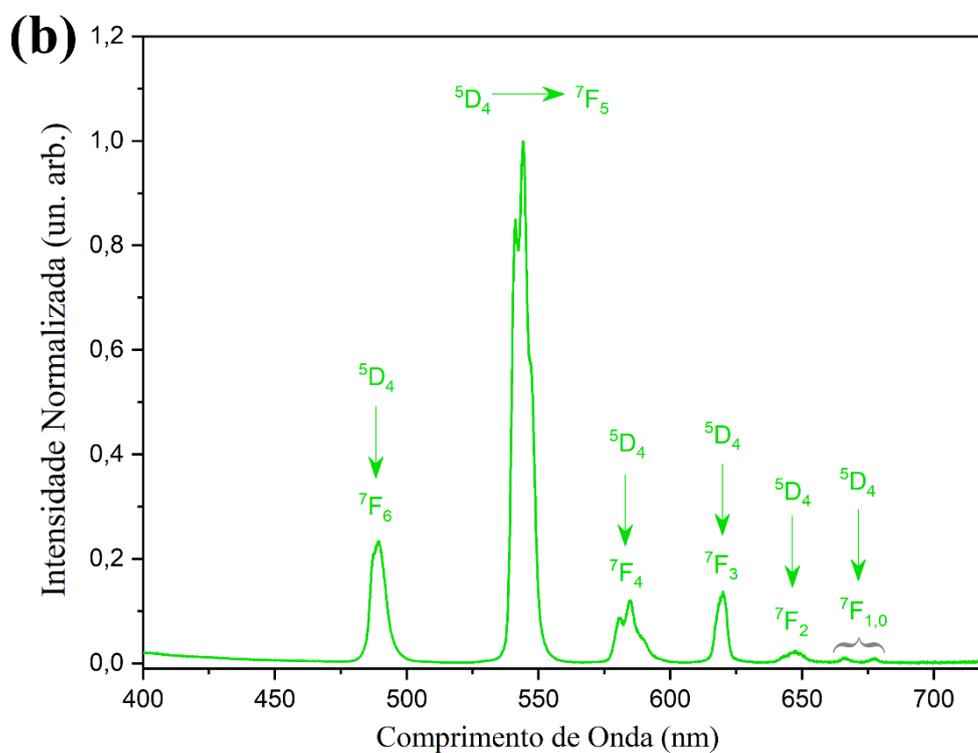
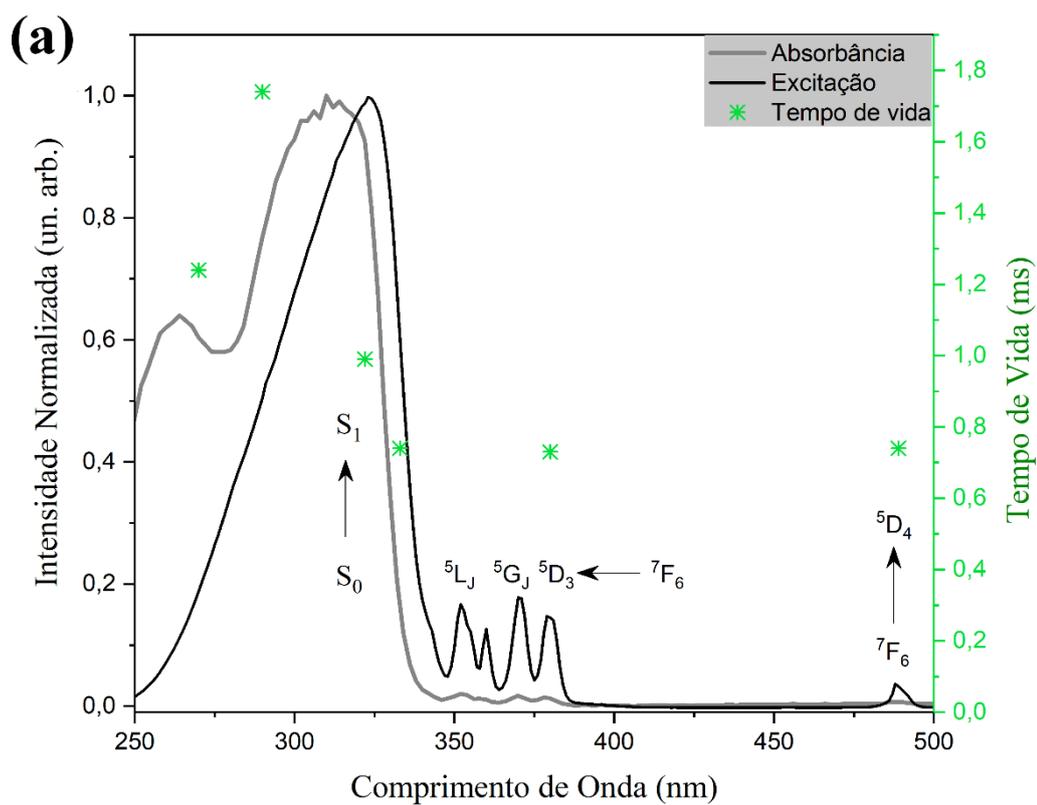


Figura 33 - Espectros de (a) excitação ($\lambda_{Em} = 545$ nm) e (b) emissão ($\lambda_{Ex} = 323$ nm) da Tb-MOF-EtOH e dependência do tempo de vida do estado emissor (5D_4) do íon Tb^{3+} com o comprimento de onda de excitação. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente.

A dependência do tempo de vida com o comprimento de onda de excitação está representada na Fig. 33a e os valores dispostos na Tabela 11. Os maiores valores para os tempos de vida são verificados quando a sensibilização da luminescência do íon Tb^{3+} é feita através do ligante, com valor máximo após excitação em 290 nm. Além disso, uma variação muito expressiva nos tempos de vida ($\sim 43\%$ entre os maior e menor valores, tomando o maior valor como referência) é obtida com a variação no comprimento de onda de excitação, correspondente a região espectral de absorção do ligante melitato. Este comportamento reflete a importância da atuação do ligante como sensibilizador da luminescência do íon Tb^{3+} , com destaque para os papéis dos estados excitados do ligante e $4f^65d$ do íon Tb^{3+} no processo de transferência de energia melitato $\rightarrow Tb^{3+}$. Nos íons Tb^{3+} , transições $4f^65d \leftarrow 4f^7$ (transição permitida por paridade) ocorrem tipicamente com energias acima de 33.000 cm^{-1} ($< 300\text{ nm}$) (BÜNZLI; ELISEEVA, 2013).

Tabela 11 - Tempos de vida do estado emissor (5D_4) dos íons Tb^{3+} na Tb-MOF-EtOH ($\lambda_{Em} = 545\text{ nm}$) em função do comprimento de onda de excitação.

λ_{Ex} (nm)	270	290	323	333	380	489
τ (ms)	1,24	1,75	0,99	1,07	0,73	0,74

O comportamento fotoluminescente da Nd-MOF-EtOH foi investigado nas regiões espectrais do visível (Vis) (Fig. 34a) e infravermelho próximo (NIR) (Fig. 34b). O espectro de excitação na região do Vis foi adquirido monitorando-se a emissão em 440 nm (Fig. 34a). Este espectro exibe uma banda larga com máximo em 378 nm. A essa banda é atribuída a transição $S_1 \leftarrow S_0$ ($\pi^* \leftarrow \pi$) do ligante melitato. Monitorando a emissão na região do NIR, em 1060 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), o espectro de excitação apresenta bandas convoluídas entre 250 e 410 nm. Estas bandas estão relacionadas às transições eletrônicas $S_1 \leftarrow S_0$ ($\lambda_{max} = 324\text{ nm}$) do ligante melitato e $^2I_{13/2} \leftarrow ^4I_{11/2}$ (351 nm) do íon Nd^{3+} . As bandas entre 410 e 700 nm correspondem a transições intraconfiguracionais f-f do íon Nd^{3+} (ver Fig. 34b) (DE JESUS et al., 2015). Os espectros de

emissão da Nd-MOF-EtOH nas regiões do Vis e NIR foram adquiridos sob excitação em 378 nm e 327 nm, respectivamente (Fig. 34). O espectro de emissão na região do VIS exibe uma banda larga entre 370 e 600 nm, com máximo em 435 nm, típica da emissão centrada no ligante. As inflexões observadas no espectro em 426 e 463 nm são atribuídas a efeitos de auto-absorção e estão correlacionados às absorções ${}^2P_{1/2} \leftarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^2K_{15/2}; {}^4G_{11/2} \leftarrow {}^4I_{11/2}$ do íon Nd^{3+} , respectivamente (Fig. 34a). Na região do NIR, o espectro de emissão apresenta duas bandas centradas em 1070 e 1350 nm que podem ser atribuídas às transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do íon Nd^{3+} . Além disso, a emissão no visível relacionada ao ligante melitato e a proximidade entre as intensidades relativas dos máximos de excitação da banda relacionada ao ligante com transições f-f (espectro de excitação na Fig. 34b), sugerem que o íon melitato não traz ganhos expressivos para sensibilização da luminescência do íon Nd^{3+} . Contudo, a transferência de energia ocorre e uma consequência disto é o tempo de vida muito curto de fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$), ficando fora do limite de detecção do equipamento ($< 50 \mu s$).

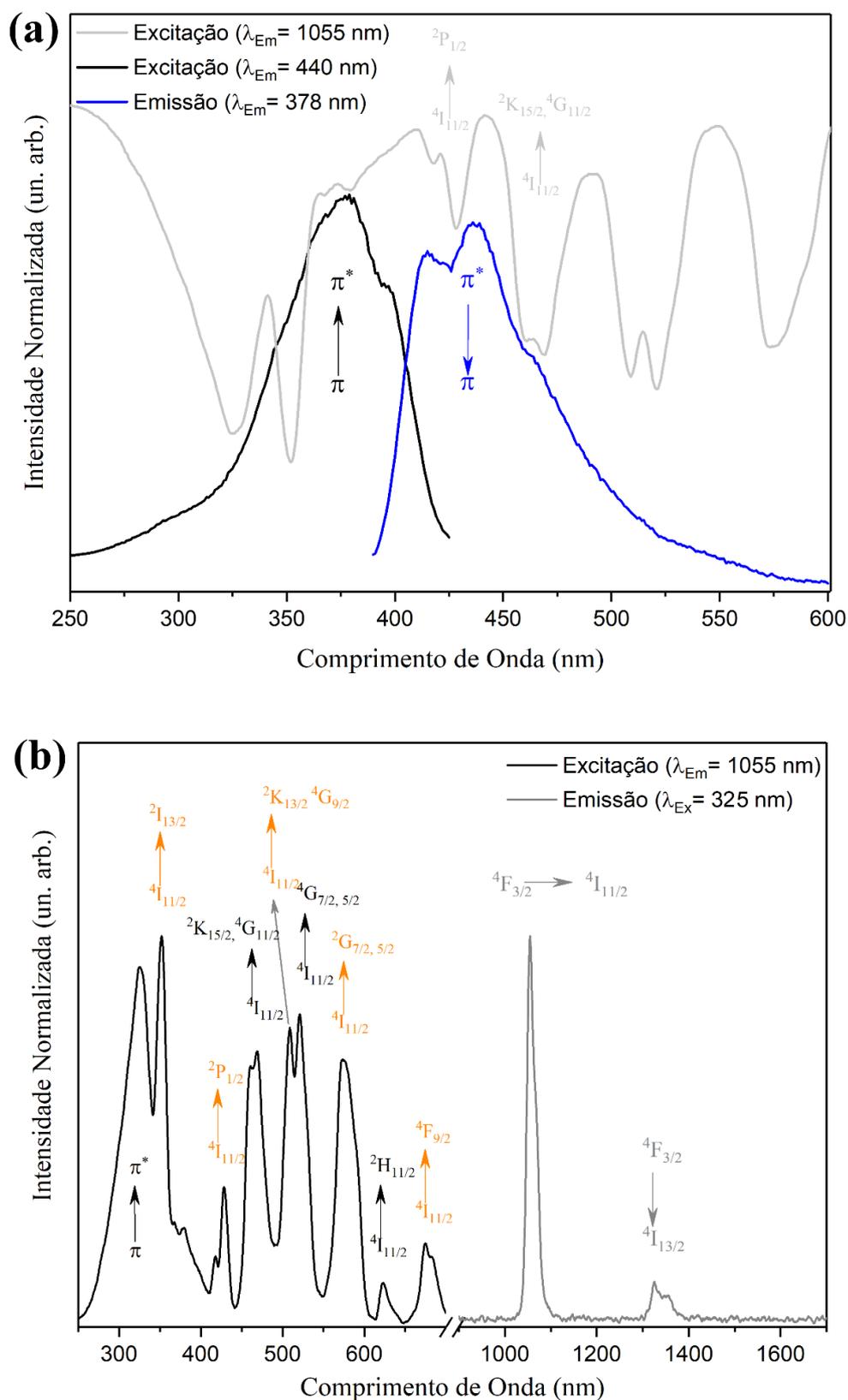


Figura 34 - Espectros de excitação (linhas pretas em a e b) e de emissão (linhas azul em a e cinza em b) da Nd-MOF-EtOH. Amostra sólida em pó na temperatura ambiente (22° C). A linha cinza claro em (a) corresponde ao espectro de excitação apresentado em (b) com intensidade multiplicada por (-1).

A Figura 35 apresenta as cores de fotoluminescência produzida por cristais das redes de coordenação Tb-MOF-EtOH, Gd-MOF-EtOH, Eu-MOF-EtOH e Nd-MOF-EtOH, quando irradiados com luz UV nos comprimentos de onda de 322, 333, 323 e 378 nm, respectivamente. O espectro de emissão da rede de coordenação Tb-MOF-EtOH gera cor de fotoluminescência no verde, com coordenadas $x = 0,302$ e $y = 0,598$. As redes de coordenação Gd-MOF-EtOH, e Nd-MOF-EtOH exibem cor de fotoluminescência no azul devido a fosforescência do ligante melitato, com coordenadas de cor $x = 0,145$ e $y = 0,153$, e $x = 0,155$ e $0,147$, respectivamente. Já a rede Eu-MOF-EtOH gera cor de fotoluminescência no vermelho, com coordenadas $x = 0,650$ e $y = 0,326$. Com base nas características fotocromáticas das Ln-MOF-EtOH (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd), nos capítulos subsequentes as Eu-, Tb-, Gd- e Nd-MOF-EtOH também serão referidas como R-, G-, B- e BIR-MOF. A reunião destas propriedades luminescentes, apresenta-se como um fator atrativo e motivador para o desenvolvimento de plataformas multifuncionais a partir de sua combinação com outras classes de materiais, como os desenvolvidos nos capítulos subsequentes.

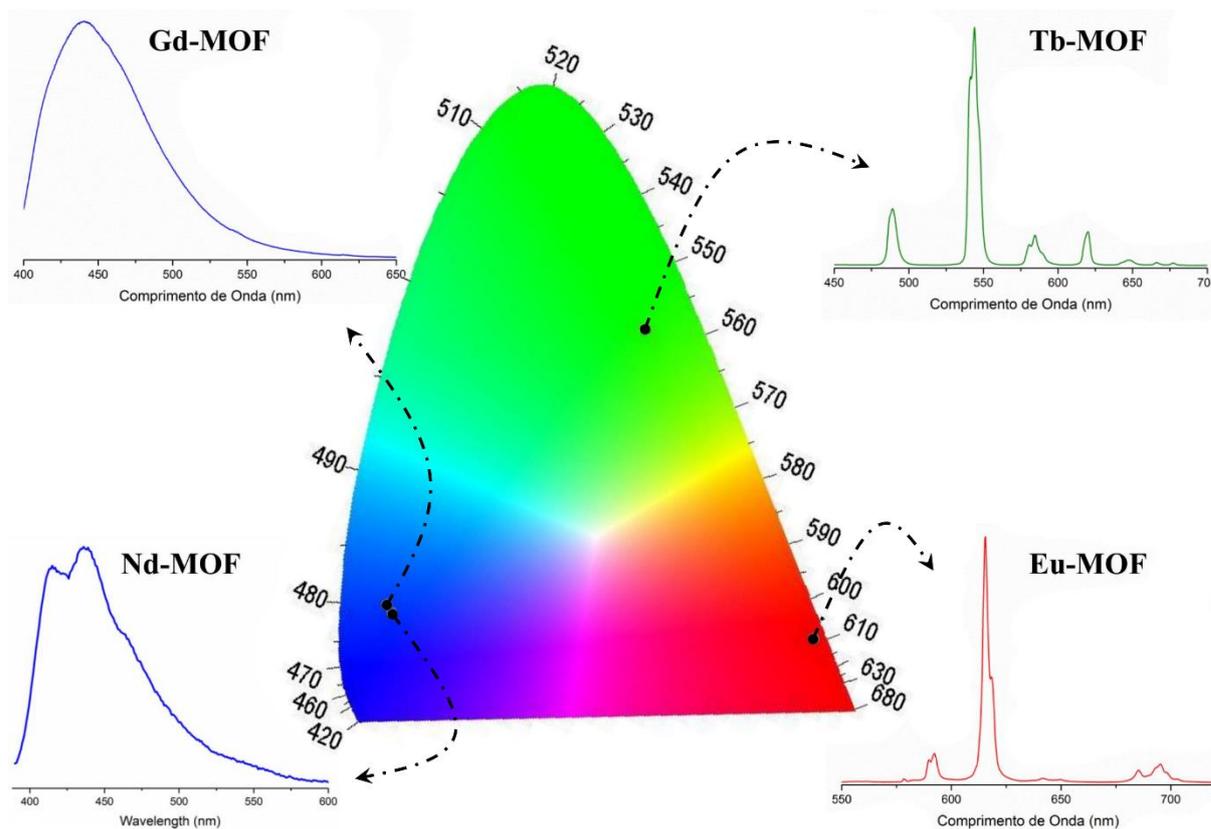


Figura 35 - Diagrama de cromaticidade CIE, contendo as cores de fotoluminescência das redes de coordenação Ln-MOF-EtOH, com Ln = Tb, Gd, Eu e Nd, quando excitados com luz de comprimento de onda de 323, 333, 322 e 378 nm, respectivamente.

A partir das informações obtidas com as investigações das propriedades fotoluminescentes das Ln-MOFs, foi possível construir um diagrama de níveis de energia, Fig. 36, ilustrando os principais níveis e processos envolvidos na sensibilização da luminescência das Ln-MOFs (Ln = Eu, Tb, Gd e Nd). Neste caso, destacamos o estado tripleto como o principal caminho para a sensibilização da luminescência dos íons Ln^{3+} (Ln = Eu, Tb e Nd), as emissões a partir dos estados eletrônicos excitados de mais baixa energia ($^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_4$ e $^4\text{F}_{3/2}$, respectivamente para Eu, Tb e Nd), a exceção do íon Eu^{3+} para o qual foi possível observar emissão a partir do estado $^5\text{D}_1$ como consequência de sua eficiente população através do ligante. Além disso, foi possível observar uma intensa fosforescência ($\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$) no azul à temperatura

ambiente como consequência de efeito do íon pesado que induz uma alta incidência de conversão intersistemas ($S_1 \rightarrow T_1$).

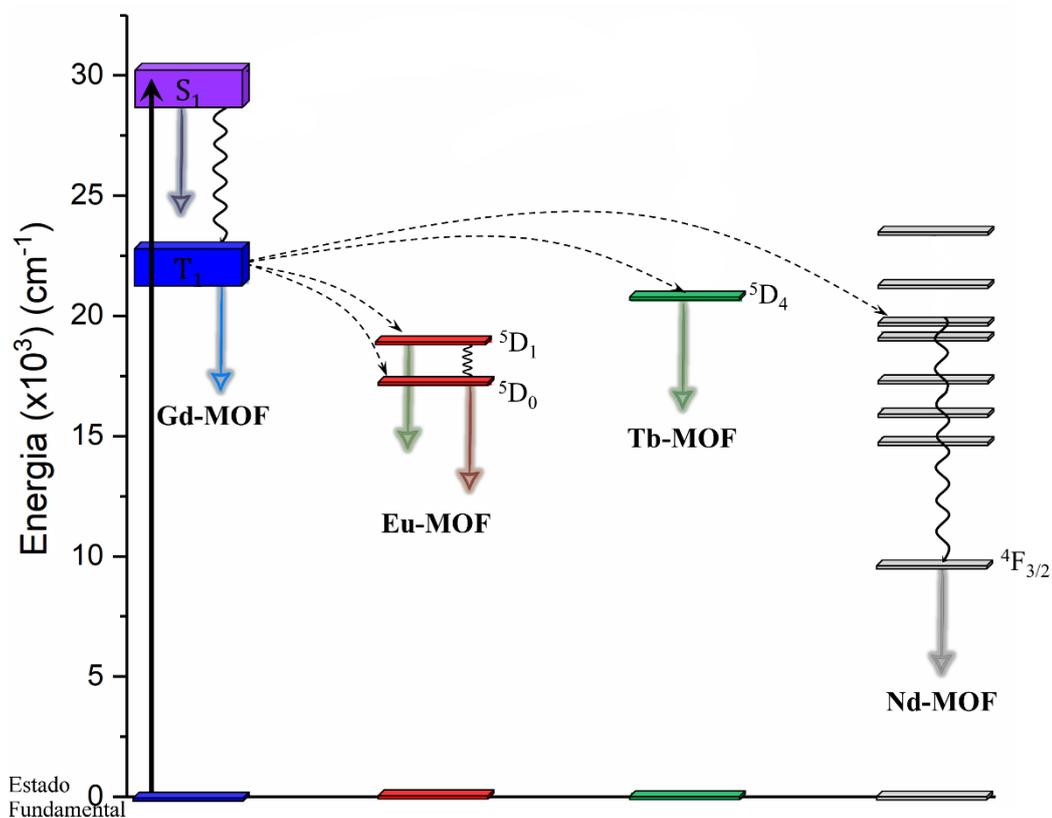


Figura 36 - Diagrama de níveis de energia ilustrando os principais estados eletrônicos e processos envolvidos na sensibilização e luminescência das Ln-MOF-EtOH, com Ln = Eu, Tb, Gd e Nd.

3.4 Conclusões

A partir da abordagem de síntese descrita neste capítulo, conseguiu-se reduzir drasticamente o tempo de síntese de cristais de Ln-MOFs $\equiv \{[\text{Ln}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ (Ln = Eu, Tb, Gd, Nd, $\text{Eu}_{10}\text{Gd}_{90}$ e $\text{Eu}_{25}\text{Tb}_{75}$) utilizando álcoois como solvente de precipitação. Esta abordagem conduziu a sistemas cristalinos isoestruturais, cristalizando no sistema monoclinico no grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$ (no.14). A adição dos álcoois diminui a constante dielétrica do meio, diminuindo a estabilidade das espécies iônicas e, induzindo a nucleação e cristalização das Ln-MOFs. O tamanho dos cristais é tanto menor, quanto menor for a constante dielétrica do álcool utilizado. A rápida taxa de nucleação induziu a formação de microcristais com morfologias indefinidas, exceto para a Nd-MOF-EtOH, que apresentou predominantemente morfologia retangular prismática. Os padrões de difração de raios X de pó mostraram-se muito sensíveis à mudança do íon Ln^{3+} , devido a efeitos da contração lantanídica e das altas taxas de nucleação e cristalização. As estabilidades térmicas dos materiais foram similares entre si e aos relatados na literatura. As propriedades espectroscópicas revelaram que o ânion melitato atua como um eficiente sensibilizador da luminescência dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Nd^{3+} , e em conjunto com o sistema contendo o íon Gd^{3+} , geram a materiais com emissão no vermelho, verde, azul-infravermelho e azul, respectivamente. Através do comportamento fotoluminescente da Gd-MOF-EtOH, foi possível identificar a ocorrência de altas taxas de conversão interna e cruzamento intersistemas, devido aos efeitos do acoplamento spin-orbita pela presença do íon pesado e de simetria. Além disso, foi possível identificar a banda de absorção correspondente à transição $S_1 \leftarrow S_0$ como caminhos importantes para a sensibilização da luminescência do material, com destaque para o papel do estado tripleto no processo de sensibilização dos íons Ln^{3+} . O perfil espectral de emissão, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$), apresentado pelos cristais de Eu-MOF-EtOH é compatível para o íon Eu^{3+} em um ambiente com o grupo pontual de simetria C_3 , indicando distorções da simetria ideal D_{3h} , prevista através das informações de raios X de

monocristal. Além disso, a manutenção do perfil espectral de emissão, quando o material é excitado em diversos comprimentos de onda entre as absorções do ligante melitato e do íon Eu^{3+} , além dos perfis monoexponenciais para as curvas de desativação do estado emissor $^5\text{D}_0$, nestes mesmos comprimentos de onda, indicaram a ocorrência dos íons Eu^{3+} em um mesmo ambiente de coordenação e com simetria C_3 nos materiais Eu-MOF-ROH . Desse modo, as altas taxas de nucleação e cristalização não induziram a formação de defeitos com distorções, identificáveis por esta técnica, no poliedro de coordenação do cátion. Devido à alta incidência de processos não radiativos entre os estados excitados do ligante (conversão interna e intersistemas) os principais caminhos para a sensibilização da luminescência do cátion envolvem o estado T_1 . Além disso, o nível $^5\text{D}_1$ desempenha papel importante nesse processo. Contudo, a alta taxa de decaimento não radiativo faz com que a eficiência quântica de emissão seja de apenas 13%. O ligante melitato, apresenta-se como um excelente sensibilizador da luminescência do íon Tb^{3+} , com destaque para as participações dos estados S_n excitados, os quais conduzem a uma variação de 43% no tempo de vida de luminescência. Este comportamento foi atribuído a transferência de energia melitato- Tb^{3+} através do nível $4\text{f}^65\text{d}$ do íon Tb^{3+} . O composto Nd-MOF-EtOH apresentou luminescência em duas faixas espectrais distintas, Vis e NIR, oriundos das luminescências centradas no ligante (Vis) e no íon Nd^{3+} (NIR). Por fim, as propriedades luminescentes exibidas pelas Ln-MOF-EtOH mostram-se promissoras para o desenvolvimento de tecnologias baseadas em plataformas multifuncionais dentre as quais, pode-se citar o desenvolvimento de códigos de barra luminescentes como tecnologia anti-fraude, o que será abordado no capítulo a seguir.

3.5 Perspectivas

- Fazer a análise de decomposição térmica, empregando atmosfera oxidativa, para realizar a quantificação e descrição dos processos envolvidos nos eventos de perda de massa da Eu-MOF-EtOH;
- Realizar medidas de absorção, por reflectância difusa, para a Nd-MOF-EtOH;
- Investigar as propriedades fotofísicas e caracterizar o sal de sódio do ácido melítico.

4 IMPRESSOS LUMINESCENTES BASEADOS EM Ln-MOF

4.1 Introdução e Objetivos

Novos materiais funcionais associados a procedimentos de fabricação inovadores estão promovendo desenvolvimento tecnológico de dispositivos mais especializados e sofisticados (HOFFMANN; FRÖBA, 2011) (ARIGA et al., 2012). Nos últimos anos, setores de alta tecnologia têm explorado propriedades magnéticas, ópticas e elétricas de novos materiais em uma diversidade de técnicas de processamento para a produção de circuitos integrados, têxteis inteligentes (CAI et al., 2014a), baterias (CHENG et al., 2011), células solares (LIZIN et al., 2013), dispositivos eletroluminescentes (BAI et al., 2014), sensores (NOSSOL; ZARBIN, 2009) (FEGADOLLI et al., 2015), entre outros. A maioria dos processos de fabricação utilizam métodos de padronização de substrato e deposição de materiais sob altas temperaturas e condições de alto-vácuo.

Inovações recentes em processos de impressão, rolo-a-rolo e revestimento tornaram-se alternativas para o desenvolvimento de dispositivos customizáveis em vários substratos (ARIGA et al., 2012)(DIAZ FERNANDEZ et al., 2014)(KIM; ZHU; FAN, 2013). Neste contexto, polímeros de coordenação (PCs) e estruturas metal-orgânicas (MOFs) surgem como uma classe e subclasse versáteis, respectivamente, de materiais híbridos, os quais têm atraído a atenção devido a suas estruturas intrigantes, aspectos topológicos e potencial para aplicações tecnológicas (DOHERTY et al., 2014) (FURUKAWA et al., 2013). Milhares de estruturas de polímeros de coordenação e de MOFs foram produzidas sistematicamente nas últimas décadas, resultando num progresso considerável em relação à síntese controlada e introdução de funcionalidades específicas e propriedades sintonizáveis. MOFs e polímeros de coordenação têm sido explorados em importantes campos, tais como biomedicina (MEEK; GREATHOUSE; ALLENDORF, 2011), sensores (ACHMANN et al., 2009), estocagem (MASON; VEENSTRA; LONG, 2014) e separação de gás (BAE et al., 2008), adsorção (FANG et al.,

2006)(BARRETO et al., 2010), liberação de drogas (VASCONCELOS et al., 2012), ciência forense (WEBER et al., 2012) e catálise (GASCON et al., 2014). MOFs são também consideradas como excelentes plataformas para produção de materiais emissores de luz, porque oferecem um ambiente químico bem definido para centros emissores e seu caráter híbrido rendem a eles uma diversidade de fenômenos ópticos incomuns em materiais emissores de luz clássicos (WEBER et al., 2012)(BAUER et al., 2007)(GOMEZ et al., 2013)(ROCHA et al., 2011). Entre a abundância de polímeros de coordenação luminescentes e MOFs já reportadas, os baseados em íons lantanídeos (*lanthanide-organic framework* - LOF), são os tipos mais promissores pois combinam estruturas bastante interessantes, estabilidade termodinâmica com o comportamento magnético bem conhecido e propriedades espectroscópicas originadas a partir do íon lantanídeo (ROCHA et al., 2011)(DA LUZ et al., 2014).

Até o momento, a maioria das aplicações de MOFs relatadas são limitadas a materiais aglomerados pois, similarmente às zeólitas, as MOFs são insolúveis na maioria dos solventes, por conseguinte, dificulta a preparação de filmes finos ou ancoragem em substratos (TSOTSALAS et al., 2012)(ZACHER et al., 2009). Mais recentemente, vários grupos de pesquisa têm alcançado progressos significativos na deposição de MOFs em substratos (XU et al., 2012)(TOYAO et al., 2015). Por exemplo, o grupo de Férey produziu um filme fino flexível da MOF MIL-89 ($\text{Fe}_3\text{OCl}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_4\text{H}_4-\text{CO}_2)$, em que $\text{O}_2\text{C}-\text{C}_4\text{H}_4-\text{CO}_2$ é o ligante muconato), por imersão de substrato de sílica (“*dip-coating*”) com alta qualidade óptica (Fig. 37a) (HORCAJADA et al., 2009). A produção de filmes finos bem orientados baseados em MOF ligadas na superfície (SURMOFs), ganhou importância significativa para a construção de dispositivos integrados (FISCHER; WÖLL, 2009). “*Electrospinning*” também demonstrou ser valioso para o encapsulamento de MOFs e produção de nanofibras unidimensionais luminescentes (Fig. 37c,d) (FEIJÓ DE MELO et al., 2013).

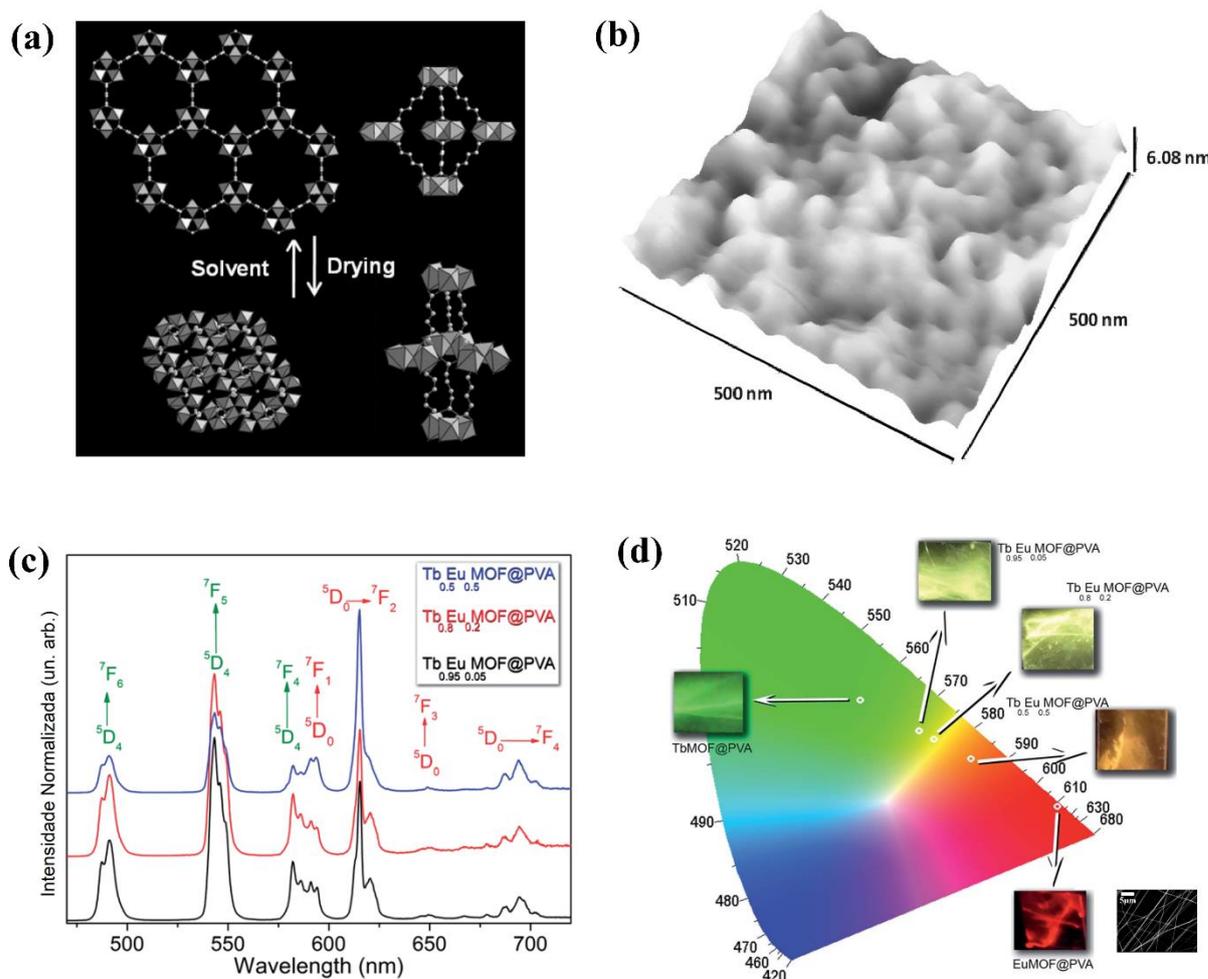


Figura 37 - (a) Representação esquemática da MOF MIL-89, ou $\text{Fe}_3\text{OCl}[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_4\text{H}_4-\text{CO}_2]_3$, (a esquerda), (b) micrografia de AFM de filme fino da MOF MIL-89 em estado de gel (a direita), (c) Espectros de emissão dos $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MOF@PVA}$ ($x = 0,05; 0,2$ e $0,5$) e (d) Diagrama de cromaticidade e fotografias de filmes dos compostos LnMOF@PVA ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Tb) e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MOF@PVA}$ ($x = 0,05; 0,2$ e $0,5$), e micrografia de MEV do composto LnMOF/nanofibra

Apesar das potencialidades mencionadas, os dispositivos miniaturizados baseados em MOFs são extremamente escassos, uma vez que o controle do tamanho, posição e orientação do cristal em substratos permanece uma tarefa complexa e difícil (FALCARO; STYLES, 2014). Métodos de processamento inovadores para MOFs e polímeros de coordenação pode, portanto, ser considerado como o último desafio para aperfeiçoar sua aplicabilidade industrial. Nesta perspectiva, Falcaro e colaboradores têm desenvolvido vários protocolos de deposição para MOF baseados em litografia macia (TOYAO et al., 2015) (FALCARO; STYLES, 2014). Alternativamente, Terfort e colaboradores desenvolveram um procedimento de síntese que

permitiu explorar a HUST-1 ($[\text{Cu}_2(\text{BTC})_2]$, BTC = 1,3,5 benzenotricarboxilato) e a $[\text{Zn}_2(\text{ADC})_2(\text{DABCO})_2]$ (ADC = 9,10-anthracenedicarboxylato e DABCO = 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano) como uma “tinta” de impressão altamente estável (Fig. 38) (ZHUANG et al., 2013). Com este trabalho pioneiro, conseguiu-se imprimir MOFs baseadas nos metais de transição Cu e Zn, com excelente controle de parâmetros de printabilidade como viscosidade, tensão superficial, taxa de evaporação do solvente, etc (DERBY, 2010)(LIM et al., 2008).

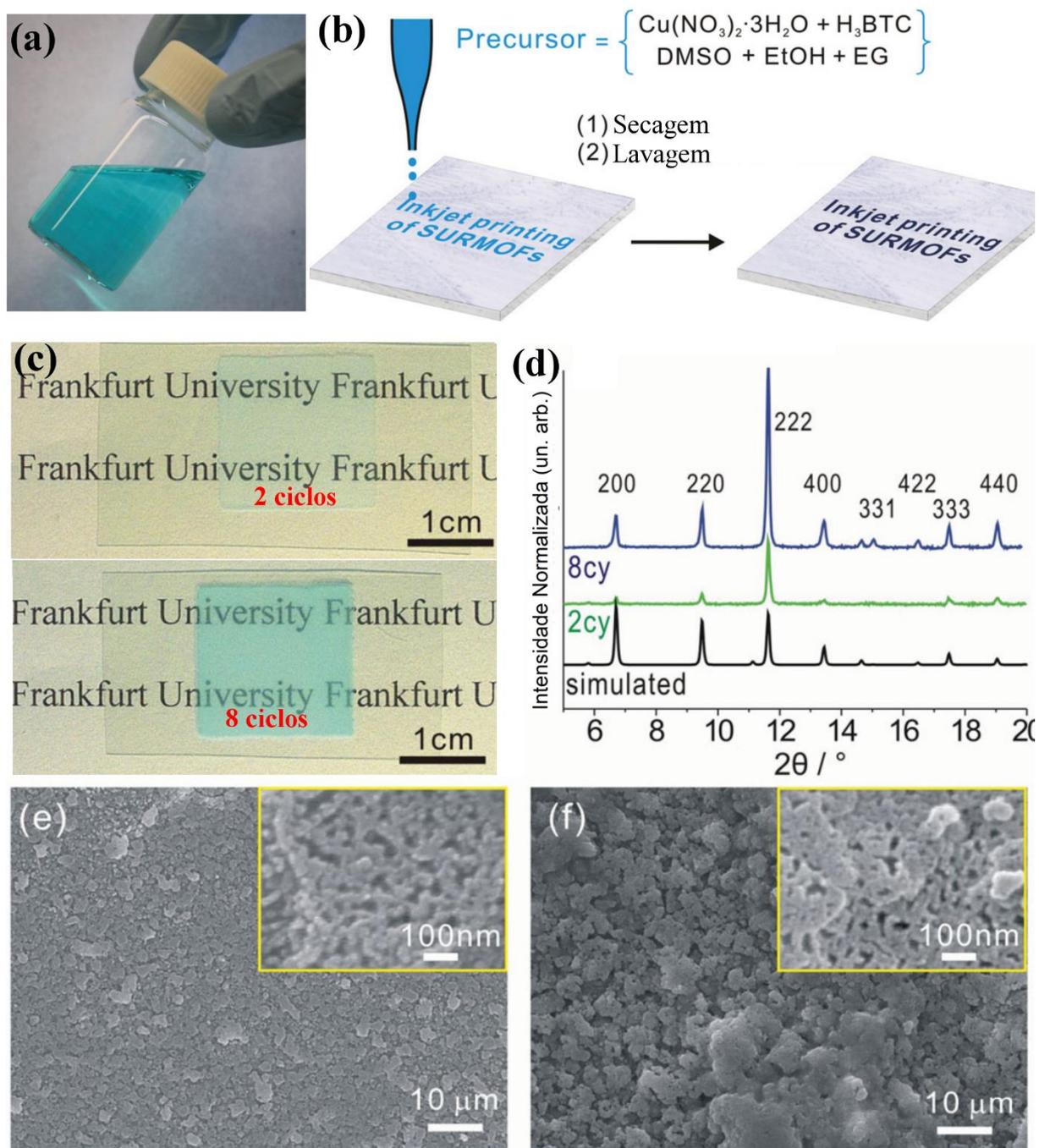


Figura 38 - (a) Tinta de impressão da HKUST-1. (b) Representação esquemática da impressão de HKUST-1 a jato de tinta em substrato flexível. (c) Fotografias de quadrados padrões de HKUST-1 impressos em folha. Imagens de MEV da HKUST-1 SURMOF impressas com (e) 2 ciclos e (f) 8 ciclos, após etapa de lavagem.

A impressão de MOF empregando impressora a jato de tinta é uma metodologia atraente e vantajosa em relação às abordagens convencionais para a formação de filmes sobre superfícies planas, tais como altas taxas de processamento, deposição em grandes áreas sem contaminação, geração mínima de resíduos e ampla possibilidade de processamento de informação por

imagens digitais (ZHUANG et al., 2013). Métodos de impressão a jato de tinta tem sido usado para imprimir macromoléculas (HART et al., 2015)(TEICHLER et al., 2013), nanopartículas (ÖHLUND et al., 2012) e drogas terapêuticas (BOEHM et al., 2014). Isto é usado também para fabricação de telas flexíveis (LEE et al., 2009), células solares (GALAGAN et al., 2013)(WANG; SU; CHANG, 2011), catalisadores impressos (LIU et al., 2012), sensor de explosivos (HONG et al., 2013), transistores (TENG et al., 2013), armazenamento de dados (JUNG et al., 2013) e dispositivos médicos (CRERAN et al., 2014)(PARDEIKE et al., 2011). Mais recentemente, com o intuito de aumentar a segurança dos documentos e, autenticidade e rastreabilidade de produtos, a impressão a jato de tinta de moléculas luminescentes e nanocristais inorgânicos (β -NaYF₄:Er,Yb) surgiu como uma tecnologia anti-falsificação personalizável e de baixo custo (Fig. 39) (YOU et al., 2015).

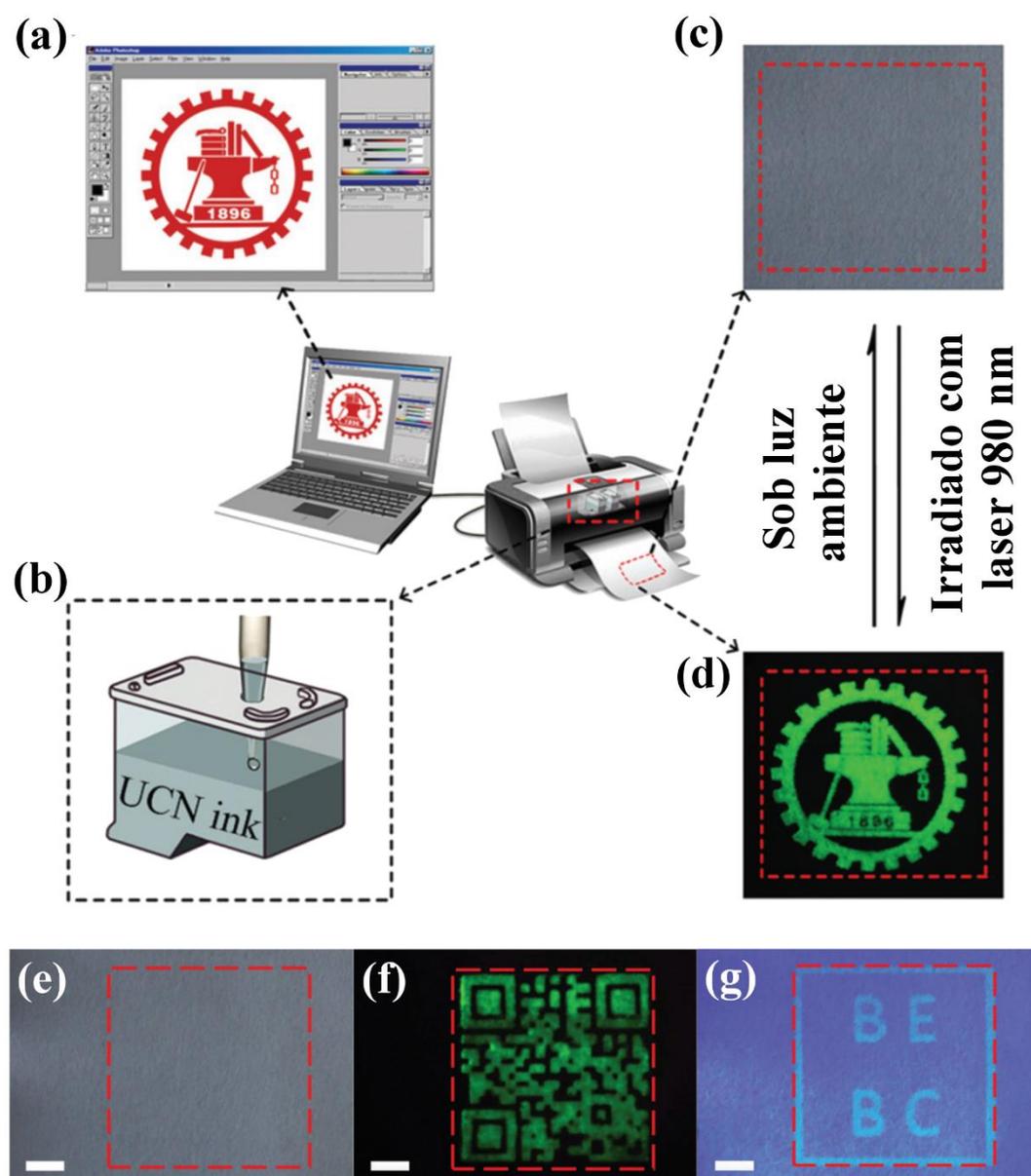


Figura 39 - Esquema de impressão de nanopartícula de “*up conversion*” para aplicação anti-falsificação. (a) Tela de software apresentando padrão a ser impresso. (b) Carga de cartucho para impressão. (c) Padrão impresso sob luz ambiente. (d) Padrão impresso exposto a laser com excitação em 980 nm. Padrão com dupla ação anti-falsificação (e), revelado quando exposto a luz UV (g) e NIR (f) (YOU et al., 2015).

Baseado nesta nova concepção para processamento de MOFs e polímeros de coordenação, e no comportamento das soluções dos precursores das Ln-MOFs apresentadas no capítulo 3, nós reportamos aqui um procedimento efetivo para a fabricação de “tintas” baseadas em Ln-MOFs e sua deposição em substratos flexíveis com uma impressora a jato de tinta comum. Este método simples permite produzir tintas fotoluminescentes para rotulagem de segurança invisível e catalisadores suportados.

Nesse sentido, este capítulo destina-se a desenvolver impressos luminescentes baseados em Ln-MOFs (Ln = Eu, Tb e Nd) depositadas por impressão a jato de tinta, numa abordagem *in situ*, para o desenvolvimento de tecnologias anti-falsificação e codificação de informações. Especificamente, pretendeu-se

- Explorar o processo de aceleração da cristalização de Ln-MOFs, apresentados no capítulo 3, como estratégia para deposição de Ln-MOFs sobre substratos flexíveis numa abordagem de cristalização *in situ*;
- Utilizar soluções dos precursores das Ln-MOFs e etanol (solvente de precipitação) como “tintas” de impressão;
- Determinar viscosidade dinâmica e ângulo de contato da solução precursora da Eu-MOF-EtOH, utilizada como “tintas” de impressão;
- Utilizar o software GIMP para desenvolver padrões de impressão em CMYK correlacionados a fotoluminescência em RGB;
- Imprimir padrões de Ln-MOFs individuais em substratos flexíveis (transparência para retroprojeter, polietileno tereftalato – PET, e papel vegetal);
- Utilizar a estrutura compartimentada de cartuchos de impressão colorido para imprimir padrões de diferentes Ln-MOFs (Ln = Eu, Tb e Nd), combinadas em diferentes proporções, sobre substratos flexíveis (transparência para retroprojeter e papel vegetal);

- Caracterizar os padrões impressos por: espectroscopia de FTIR e microscopia eletrônica de varredura;
- Investigar a fixação dos padrões impressos por testes mecânicos de adesão com fita adesiva comum e abrasão com borracha;
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos impressos de Ln-MOFs;
- Utilizar os perfis espectrais de emissão das Eu-MOF e Tb-MOF como sonda estrutural;
- Construir códigos de barras luminescentes baseados nas intensidades das transições f-f dos íons Ln³⁺ nos impressos;
- Investigar a estabilidade dos impressos frente a exposição à luz UV-A e com tratamento térmico em temperaturas entre 22 e 200 °C.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 MATERIAIS

Para a impressão de padrões luminescentes de Ln-MOF (Ln = Eu, Tb e Nd) utilizou-se filme de transparência Filiperson A4 75 Micras C/tarja e papel vegetal translúcido A4 (210 x 297mm) 60g/m² da Filiperson. Os demais reagentes estão descritos no capítulo 3.

4.2.2 PREPARAÇÃO DAS TINTAS DE IMPRESSÃO

As “tintas” de impressão utilizadas são baseadas nos processos de síntese de micro cristais de Ln-MOF (Ln = Eu, Tb e Nd) descritos no capítulo 3. Neste caso, serão utilizados como tintas de impressão o etanol (solvente de cristalização) e as respectivas soluções dos precursores das Ln-MOFs.

4.2.3 PREPARAÇÃO DOS CARTUCHOS

Os cartuchos de impressão foram remanufaturados, de acordo com o esquema na Fig. 40. Cartuchos novos de impressão foram abertos, a espuma interna original descartada, lavados com água destilada em abundância e, por último, com etanol. A lavagem com água foi realizada a partir da incidência de jatos de água no interior do cartucho, com o auxílio de uma pisseta, até a não observação da saída de tinta, ou que esta seja mínima. Em seguida, preencheu-se o interior do cartucho com água destilada e, utilizando o aparato representado na Fig. 40c, retirou-se toda a tinta contida no interior do bico de impressão por sucção. O procedimento de lavagem do interior do cartucho e do bico de impressão foi realizado por mais 10 vezes, após não serem verificados quaisquer vestígios de tinta e novas buchas colocadas no cartucho.

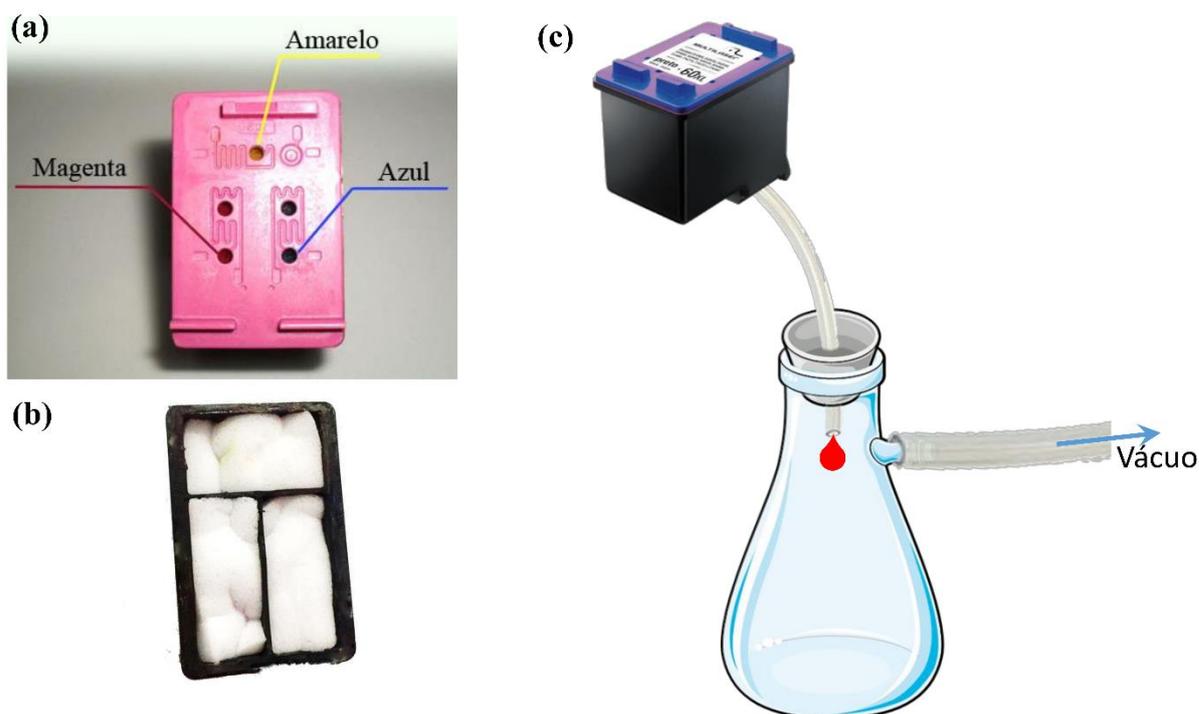


Figura 40 - Fotografias da tampa de um cartucho colorido(a) e do seu interior (b), com a bucha interna substituída. Arranjo esquemático para lavagem dos cartuchos de impressão (c).

4.2.4 PREPARAÇÃO DAS TRANSPARÊNCIAS

As películas transparentes de PET foram utilizadas como fabricadas e após lavadas 3 vezes com algodão embebido em etanol absoluto (PET tratado), com o objetivo de remover os filmes de revestimento em gel que aumentam a adesão das tintas.

4.2.5 IMPRESSÃO DE PADRÕES

As deposições de padrões de Ln-MOFs em substratos flexíveis (películas de PET transparentes 3M e folhas de papel vegetal) foram realizadas com uma cabeça de impressão mecânica não modificada Canon Pixma MP495 (Canon Inc. Japão) e com HP Deskjet D2400.

As soluções dos precursores das Ln-MOF, “tintas”, (3,0 mL) foram colocadas, separadamente, em compartimentos distintos no cartucho impressão colorido (10,00 mL) e uma solução etanólica a 90% (agente precipitante) foi adicionada ao cartucho preto. Uma resolução

de 1200 x 1200 dpi em um ciclo de impressão foi utilizada para depositar as tintas Ln-MOFs, em seguida os substratos impressos foram secos por 5 minutos em temperatura ambiente. É importante notar que o pequeno volume de tinta (2-10 pL) ejetado e depositado sobre os substratos permite uma rápida secagem do solvente. Além disso, a rápida nucleação de cristais permite produzir Ln-MOFs fotoluminescentes padronizados sem os ciclos "impressão ↔ secagem". O esquema da Fig. 41 ilustra o processo empregado para imprimir Ln-MOFs fotoluminescente.

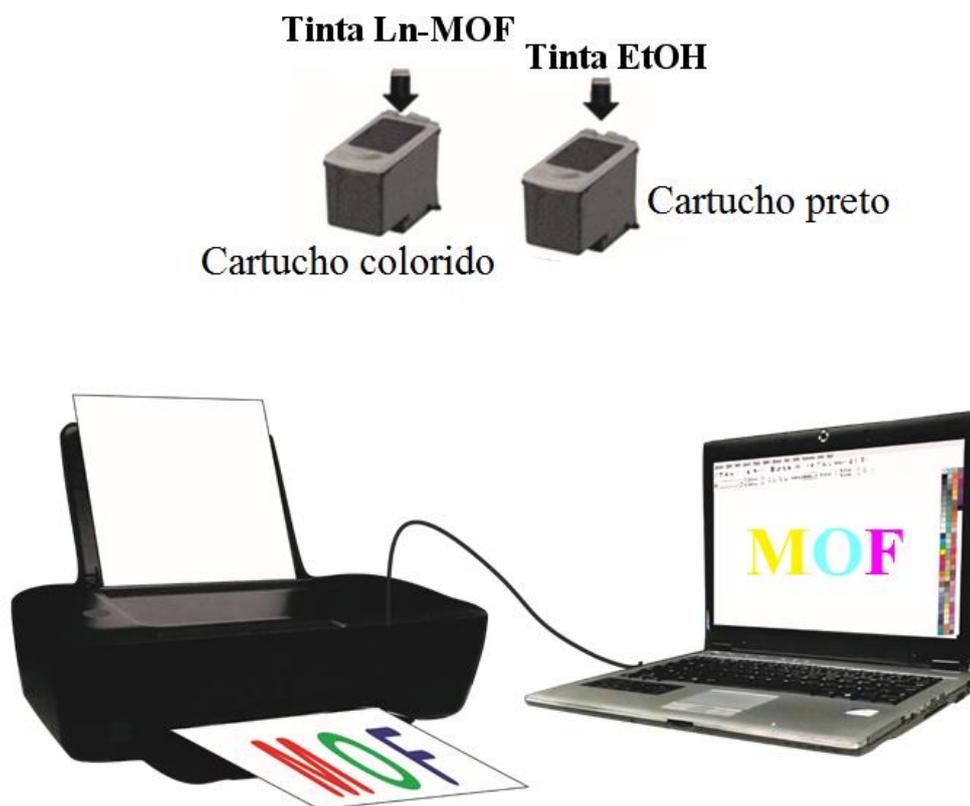


Figura 41 - Representação esquemática para impressão de Ln-MOFs a jato de tinta.

4.2.6 EQUIPAMENTOS

As imagens de VSC (Video Spectral Comparator) foram adquiridas em um VSC 6000/HS da Foster & Freeman, utilizando luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) e luz branca.

Os demais equipamentos estão descritos no Capítulo 3.

4.3 Resultados e Discussões

A remoção do gel de revestimento da folha de PET foi monitorado via experimentos de ângulo de contato, com a tinta de impressão da Eu-MOF, e espectroscopia de infravermelho. A tinta Eu-MOF apresentou valores de viscosidades cinemáticas de 0,83 e 0,74 mm² s⁻¹ em 25 e 40 °C, respectivamente, que são semelhantes aos utilizados nas tintas convencionais. Os ângulos de contato foram determinados de forma estática, pelo método da gota séssil (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008) e os resultados apresentados na Tabela 12. Quando as tintas aquosas caíram sobre os pedaços das folhas de PET como adquirida (Fig. 42b e 42c) e tratada (Fig. 42a), apresentaram variações significativas nos seus respectivos ângulos de contato (ver Fig. B1 para maiores detalhes). A folha de PET como adquirida, apresentou uma redução gradual de, $|\Delta\theta| = 14^\circ$ (54,5 a 40,5°) ao longo de 300 segundos de contato (Fig. 42b e 42c), enquanto o ângulo de contato médio para a folha de PET tratada permanece em 62,5° durante os experimentos (Fig. 42b). Desse modo, quando um líquido apresenta $\theta < 90^\circ$ diz-se que há molhamento e o líquido se espalha espontaneamente (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008). Vale ressaltar que as diferenças entre os ângulos de contato direito e esquerdo para uma mesma gota em um mesmo instante decorre de irregularidades na superfície dos substratos. O comportamento apresentado pela transparência de PET como adquirida, se deve à absorção da “tinta” Eu-MOF pela película de gel hidrofílico sobre a transparência de PET.

Tabela 12 - Ângulos de contato nos ensaios de molhabilidade da tinta Eu-MOF nos substratos PET como produzido e tratado.

Substrato	0 seg		300 seg	
	Ângulo Esquerdo	Ângulo Direito	Ângulo Esquerdo	Ângulo Direito
PET como preparado	61	64	63	62
PET tratado	54	55	40	41

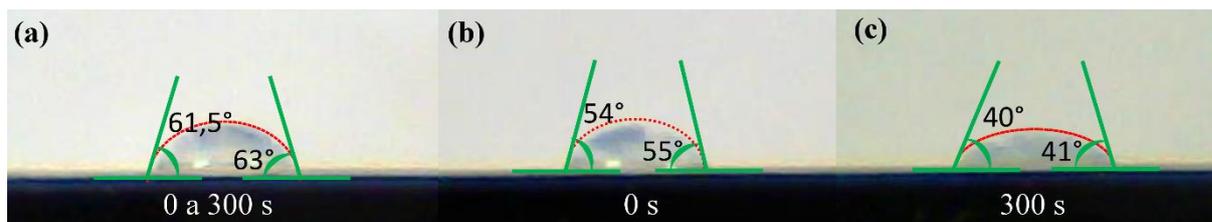


Figura 42 - Morfologias de gotas e ângulos de contato nos ensaios de molhabilidade da tinta Eu-MOF sobre folhas de PET (transparências para retroprojeter) tratada (a) e como adquirida (b) e (c).

O ângulo de contato mais elevado apresentado pela folha de PET tratada indica que o gel hidrofílico foi completamente removido de sua superfície. Estes resultados são corroborados pelos espectros IR adquiridos para os substratos de PET (Fig. 43). Devido aos segredos de indústria, não foi possível fazer as atribuições dos sinais nos espectros de FTIR nem a identificação de seus constituintes.

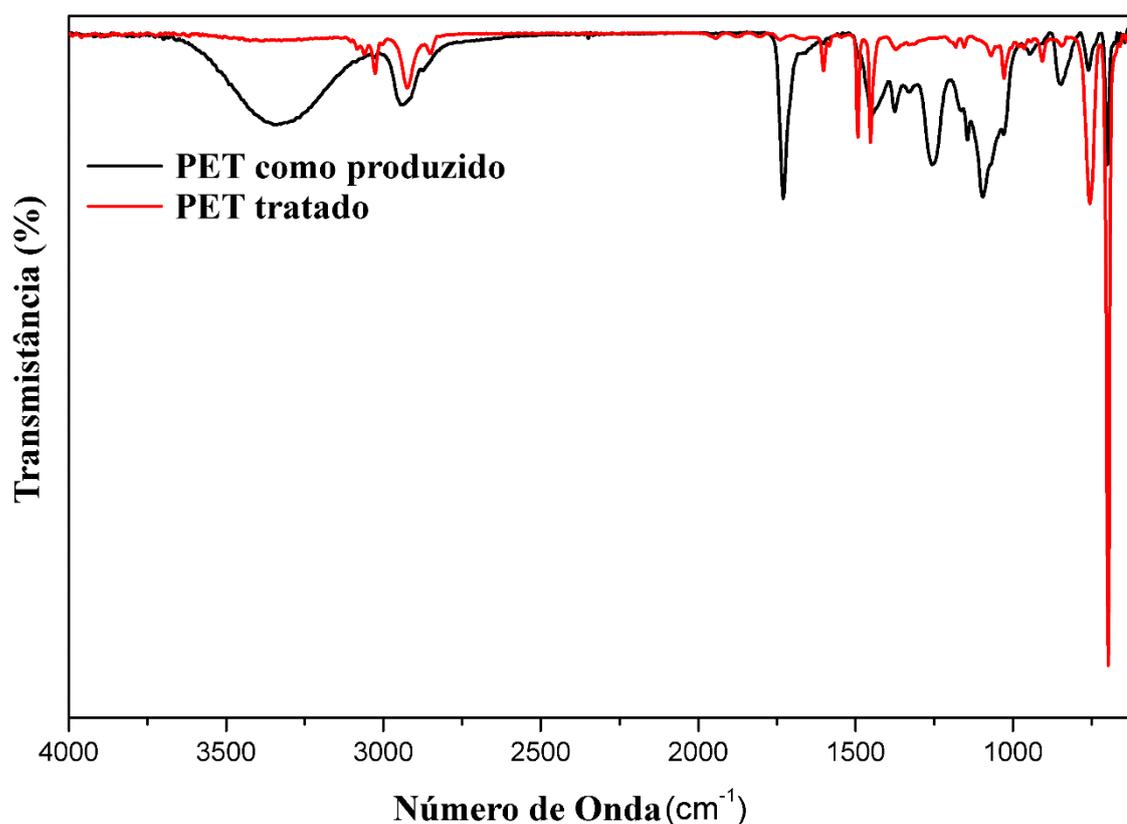


Figura 43 - Espectros de FTIR dos substratos PET como produzido (linha preta) e tratado (linha vermelha).

Padrões de Eu-MOF (R-MOF) e Tb-MOF (G-MOF) foram impressos individualmente sobre folhas de PET para evitar interferências oriundas de superposição de pontos e formação de borrões. Os perfis espectrais de fotoluminescência, intensidades relativas e o número de componentes Stark, das Ln-MOFs (Ln = Eu e Tb) impressas sobre as folhas de PET como adquiridas e tratadas (lavados 3 vezes com solução etanólica 90%) foram comparados com os respectivos perfis espectrais de luminescência dos cristais de Ln-MOFs, utilizados como padrão para sonda do sítios de simetria em torno dos íons Ln³⁺. A Fig. 44 apresenta os espectros de emissão de cristais de Ln-MOFs (linhas vermelha e verde) e de círculos impressos em folha de PET como adquirida (linhas azuis) e tratada (linhas pretas) destas MOFs, adquirido à temperatura ambiente sob excitação em 254 nm; e fotografias do brasão da Universidade Federal de Pernambuco impressos com R- e G-MOF, expostos a luz ultravioleta (254 nm). Os espectros de emissão de todos os materiais exibiram bandas estreitas características das transições dos íons Eu³⁺ (⁵D₀ → ⁷F_J) e Tb³⁺ (⁵D₄ → ⁷F_J) (BINNEMANS, 2009). Os padrões impressos sobre folha de PET tratada e dos cristais de Eu-MOFs (Fig. 44a) apresentaram perfis espectrais idênticos, sugerindo a não ocorrência de alterações estruturais ou defeitos significantes causados pela rápida cristalização, tal como descrito no capítulo 3 para as Eu-MOF-ROH. Em contraste, as emissões dos materiais Ln-MOFs depositados sobre folha de PET como fabricada, exibiram linhas de emissão mais largas, o qual pode ser justificado pela alteração estrutural induzida pelo filme revestido de gel. Os espectros de excitação de R-MOF (Fig B3a) e G-MOF (Fig. B3b), e seus respectivos impressos em PET como produzido e PET tratado exibem uma mudança substancial no perfil de absorção, sobretudo, na região entre 350 e 600 nm, em que são verificadas apenas transições f-f. A não observação de absorções relacionadas a excitação direta nos íons Eu³⁺ e Tb³⁺ para os padrões impressos, sugerem atuação da matriz polimérica do PET como sensibilizador da luminescência destes íons Ln³⁺ (antena secundária).

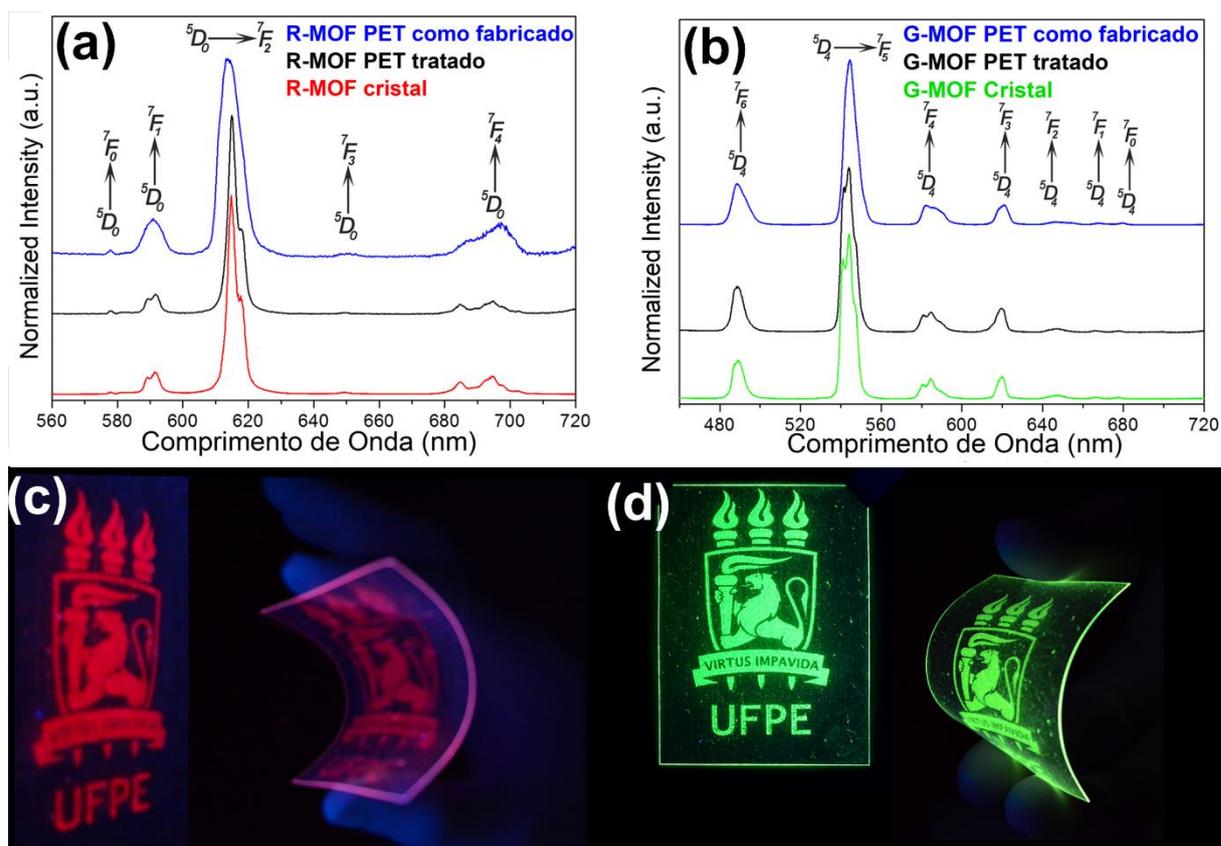


Figura 44 - Espectros de emissão de cristais e materiais baseados em R-MOF (a) e G-MOF (b). As linhas sólidas em vermelho e verde representam os espectros de emissão dos cristais R e G-MOF, enquanto as linhas sólidas em preto e azul indicam os espectros de emissão das tintas R- e G-MOF depositadas sobre as folhas PET transparentes tratadas e como fabricadas. Brasão da Universidade Federal de Pernambuco impressos impressos com as tintas R-MOF e G-MOF sobre folhas de PET como preparadas, expostos a luz UV ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$)

Além dos substratos plásticos, a impressão a jato de tinta de Ln-MOFs foi testada também em papel vegetal. A Fig. 45 apresenta tons nos sistemas de cores CMYK e RGB teóricos e RGB experimentais, espectros de emissão sob excitação em 254 nm, código de barra espectral e imagens de uma xilogravura do quadro os retirantes (Cândido Portinari) e da estrutura molecular da Ln-MOF, utilizando simultaneamente tintas Eu-MOF e Tb-MOF.

O gradiente de cor dos círculos apresentados na Fig. 45b, foi desenhado utilizando variações nas proporções de tintas R- e G-MOFs com os valores de RGB/CMYK a seguir:

1: 138, 239, 174 / 29%, 100%, 29%, 29%;

2: 176, 236, 174 / 65%, 100%, 29%, 29%;

3: 255, 255, 172 / 100%, 100%, 29%, 29%;

4: 255, 231, 172 / 100%, 65%, 29%, 29%;

5: 255, 157, 131 / 100%, 29%, 29%, 29%.

As tintas fotoluminescentes foram sistematicamente depositados pela técnica de meios-ton, que permite produzir um efeito de gradiente de cor por controle preciso do tamanho, distância e superposição dos pontos das "tintas" Ln-MOFs (GORDON; GORDON, 2003). Este efeito de concentração de pontos, pode ser observado através das fotografias adquiridas em um comparador espectral de imagem (VSC, do inglês *video spectral comparator*) sob iluminação com luz branca e luz UV (254 nm), para as R- e G-MOFs impressas em substratos PET como produzido e tratado, e em papel vegetal (Fig. B2).

As cores luminescentes aditivas, obtidas por superposição dos pontos das tintas R- e G-MOF, apresentaram boa reprodutibilidade quando comparadas com as teóricas. As coordenadas de cores (x; y), com base no sistema CIE de 1931, para os círculos (1) - (5) são (0,57; 0,34), (0,47; 0,43), (0,38; 0,50), (0,35; 0,53) e (0,35; 0,51), respectivamente (Fig. B4). Trabalhos recentes têm relatado que a deposição de tintas fotoluminescentes via método de meio-tom não provoca a supressão de cor (ANDRES et al., 2014). Isto pode ser justificado pelos centros emissores serem inseridos em domínios distintos, evitando assim a extinção da luminescência de um dos íon por transferência de energia ($Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, por exemplo) (DA LUZ et al., 2014)(RODRIGUES et al., 2012). Uma comprovação experimental desta dependência foi avaliada através da síntese de cristais do sistema misto $Eu_{25}Tb_{75}$ -MOF, cujos resultados e discussões estão apresentados no Apêndice B. Os espectros de emissão apresentados na Fig.

45b exibem simultaneamente, emissões atribuídas a transições típicas dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , cujas amplitudes apresentam uma dependência com a quantidade de pontos de cada tinta. Curiosamente, as investigações de luminescência também demonstraram que as diferentes quantidades de pontos de tinta R- e G-MOFs nas superfícies do substrato podem proporcionar códigos de barras luminescentes singulares e distinguíveis (Fig. 45c). Neste caso, os códigos de barra foram baseados nas intensidades integradas das bandas de emissão centradas em 489 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$; Tb^{3+}), 545 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$; Tb^{3+}), 591 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; Tb^{3+} e Eu^{3+} respectivamente), 615 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$; Tb^{3+} e Eu^{3+} respectivamente) e 695 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$; Eu^{3+}).

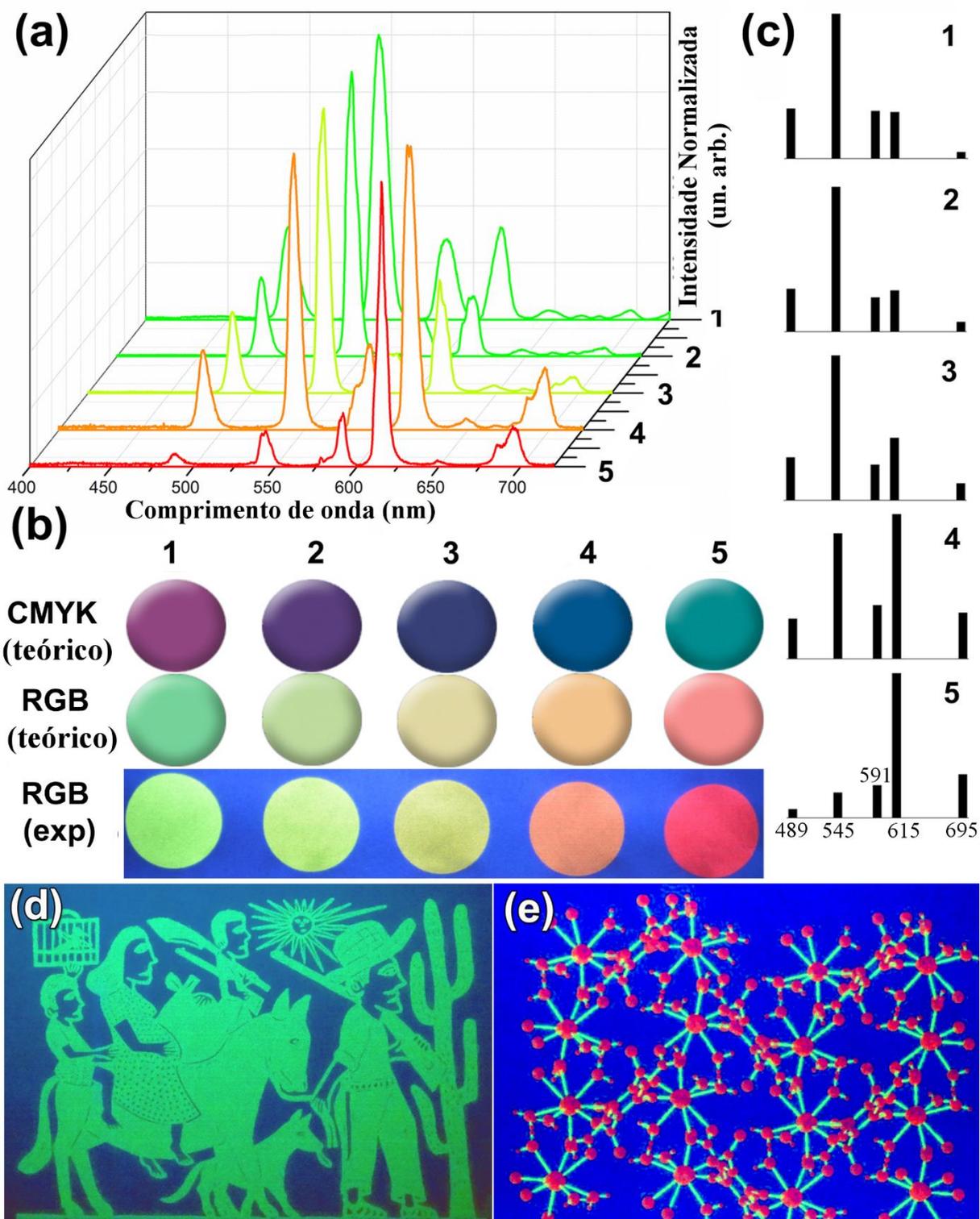


Figura 45 - (a): Espectros de emissão dos gradientes de cor produzidos por R e G-MOF; (b): modelos teóricos/experimentais de cores RGB e CMYK e tons de cor fotoluminescentes ($\lambda_{exc} = 254$ nm) projetados variando as proporções de R e G-MOF; (c) Padrões de código de barras luminescentes obtidos a partir das intensidades integradas das transições dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} ; (d) e (e): Xilogravura de "Os Retirantes" (imagem pública) e estrutura molecular da Ln-MOF impressa em folhas de papel vegetal sob irradiação de luz UV, respectivamente.

A Fig. 45d e 4.9e ilustra padrões Ln-MOFs depositados sobre papel vegetal, demonstrando que a técnica de impressão a jato de tinta com tintas Ln-MOFs permite criar imagens ocultas e complexas, úteis para a prevenção de falsificações. Além disso, um fragmento de Hamlet de William Shakespeare foi sobreimpresso na mesma área das “tintas” com uma impressora laser monocromática convencional (HP LaserJet 1022), amassada e desamassada, Fig. 46, com a finalidade de investigar a estabilidade térmica e a aderência dos padrões de Ln-MOFs. As regiões impressas com MOF exibiram a mesma uniformidade de luminescência apresentada antes dos processos de sobreimpressão abrasiva e de amassadura.

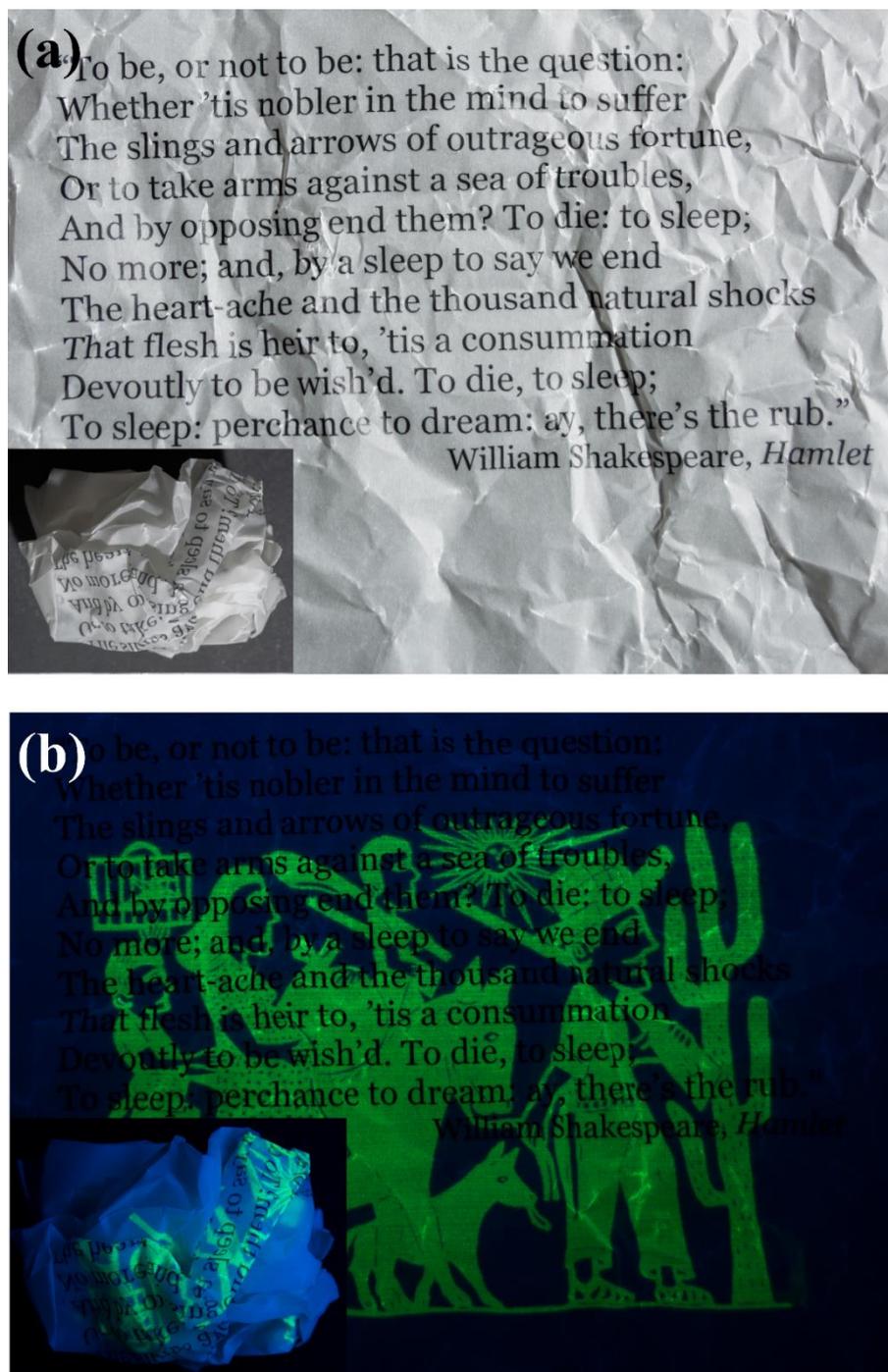


Figura 46 - Fragmento de texto da peça Hamlet de William Shakespeare sobreimpresso na mesma área de impressão da G-MOF, com uma impressora laser monocromática convencional. A folha foi amassada (insert nas imagens) e desamassada. (a) sob luz ambiente e (b) exposto a luz UV (254 nm)

Nas Fig. 47 e 48 estão disponíveis uma sequência de imagens adquiridas durante testes de adesão à superfície e resistência à abrasão, respectivamente.

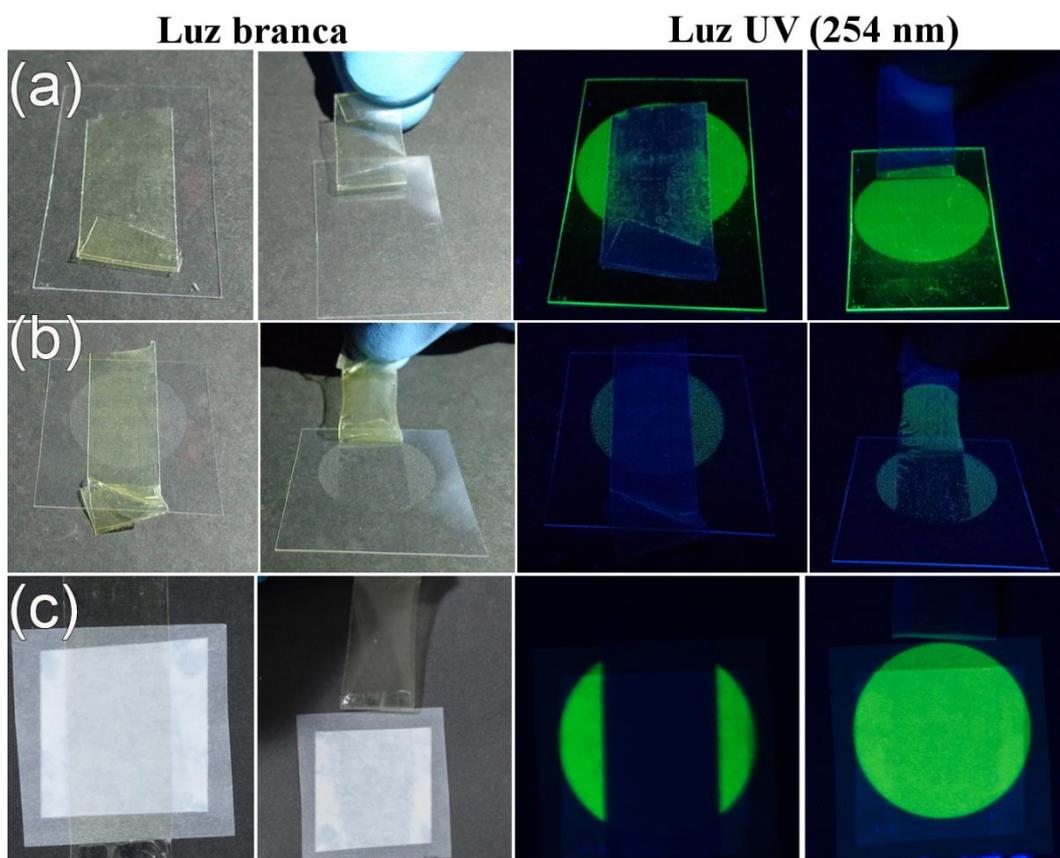


Figura 47 - Sequência de imagens dos testes de adesão com fita para os substratos de PET e papel vegetal impressos com Tb-MOF, sob luz branca (imagens a esquerda) e UV (254 nm). (a) folha de PET como adquirida; (b) Folha de PET tratada; (c) folha de papel vegetal.

A partir das sequências de imagens apresentadas nas Fig. 47 e 48, fica evidente que a tinta Ln-MOF permanece aderida às superfícies das folhas de PET como adquirida e de papel vegetal, mesmo após o esforço mecânico causado pela descascamento da fita e fricção da borracha, enquanto que eles foram facilmente removidos da folha de PET tratada. É importante frisar que a folha de PET como preparada, apresentou um pouco de descamação no teste de abrasão. Estes resultados implicam que a superfície hidrofílica da folha de PET como adquirida e do papel vegetal desempenha um papel importante na adesão dos cristais Ln-MOF.

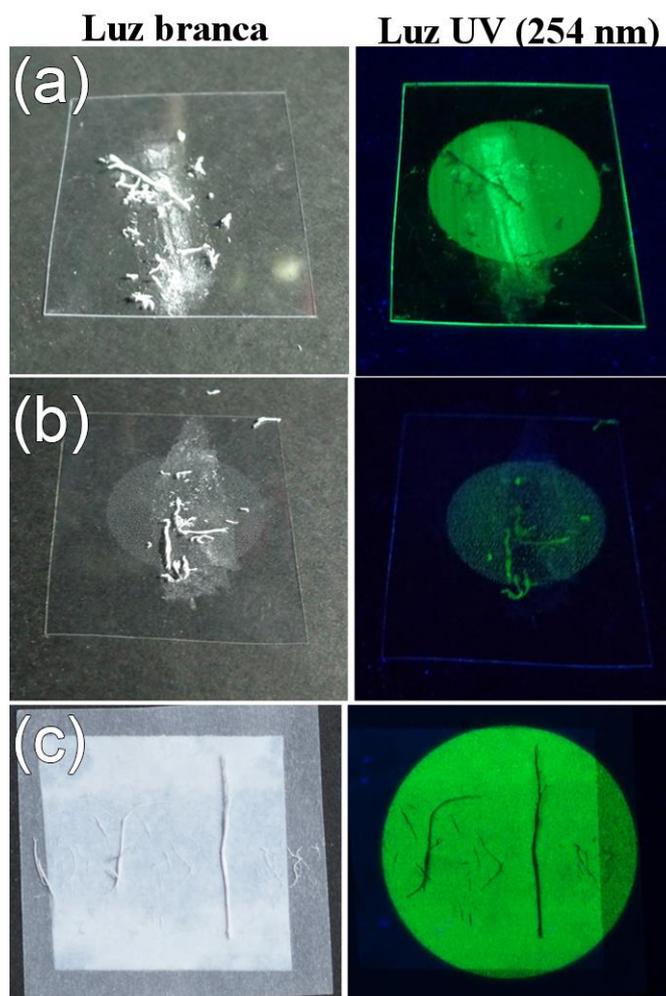


Figura 48 - Sequência de imagens dos testes de abrasão realizadas com borracha para substratos impressos com G-MOF sob luz branca e UV (254 nm). (a): folha de PET como adquirida; (b) Folha de PET tratada; (c): papel vegetal.

A Fig. 49 mostra imagens da G-MOF depositada sobre papel vegetal antes e após aquecimento por 30 minutos em diferentes temperaturas, sob luz branca (a) e luz UV (b), e seus respectivos espectros de emissão, $\lambda_{\text{Ex}} = 254 \text{ nm}$ (c). Os resultados visuais do tratamento térmico apresentados na Fig. 49a mostraram que mesmo após 30 minutos sob temperaturas elevadas (200 °C), a tinta G-MOF impressa apresentou uma boa estabilidade, o qual é consistente com as curvas de TGA apresentadas no capítulo 3. A manutenção dos perfis espectrais de emissão sugere que não houve alteração da simetria do poliedro de coordenação do íon Tb^{3+} . Entre tanto, o aparecimento de uma mancha circular correspondente a região de impressão é um indicativo de uma possível degradação do papel.

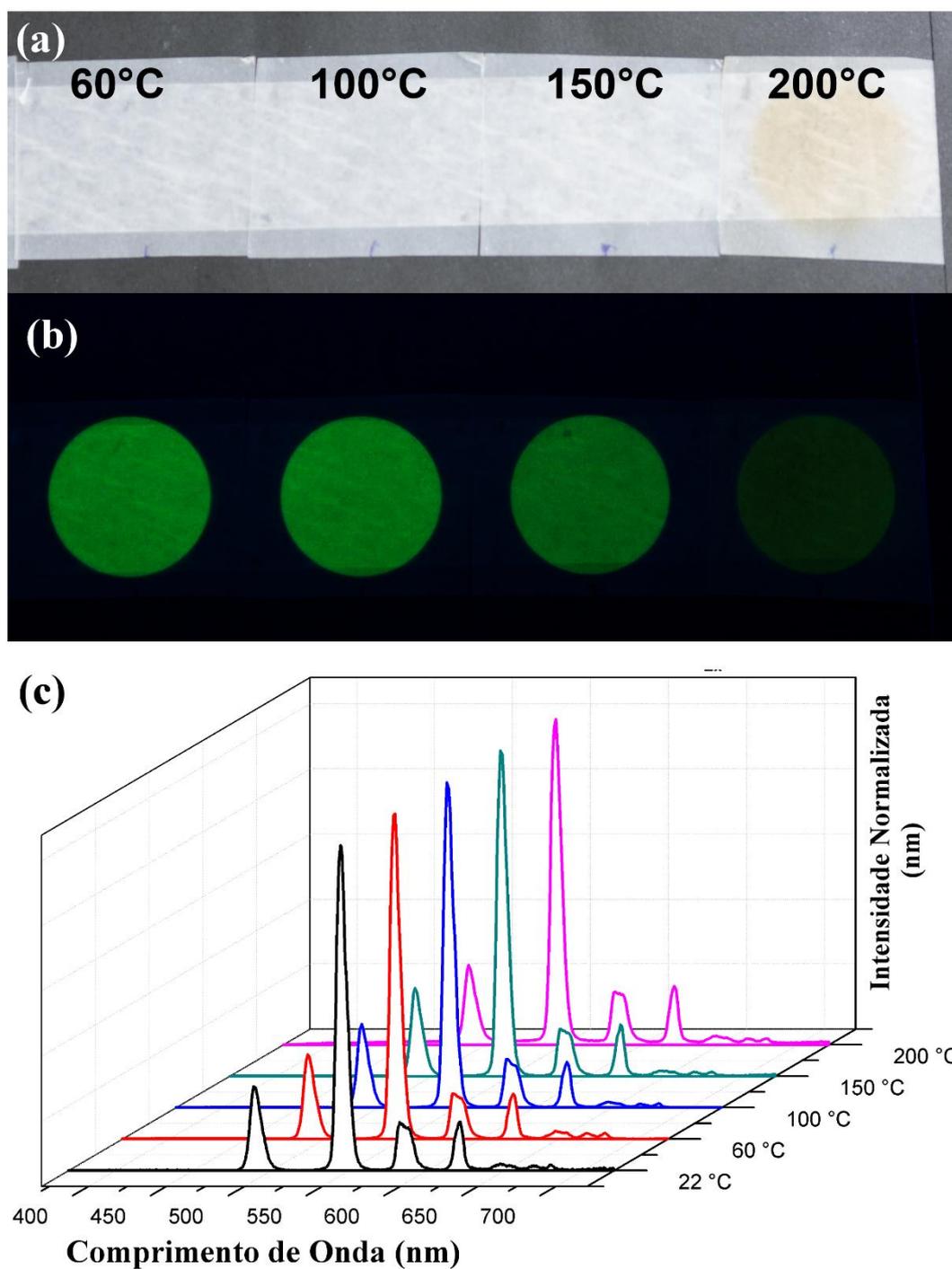


Figura 49 - Círculos impressos com G-MOF em substratos de papel vegetal sob luz branca (a) e luz UV (b) após tratamento térmico por 30 minutos a 60, 100, 150 e 200 °C e seus respectivos espectros de emissão, $\lambda_{\text{Ex}} = 254 \text{ nm}$ (c).

Estes resultados indicam que as tintas Ln-MOFs são promissoras para codificação de documentos e produção de itens com elevado grau de segurança contra falsificação, uma vez que exibam boa estabilidade e adesão sobre a superfícies do substrato hidrofílico mesmo após exposição a stress causado por flexão, descamação, abrasão, altas temperaturas da unidade fusora de impressoras a laser (~ 200 °C) (HE et al., 2010) e tratamentos térmicos por longos períodos. Além disso, a fotoestabilidade de impressos de R-MOF em papel vegetal foi avaliada através de espectroscopia de luminescência, após exposição a luz UVC (254 nm) em doses variando de 0,5 a 5 J (Fig. 50). A manutenção dos perfis espectrais e intensidades (média de quatro espectros) reflete a alta estabilidade dos impressos frente a exposição neste comprimento de onda, sugerindo a não alteração estrutural.

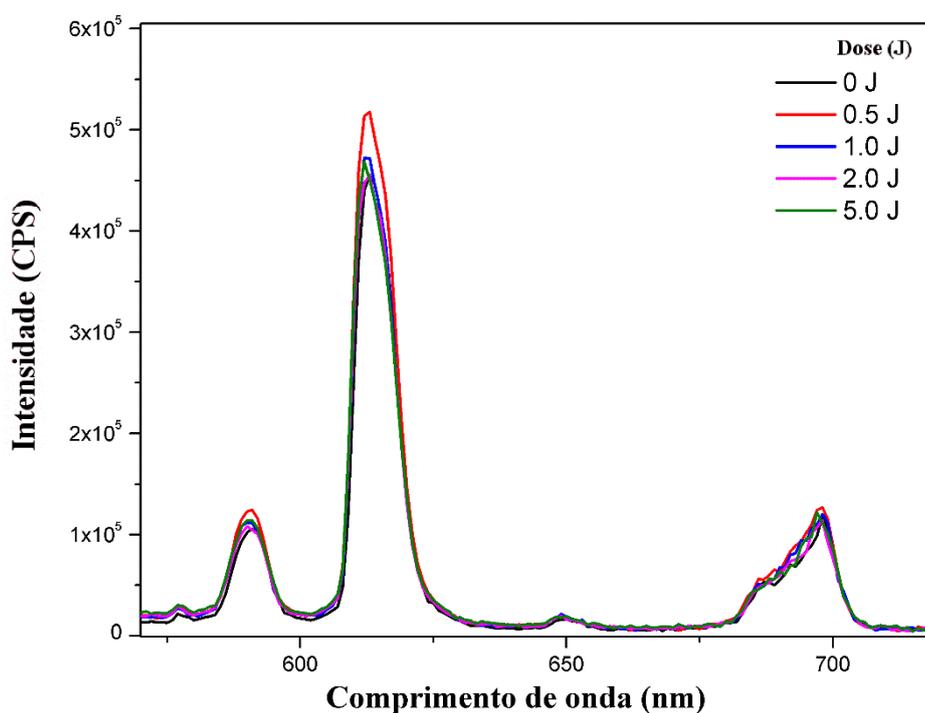


Figura 50 - Espectros de emissão de círculos impressão de R-MOF sobre papel vegetal ($\lambda_{\text{Ex}} = 254$ nm), após exposição à radiação UVC em doses variando de 0,5 à 5 J.

As cores fotoluminescentes associadas a impressões digitais com padrões espectrais singulares tornam também as tintas Ln-MOFs altamente atraentes para a exploração como

elementos de segurança em tecnologias anti-falsificação. Como apresentado no Capítulo 3, a BIR-MOF exibe fotoluminescência nas regiões do azul e infravermelho próximo. As bandas de emissão no NIR não podem ser detectadas a olho nu, portanto, esses sinais podem ser utilizados como prova de autenticidade, uma vez que são identificados apenas espectroscopicamente. Estes resultados tornam a BIR-MOF candidata em potencial ao desenvolvimento de tintas fotoluminescentes com emissão dual, no azul e infravermelho próximo.

Para avaliar a reprodução de imagens coloridas sob luz UV e “invisíveis” sob luz branca, os materiais R-, G- e BIR-MOF foram colocadas nos compartimentos ciano, magenta e amarelo de um cartucho colorido, respectivamente. Na Fig. 51 são apresentados os espectros de emissão e tons coloridos fotoluminescentes teórico/experimental obtidos sob excitação em 254 nm, para tintas sobrepostas R-, G- e BIR-MOF. Os espectros de emissão, Fig. 51a, exibem bandas largas centradas em torno de 430 nm da emissão do ligante da BIR-MOF. A banda estreita entre 480 e 720 nm são atribuída às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente. Na Fig. 51b são exibidas as linhas de emissão dos cátions Nd^{3+} nas região do infra-vermelho. A superfície do papel coberta com R-, G- e NIR-MOF apresentam uma fraca reprodutibilidade da cor, que pode ser justificada pela baixa intensidade de emissão azul do NIR-MOF e distribuições irregulares dos microcristais sobre a superfície dos substratos.

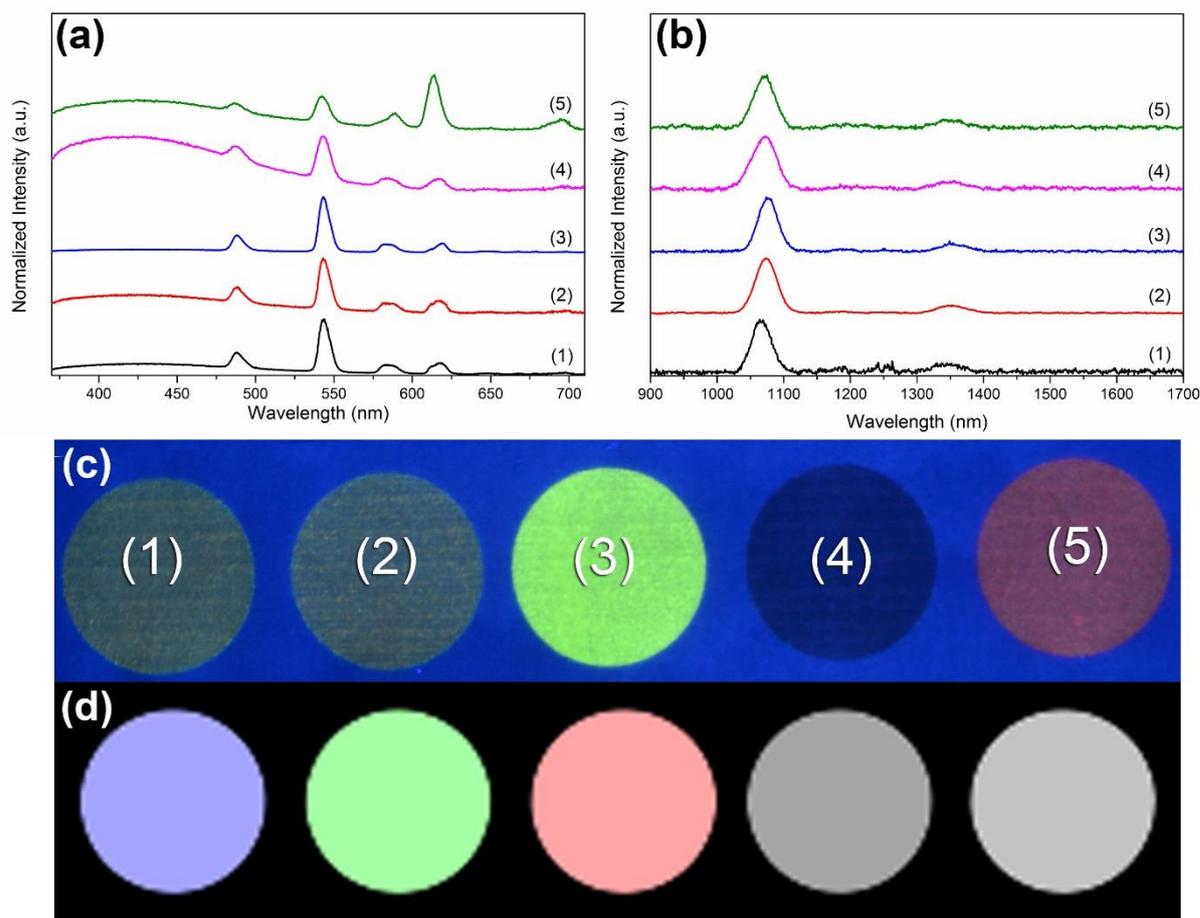


Figura 51 - Espectros de emissão em regiões do visível (a) e infravermelho próximo (b), produzidas por superposição das tintas fotoluminescentes R, G e BIR-MOF. (c) RGB ($\lambda_{exc} = 254$ nm) e (d) modelos de cores CMYK projetados em proporção das três tintas luminiscentes. Notação: (1) - (5) são números utilizados para correlação direta os espectros de emissão e as cores produzidas

As imagens de MEV de padrões impressos com tintas R-MOF em um único ciclo de impressão são mostradas na Fig. 52. As micrografias, obtidas para substratos de PET e papel vegetal, mostram que cristais das Ln-MOFs se distribuem aleatoriamente sobre as superfícies, recobrando-as parcialmente em uma ampla distribuição de tamanho (aproximadamente 0,4 - 8 μm). As imagens mostram que, quando R-MOFs são impressas na superfície de PET como produzido, os cristais da MOF são incorporados no gel e os grãos estão mais separados um do outro. O fato dos cristais estarem embebidos na matriz viscosa do gel impediram a visualização de sua morfologia e dimensões. A baixa difusão entre os precursores das Ln-MOFs na matriz gelatinosa da folha de PET como adquirida pode justificar as linhas de emissão mais largas apresentadas nas Fig. 44a e 44b. Por outro lado, os cristais R-MOFs quando impresso na

superfície de PET tratado são homogêneos, sendo possível observar a coalescência entre cristais adjacentes com potencial para a formação de um filme. A natureza hidrofílica do papel vegetal e maior interação com a tinta R-MOF (solução aquosa dos precursores da Eu-MOF), leva a polinucleação na superfície de suas fibras e formação de ilhas microcristalinas polinucleadas e isoladas.

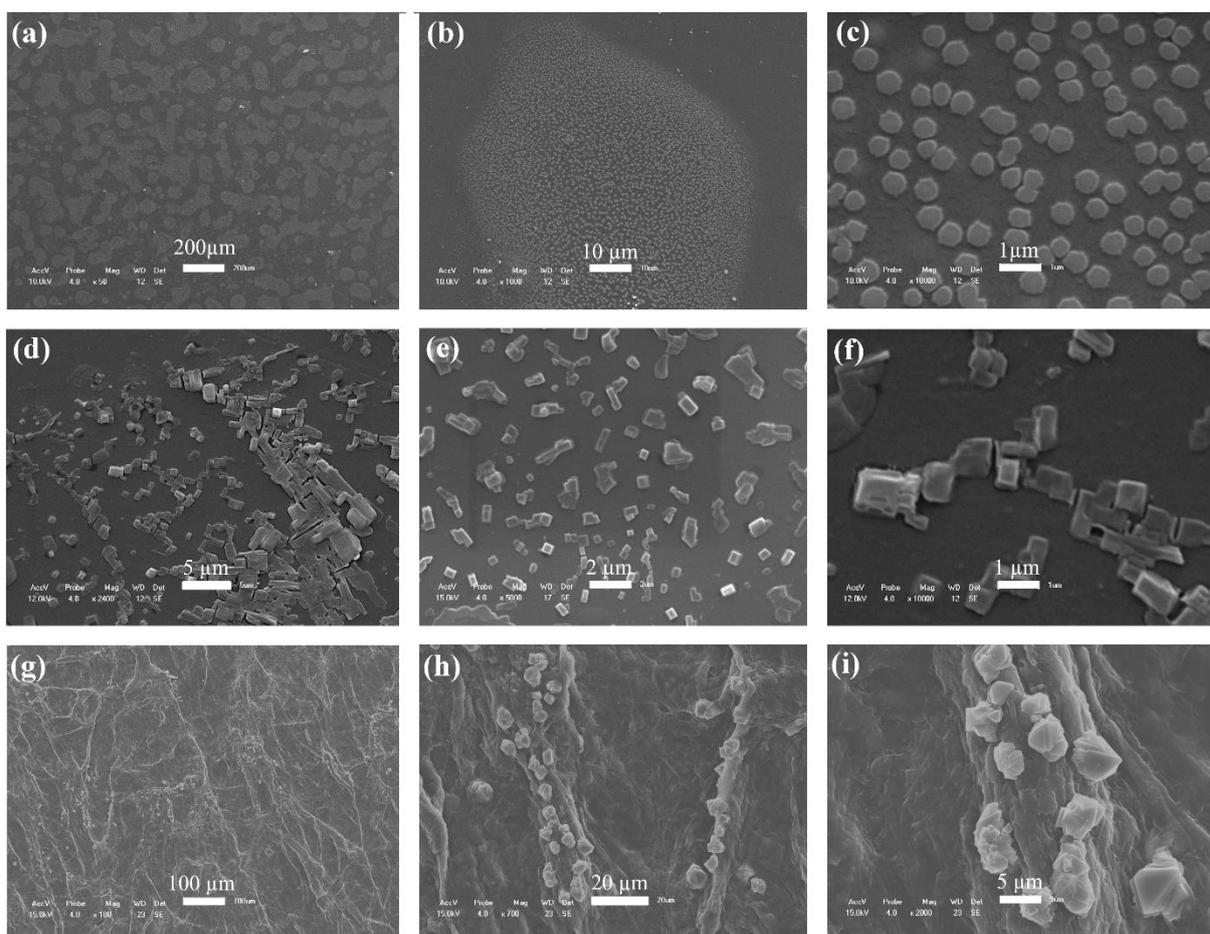


Figura 52 - Imagens de MEV da R-MOF impressas em folhas de PET como preparada (a-c) e tratada (d-f), e em papel vegetal (g-i). μ

Por fim, consideramos pontos a serem melhorados na processabilidade e robustez do método: i) o fato das soluções dos precursores das Ln-MOFs não estarem estabilizadas reduz o tempo de processamento/vida útil da “tinta de impressão” além dos vapores de etanol, liberados no processo de impressão, induzirem a rápida cristalização de Ln-MOFs na cabeça de impressão

e levar ao entupimento dos bicos e (ii) apesar da intensidade de luminescência ser perceptível a olho nu, a formação de filme pode aumentar as possibilidades de aplicação dos padrões impressos.

4.4 Conclusões

Em suma, apresentamos e demonstramos uma estratégia fácil, de baixo custo e eficiente, em termos de tempo, para a deposição de Ln-MOFs fotoluminescentes em substratos flexíveis (papel vegetal e folhas de plástico) utilizando impressora convencional a jato de tinta disponível comercialmente. Embora o processo de impressão neste tipo de impressora não permita a deposição do agente de precipitação sobre a solução dos precursores de Ln-MOFs, seguindo o protocolo descrito no Capítulo 3, seus vapores foram suficientes para a formação de cristais de Ln-MOF sobre a superfície dos substratos utilizados. A pequena quantidade de material depositada em um único ciclo de impressão inviabilizou a caracterização dos cristais de Ln-MOF por técnicas convencionais (raios X de pó e FTIR), contudo, a alta intensidade de luminescência pôde ser observada a olho nu quando irradiado com luz UV (254 nm). Desse modo, a espectroscopia de luminescência mostrou-se como ferramenta fundamental para o acompanhamento e otimização do processo de impressão de padrões de Ln-MOFs. Os padrões impressos mostram alto potencial para a criptografia de informações e geração de código de barras luminescentes. As altas estabilidades térmica e fotoestabilidade, além da excelente integração das tintas de Ln-MOFs com o papel vegetal, traduzidos pelas excelentes propriedades mecânicas, viabilizam a aplicabilidade industrial dos mesmos. O controle espacial sobre o posicionamento de MOFs e polímeros de coordenação ainda é uma tarefa desafiadora e este trabalho traz avanços significativos para o desenvolvimento desta nova tecnologia. Além disso, este trabalho também abre possibilidades para desenvolvimento de plataformas miniaturizadas multifuncionais baseadas em materiais Ln-MOF e aplicações tecnológicas, tais como dispositivos ópticos (por exemplo, sistema analítico total), prova de autenticidade para documentos oficiais (aplicações forenses), detecção e catalisadores.

4.5 Perspectivas

- Estabilizar as tintas de impressão para melhor sua processabilidade e evitar problemas como entupimento dos bicos de impressão;
- Desenvolver sistemas híbridos impressos com maior capacidade de criptografia e armazenamento de informações através da incorporação de nanomateriais com luminescência persistente à tinta de impressão, para aumentar a capacidade de codificação de informações dos impressos luminescentes.

5 BIO-HÍBRIDOS LUMINESCENTES FUNGO/LN-MOF

5.1 Introdução e Objetivos

A crescente demanda por aplicações práticas para nanomateriais de alta qualidade, com estruturas ajustáveis e propriedades únicas, vem levando a conquistas significativas no desenvolvimento de novos materiais funcionais com estruturas hierárquicas ordenadas (WANG et al., 2013)(MAO et al., 2011)(DU et al., 2011)(WARD; RAITHY, 2013)(LIANG et al., 2013). O domínio da tecnologia de integração de objetos em micro/nanoescala a sistemas biológicos vem permitindo a criação de macroestruturas funcionais sofisticadas de maneira previsível (MUNCH et al., 2008)(QIU et al., 2012). Nesse sentido, microorganismos como vírus, bactérias e fungos, são atrativos para a auto-organização de materiais em nanoescala devido a suas formas estruturais únicas, vivas e de reprodução rápida com baixo custo (RADLOFF et al., 2005)(NANDGAONKAR et al., 2014)(ZHU et al., 2015).

A bioluminescência é uma característica fascinante apresentada por alguns organismos, emitindo luz visível em decorrência de reações bioquímicas (HASTINGS, 1996). Geralmente, os sistemas biológicos produzem luz através da oxidação de substratos emissores de luz, conhecidos como luciferinas, em conjunto com enzimas, conhecidas como luciferases (PALEY; PRESCHER, 2014). Recentemente, Purto e colaboradores elucidaram o mecanismo químico de bioluminescência em espécies de fungos através da identificação da luciferina, 3-hidroxi-aispidina (PURTOV et al., 2015). Além disso, foi proposto que a bioluminescência de algumas espécies de fungos desempenha um papel importante em suas funções biológicas. Por exemplo, Oliveira e colaboradores descobriram que a emissão de luz por cogumelos *Neonothopanus gardneri* obedece a um ritmo circadiano⁸ compensado pela temperatura (OLIVEIRA et al., 2015). Uma vez que o fungo maximiza a emissão de luz à noite, pode atrair

⁸ Ritmo circadiano ou ciclo circadiano designa o período de aproximadamente 24 horas sobre o qual se baseia o ciclo biológico de quase todos os seres vivos, sendo influenciado principalmente pela variação de luz, temperatura, marés e ventos entre o dia e a noite.

uma grande diversidade de insetos e, conseqüentemente, melhorar sua propagação através da dispersão de esporos. No entanto, é relativamente raro encontrar espécies de fungos bioluminescentes. Segundo a estimativa de Hawksworth, entre as 1,5 milhões de espécies de fungos na Terra, existem apenas 71 espécies (menos de 0,005%) são descritas como luminescentes (OLIVEIRA et al., 2013)(HAWKSWORTH, 2001).

A conversão de microrganismos não luminescentes em emissores de luz pode proporcionar-lhes funções adicionais além de seus propósitos originais, portanto, atuando como um enorme potencial biotecnológico que pode ser aplicado em áreas como foto e biocatálise, e detecção. Além disso, a luminescência em microrganismos permite a observação da morfologia e estrutura fúngica através da obtenção de imagens *in vivo*, auxiliando na elucidação da fisiologia das hifas. Uma estratégia promissora para produzir microrganismos luminescentes reside na integração destes com materiais fotoluminescentes, como polímeros conjugados fluorescentes ou pontos quânticos de semicondutores. O grupo de Wang, por exemplo, desenvolveu polímeros condutores luminescentes que são automontados sobre fungos filamentosos através de interações eletrostáticas/hidrofóbicas (Fig. 53) (LIU et al., 2008). Os autores descobriram que cadeias de politiofeno, solúveis em água, podem ser acumuladas na superfície fúngica, produzindo células luminescentes.

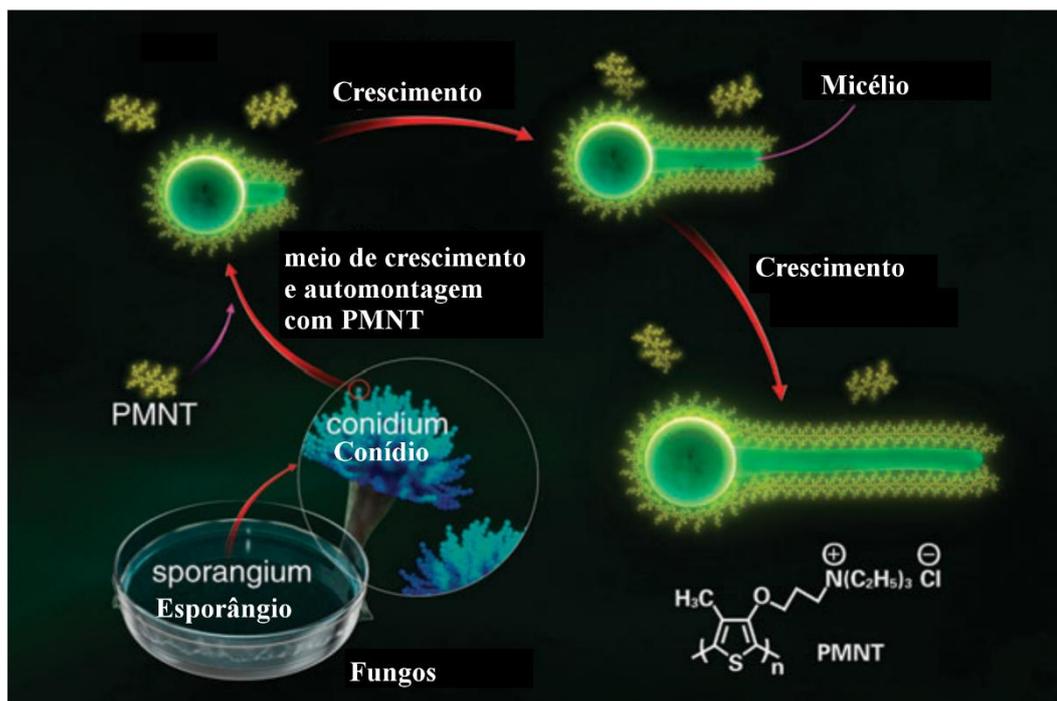


Figura 53 - (a) Ilustração esquemática do uso de micélios vivos de fungos como modelos para a montagem do polímero conjugado PMNT em tubos com comprimento ajustado (LIU et al., 2008).

Alternativamente, Rispaill e colaboradores observaram que pontos quânticos hidrófilos CdSe/ZnS funcionalizados com ácido 3-mercaptopropanoico são internalizados pelo fungo *Fusarium oxysporium*, cuja luminescência pode ser utilizada na detecção rápida e sensível desse fitopatógeno (Fig. 54) (RISPAIL et al., 2014).

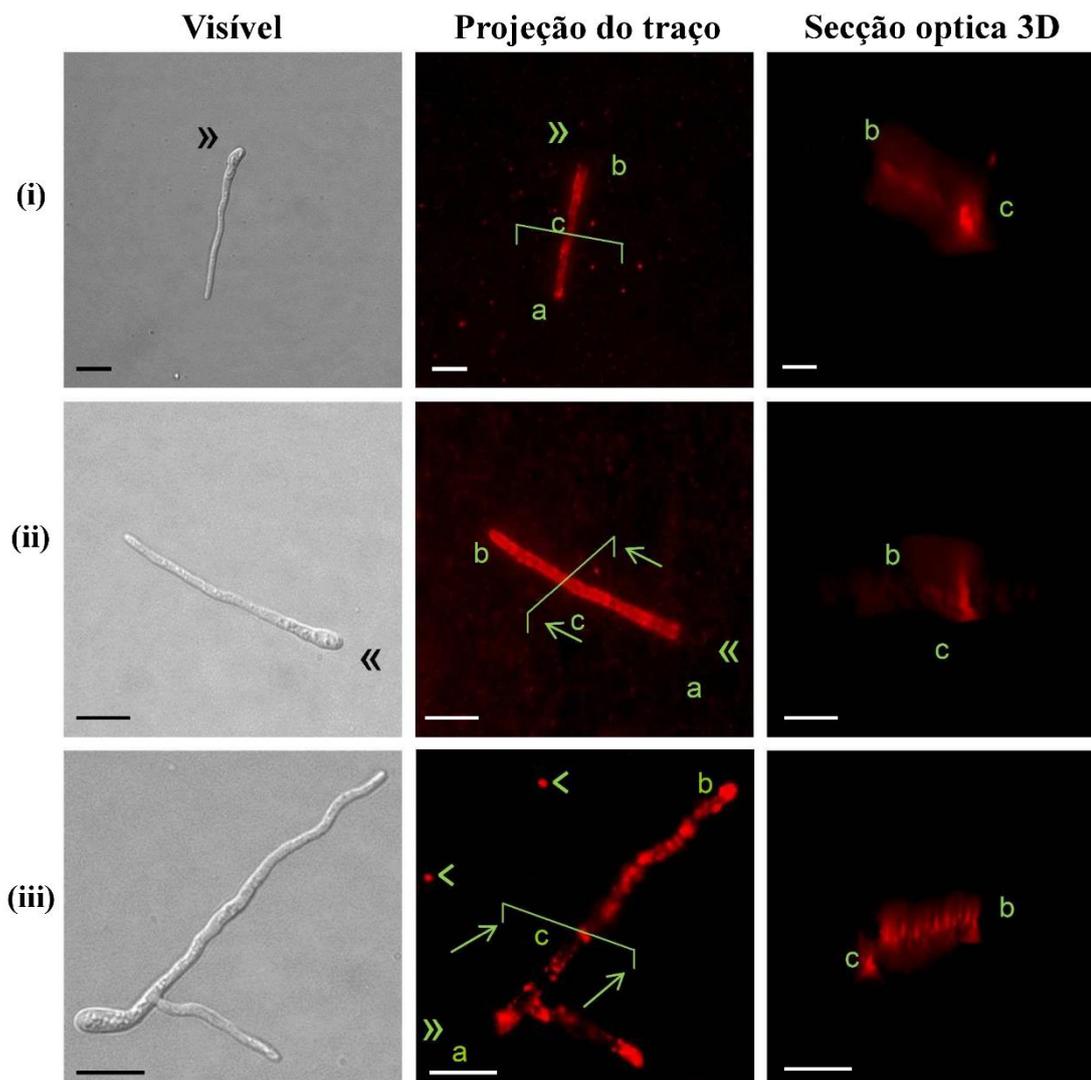


Figura 54 - Dinâmica de MPA-QDs (quantum dots de CdSe@ZnS revestidos com ácido 3-mercaptopropiônico) em uma suspensão de *Fusarium oxysporum* em crescimento. As imagens representam micrografias visíveis e confocais de imagens de visão geral (projeções de pilha stack projections) e a seção óptica transversal obtida a partir da imagem a esquerda. As letras minúsculas indicam a orientação das imagens para facilitar a compreensão. O obstáculo verde nas imagens de visão geral marca o plano da seção apresentados nas imagens 3D. *Fusarium oxysporum* foi incubado com MPA-QDs para (i) 10 min, (ii) 3h e (iii) 16 h. As barras indicam 10 μm (RISPAIL et al., 2014).

Recentemente, Khu e colaboradores propuseram um método geral de crescimento microbiano, numa abordagem verde e escalonável, para a construção de sistemas híbridos macroscópicos (macroesferas de hifas fúngicas) com excelente resistência mecânica integrando, *in situ*, vários tipos de nanopartículas (Fig. 55). Esses compósitos esféricos multifuncionais à base de hifas fúngicas exibem potenciais aplicações amplos em atuação magnética, terapia fototérmica e adsorção de contaminantes, etc. (Fig. 55) (ZHU et al., 2016).

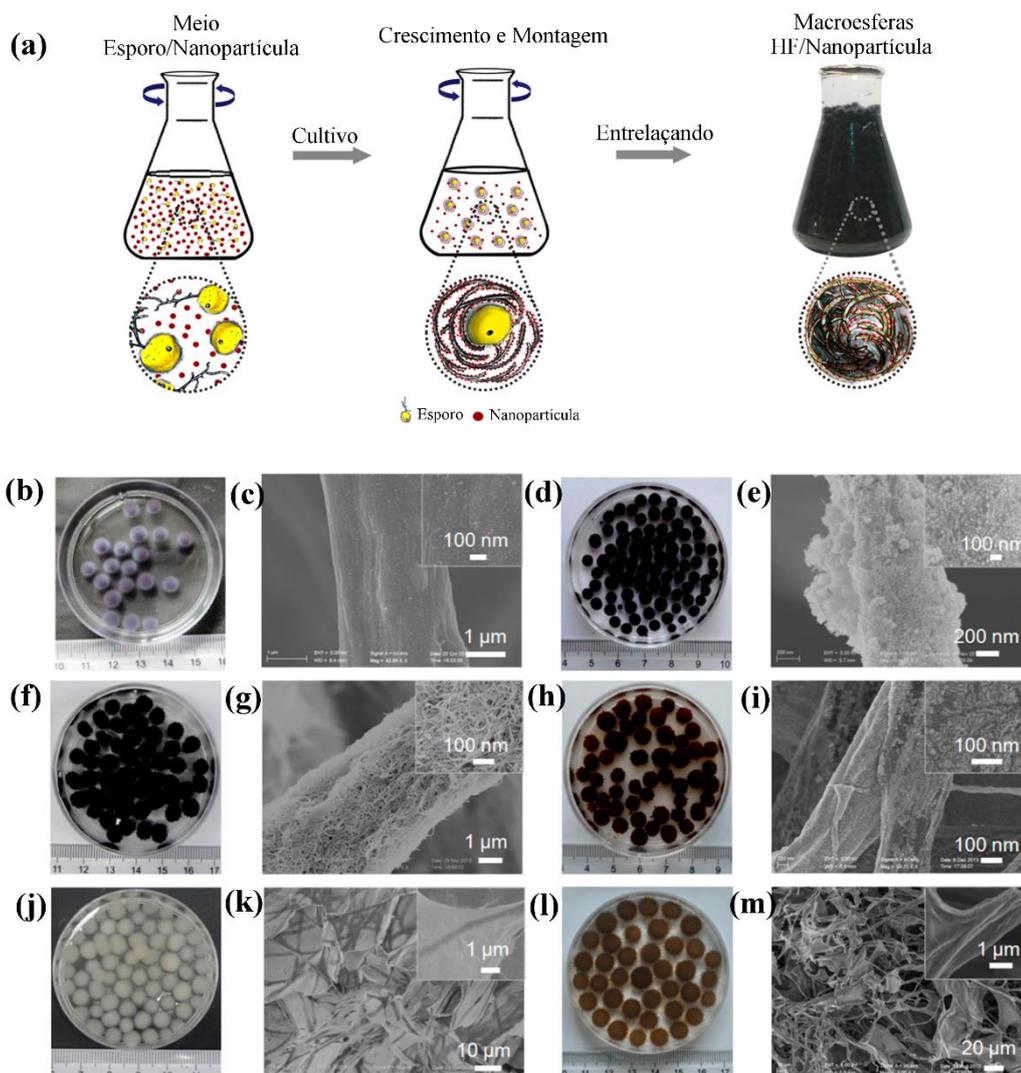


Figura 55 - (a) Ilustração esquemática do método de crescimento fúngico para a auto-montagem de compostos baseados em esferas. (b-m) Fotografias e imagens de MEV de vários compostos baseadas em esferas e hifas fúngicas (FH) após 72 h de cultivo. (b, c) FH/Au NP, (d, e) FH/Fe₃O₄ NP, (f, g) FH/CNT, (h, i) FH/Au NR, (j, k) FH/MTM e (l, m) Esferas FH/GO. Os insets são as imagens de MEV com maior magnificação, correspondentes a compostos baseadas esferas e FH. NP = nanopartícula; NR = nanobastão; CNT = nanotubo de carbono; MTM = montmorilonita; GO = óxido de grafeno.

Fungos filamentosos, além de sua importância comercial na produção de ácidos orgânicos, proteínas, enzimas e metabólitos secundários, como a penicilina, que já salvaram a vida a vida de milhões de pessoas desde a sua descoberta, existe um potencial significativo na identificação e produção de novos compostos, e o *re-design* e redirecionamento por meio da biologia sintética. Além disso, o expressivo aumento da resistência antimicrobiana de bactérias

a antibióticos vem aumentando a demanda por pesquisa inovadores para o desenvolvimento de novas ferramentas e agentes antimicrobianos (MEYER et al., 2016).

Entre os materiais funcionais, estruturas metal-orgânicas como as MOFs (metal-organic framework) emergiram rapidamente como uma classe promissora de materiais porosos (LI; HUO, 2015)(SANCHEZ et al., 2011)(JIANG; YAGHI, 2015). Comparados com outros materiais porosos, tais como zeólitas, carvão ativado ou sílica mesoporosa, as MOFs exibem melhor flexibilidade química devido aos diversos grupos funcionais presente em suas estruturas, inerente a sua composição (ZHU; XU, 2014)(FALCARO et al., 2014)(CHAEMCHUEN et al., 2013)(DECOSTE; PETERSON, 2014). Essas características tornam as MOFs um dos materiais mais promissores para potenciais aplicações, além das áreas tradicionais para materiais porosos como armazenamento molecular, separação e catálise (JIANG; YAGHI, 2015)(ZHU; XU, 2014)(LI; SCULLEY; ZHOU, 2012)(LIU et al., 2014)(SILVA et al., 2015)(WANG et al., 2016a). MOFs baseadas em íons lantanídeos vêm sendo utilizadas com sucesso como plataforma para a produção de materiais emissores de luz branca (DA LUZ et al., 2014), termômetros moleculares(CUI et al., 2015)(ROCHA; BRITES; CARLOS, 2016), marcadores luminescentes(GIMÉNEZ-MARQUÉS et al., 2016), etc. Desse modo, a integração de MOFs a estruturas fúngicas, como *scaffolds*, podem conduzir a sistemas híbridos com morfologias complexas e com características que reúnem as propriedades dos materiais isolados e novas propriedades decorrentes de possíveis relações sinérgicas.

O revestimento de sistemas biológicos como vírus, bactérias e células eucarióticas com materiais porosos, como as MOFs, além de fornecer uma barreira física contra ataques de outros microorganismos, podem atuar como filtro, restringindo o acesso de moléculas ao sistemas vivo, ou seja, fornecendo citoproteção e mantendo a viabilidade celular do organismo (CHU et al., 2018). Até o momento, há apenas um relato da integração de MOF e um microorganismo fúngico vivo. Nesse trabalho pioneiro, desenvolvido por Liang, Doonan, Falcaro e

colaboradores, os autores fazem uso de abordagem *in situ*, cultivando levedura de pão (*Sacharomyces cerevisiae*) e a bactéria *Micrococcus* soluções aquosas de 2-metilimidazol, seguido da adição de solução de acetato de zinco, por 10 minutos, para revestir a parede celular com uma camada da MOF *zeolitic imidazolate framework-8* (ZIF-8) (LIANG et al., 2016). As imagens de MEV (Fig. 56a-b) revelaram que as células individuais foram revestidas homogeneamente, isto é, não foram observadas células sem revestimentos ou parcialmente revestidas em agregados celulares. Os mapas elementares indicam uma distribuição homogênea de Zn, O e C na superfície da célula e imagens de microscopia confocal de varredura a laser, corroborando a formação de um revestimento contínuo com ZIF-8 nas células de levedura individuais (Fig. 56c-h). Além disso, medidas de MEV realizadas em seções transversais de uma célula de levedura revestida com ZIF-8 trituradas revelaram uma espessura de casca ZIF-8 média de ~100 nm. Os autores ainda verificaram que o revestimento com MOF controlou o tráfego molecular para o citoplasma celular e impediu a divisão celular, induzindo um estado de hibernação artificial. No entanto, após a remoção da camada de ZIF-8, as células recuperaram imediatamente a funcionalidade completa. As implicações dessa associação podem ser muito relevantes para várias áreas da química, física e biologia.

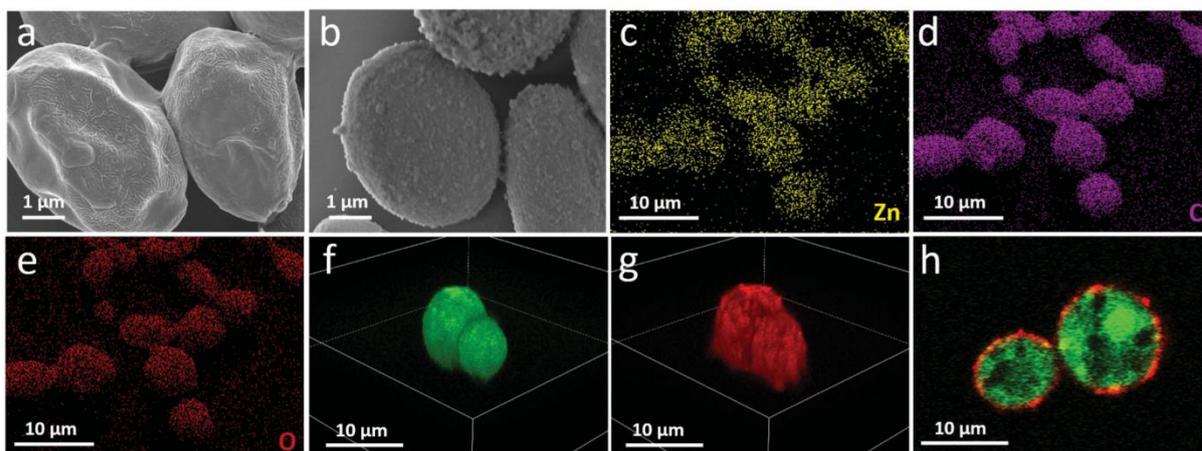


Figura 56 - Imagens de MEV de a) levedura nativa e b) levedura revestida com ZIF-8. c-e) mapas EDS para Zn, C e O de leveduras revestidas com ZIF-8. f, g) reconstrução celular 3D de imagens de microscopia confocal de varredura a laser de células de levedura revestidas com ZIF-8 e h) seção transversal celular. As células de levedura vivas foram rotuladas com diacetato de fluoresceína (verde) e os revestimentos ZIF-8 foram rotulados pela infiltração do corante fluorescente Alexa Fluor 647 (vermelho).

Os fungos filamentosos são microrganismos morfologicamente complexos, nos quais a estrutura primária do crescimento consiste de um filamento tubular conhecido como hifa. Diferentemente de organismos unicelulares, como bactérias e leveduras, os fungos filamentosos se desenvolvem através do alongamento da hifa na ponta, para explorar diferentes regiões na busca de nutrientes. Atualmente, o único método para a montagem de materiais artificiais em fungos filamentosos consiste no cultivo de fragmentos de micélios ou esporos fúngicos na presença de nanomateriais particulados. Ou seja, a presença de nanomateriais pré-formados dispersos em uma solução é uma condição necessária para formar um exoesqueleto sobre as células tubulares.

Em vista disso, este capítulo visa desenvolver bio-híbridos luminescentes auto-organizados, baseados em Ln-MOF e fungos filamentosos, como prova de conceito para viabilizar estruturas híbridas com potenciais ações catalítica em síntese total e o desenvolvimento de abordagens/estratégias no tratamento de patologias causadas por fungos fitopatogênicos resistentes. Para tanto, pretendeu-se:

- Sintetizar microcristais de Ln-MOFs, utilizando a abordagem descrita no capítulo 3;

- Reduzir o tamanho de microcristais de Ln-MOFs (Ln = Eu e Tb) até escala nanométrica, numa abordagem *top down* via exposição ao ultrassom;
- Cultivar as espécies fúngicas *Phialomyces macrosporus*, *Trichoderma sp.* e *Aspergillus niger* em meio nutritivo, contendo nano-microcristais de Ln-MOF.
- Caracterizar os biohíbridos por difração de raios X de pó, microscopias óptica comum, de fluorescência e eletrônica de varredura;
- Investigar as propriedades luminescentes dos biohíbridos;
- Utilizar as informações dos testes de luminescência para identificar possíveis interações entre os nano/microcristais de Ln-MOFs com as hifas fúngicas.

5.2 Materiais e métodos

5.2.1 REDUÇÃO DE TAMANHO DOS MICROCRISTAIS DE Ln-MOF

Microcristais de Ln-MOFs foram obtidos de acordo com metodologia descrita no capítulo 3 e em seguida, submetidos à irradiação ultrassônica de alta intensidade a partir da imersão de uma ponta de titânio aproximadamente 2,0 cm no líquido para conduzir a tamanhos menores de partículas. Para este fim, 60 mg de Ln-MOFs foram sonicados em 50 mL de água deionizada durante duas horas e filtrada com filtro milipore com tamanho de poro 0,8 μm e utilizados imediatamente para cultivo de microorganismos.

5.2.2 OBTENÇÃO DOS BIOHÍBRIDOS FUNGOS/Ln-MOF (Ln = Eu E Tb)

5.2.2.1 Preparação de amostras biológicas

Os fungos *Phialomyces macrosporus* e *Trichoderma sp* foram isolados de folhas mortas de plantas da Área de Proteção Ambiental de Lagoa e Dunas do Abaeté, Salvador-BA, Brasil e depositados na coleção de cultura do Laboratório de Biotecnologia e Química de Microorganismos (LBQM - UFBA). O *Aspergillus niger* (ATCC-16404) foi adquirido da Fundação André Tosello, Campinas, São Paulo, Brasil.

Estes fungos foram subcultivados a partir de uma suspensão aquosa estoque (método de Castellani) em agar batata dextrose (*potato dextrose agar* - PDA) e as suspensões de inóculo foram preparadas a partir das culturas frescas (7 dias de idade) esfregando as colônias com um circuito estéril e transferindo-as para um tubo estéril que foi agitado vigorosamente com um misturador Vortex. O tamanho do inóculo foi determinado pela técnica de endo-microscopia com um hematocítômetro de contagem de células (câmara de Neubauer) onde a suspensão de esporos do *Trichoderma sp.* foi de $1,16 \times 10^7$ esporos/mL, do *Phialomyces macrosporus* (P.

Macrosporus) foi de $3,75 \times 10^4$ esporos/mL e do *Aspergillus niger* (A. Niger) apresentou $9,50 \times 10^5$ esporos/mL.

5.2.2.2 Cultivo dos biohíbridos Fungos/Ln-MOF

Em um frasco de penicilina, foram adicionados 4,0 ml de água deionizada, 5,0 mL de uma suspensão contendo nano-microcristais de Ln-MOFs sonicados (1,2 mg/mL) e 1,0 mL de uma solução estéril contendo 2,0% de glicose. Em seguida, adicionaram-se 100 microlitros de uma suspensão de esporos ao meio de crescimento e deixou-se crescer a 25-28 °C durante 120 horas no escuro. Os experimentos foram realizadas em triplicata. Após o cultivo, a massa micelial de biohíbridos Fungo/Ln-MOFs foi lavada abundantemente com água deionizada para remover excessos de Ln-MOF e particulados fracamente ligado às hifas fúngicas.

5.2.3 ENSAIOS DE BIOTOXICIDADE

A análise da biotoxicidade das Ln-MOFs sobre espécies de fungos foi avaliada através do monitoramento do crescimento radial total de microrganismos em uma superfície sólida, como o meio de agar-glicose. Para isso, assumimos que uma diminuição na taxa de crescimento de colônias dos biohíbridos fúngicos em comparação com espécies nativas indicaria evidência direta do efeito fungicida das Tb-MOF e Eu-MOF sobre microrganismos. Para este experimento, pequenos fragmentos de micélio foram separados e inoculados em placas de Petri contendo uma mistura de agar e glicose a 1,0% (p / v) para perfil de crescimento do fungo *Trichoderma* sp. e seus biohíbridos por três dias). Os fungos nativos e os biohíbridos foram cultivados sob as mesmas condições ambientais, e os raios das colônias foram medidos diariamente usando um paquímetro.

5.2.4 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE

As análises de raios X de pó, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de luminescência, foram realizadas com os biohíbridos secos, utilizando secagem por ponto crítico, seguindo protocolo descrito na literatura (HASTINGS, 1996). As análises de microscopia de fluorescência foram realizadas em pequenos fragmentos de micélio armazenados em água deionizada sem qualquer outro tratamento.

Para preparar o material bio-híbrido para a secagem por ponto crítico, o tecido miscelial foi mantido submerso em solventes durante todas as etapas da preparação. Na primeira etapa, a solução coloidal foi cuidadosamente substituída por água deionizada, de modo a não provocar agitação no meio, até o líquido se tornar incolor. Em seguida, foi realizada desidratação gradual do tecido do micélio, substituindo parcialmente a água por acetona, até obter uma fração volumétrica de 30%, a fim de minimizar efeitos de tensão superficial. O micélio foi então mantido mergulhado nesta solução por 15 minutos. A fração volumétrica da acetona foi aumentada para 50, 75 e 100% em intervalos sucessivos de 15 minutos para cada passo. Em seguida, o micélio foi distribuído no porta-amstras e submerso em acetona seca e permaneceu ali por 10 minutos antes de ser transferido para procedimentos de secagem por ponto crítico.

5.2.5 EQUIPAMENTOS

5.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

Imagens de MEV foram adquiridas em um equipamento JEOL JSM5400 (LAMUME, IF-UFBA), equipados com dispositivo EDS Link ISIS300 para análise química de micro-áreas. Os espectros de raios-X de Energia dispersiva (EDX) foram obtidos utilizando regiões de micrografias com magnificação de 500x.

5.2.5.2 Espalhamento de luz dinâmico e potencial zeta

A distribuição de tamanho de partícula e o potencial zeta foram obtidos em um equipamento Zetatrac Legacy (no CETENE - Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Recife - PE).

5.2.5.3 Ultrassom

Ondas de ultrassom foram geradas em um equipamento Vibracell VC 130, Sonics Instruments, utilizando uma ponta de titânio de 0,6 cm de diâmetro.

Os demais equipamentos estão descritos no capítulo 3 desta tese.

5.2.5.4 Microscópio de fluorescência

As análises de microscopia de fluorescência foram realizadas em um microscópio Olympus BX51, equipado com uma câmera CCD monocromática Retiga 2000R.

5.2.5.5 Microscópio confocal

As análises por microscopia confocal de varredura a laser foram realizadas usando um microscópio Leica TCS SP8, equipado com uma objetiva de ampliação de 63X e uma fonte de laser a 405 nm.

5.3 Resultados e Discussões

Os resultados presentes neste capítulo também fazem parte da tese do estudante Jeferson Rosário, do Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da UFBA, campus Ondina. O referido estudante foi o responsável pelo preparo e cultivo das espécies fúngicas, redução de tamanho dos cristais das Ln-MOF e pelas análises de microscopias de fluorescência e eletrônica de varredura e espalhamento de luz dinâmico.

As MOFs baseadas em ácido melítico (ácido 1, 2, 3, 4, 5, 6-benzeno-hexacarboxílico) foram escolhidas devido a sua estabilidade química, uma vez que sua síntese se dá em um meio com $\text{pH} = 1$, e com o intuito de facilitar a interação de seus cristais com a parede fúngica através de interações supramoleculares polar, como as ligações de hidrogênio. A escolha do método de miniaturização por exposição a ultrassom se deu em virtude da resistência dos fungos a internalizarem nanopartículas revestidas com estabilizantes estereoeletrônicos. Dessa forma, após sonicação, as dispersões aquosas contendo cristais de Ln-MOF exibiram tamanho medido variando de 70 a 900 nm (Fig. 57) e uma superfície carregada negativamente (-30 mV), estimada a partir do potencial zeta.

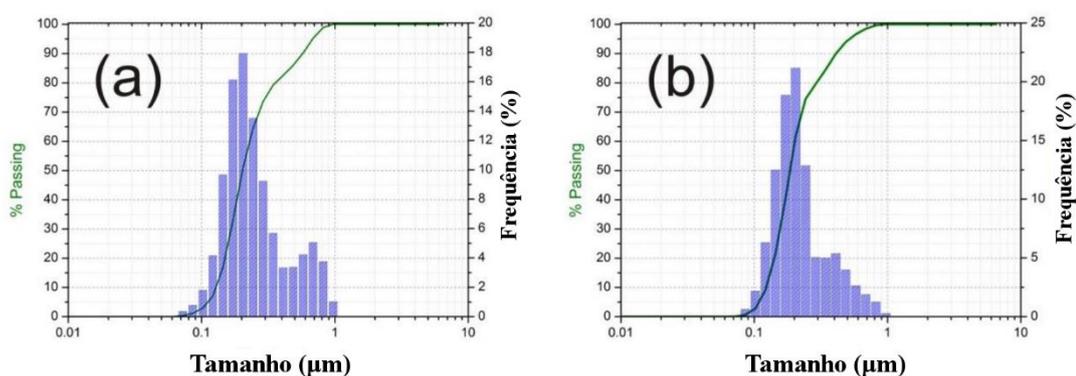


Figura 57 - Distribuições de tamanho de partícula para (a) Tb-MOF e (b) Eu-MOF após tratamento com ultrassom.

Os fungos cultivados em solução nutritiva contendo nano/microcristais de Ln-MOFs apresentaram um excelente crescimento de suas hifas, no período considerado. Após a etapa de

lavagem (ver Seção 5.2.3), os bio-híbridos foram divididos em dois conjuntos para análise. No primeiro, o tecido micelial foi armazenado em água deionizada a 4 °C para análise de microscopia de fluorescência. No segundo conjunto, os micélios fúngicos foram desidratados com etanol e secos utilizando secagem em ponto crítico para realização das demais caracterizações. A Fig. 58 mostra as micrografias das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das hifas fúngicas cultivadas na ausência e expostas a soluções nutritivas contendo nano/micropartículas de Ln-MOF. As hifas nativas do *A. Niger* (Fig. 58a) apresentam morfologia tubular com uma superfície lisa homogênea. As diferenças morfológicas verificadas para as hifas e seu híbrido, *A. Niger*/LnMOF (Fig. 58a, 58b e 59), revelaram que partículas de Ln-MOFs são montadas uniformemente ao longo de toda a célula tubular, sem locais favorecidos para deposição no substrato biológico. Uma imagem com maior magnificação (Fig. 59) mostra que a Tb-MOF está imobilizada na matriz do biopolímero, o qual se liga firmemente a esses materiais na superfície fúngica.

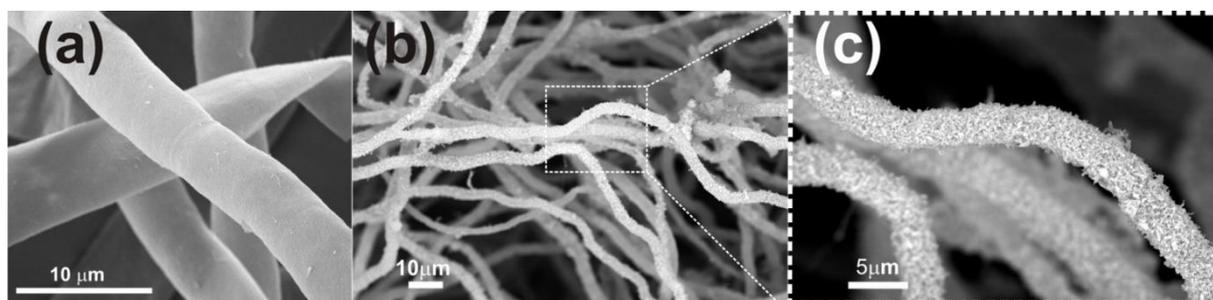


Figura 58 - Micrografias de MEV do fungo *A. Niger* nativo (a) e seu bio-híbrido de *A. Niger*/Tb-MOF (b-c).

Em contraste, o bio-híbrido Tb-MOF/*P. Macrosporus*, apresenta uma distribuição heterogênea de partículas de MOF em suas hifas. Em oposição, o correspondente híbrido Eu-MOF/*P. Macrosporus* apresenta uma perfeita integração entre as partículas de Eu-MOF e as hifas fúngicas, sugerindo que o comportamento observado para o sistema Tb-MOF/*P. Macrosporus* é pontual e decorrente de flutuações inerentes ao método.

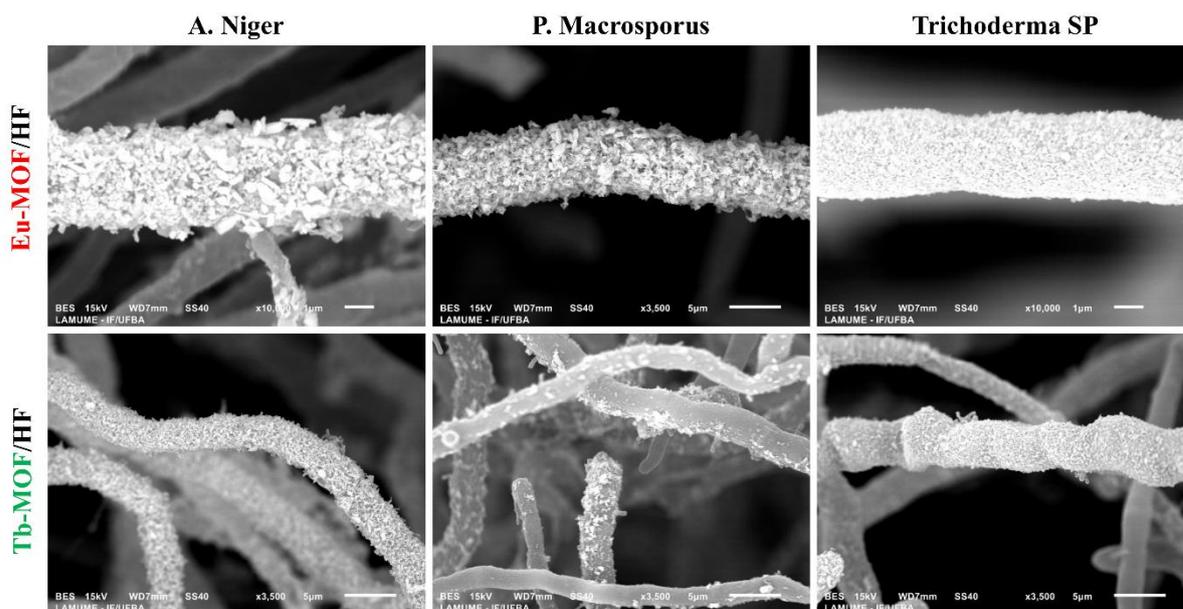


Figura 59 - Micrografias de MEV de hifas fúngicas para híbridos Fungo/Ln-MOF (Ln = Eu e Tb).

As análises de raios X de energia dispersiva (EDX) e difração de raios X de pó foram realizadas, de maneira complementar, para confirmar a integração entre as Ln-MOFs e os microorganismos. Além disso, a fotoluminescência foi utilizada para investigar eventuais interações e/ou decomposição das Ln-MOFs perto da interface entre as hifa fúngicas e cristais das Ln-MOFs, uma vez que a fotoluminescência dos íons lantanídeos trivalentes é fortemente dependente da simetria da primeira esfera de coordenação (BÜNZLI, 2015)(BINNEMANS, 2015). Os espectros de EDX dos bio-híbridos *P. Macrosporus*/Eu-MOF e *P. Macrosporus*/Tb-MOF apresentados na Fig. 60, exibem picos relacionados aos íons Eu^{3+} (Fig. 60a) e Tb^{3+} (Fig. 60b) presentes nas Ln-MOFs, corroborando com hipótese de integração das Ln-MOFs às superfícies das hifas fúngicas devido a mudanças em suas morfologias, relativamente às hifas fúngicas nativas.

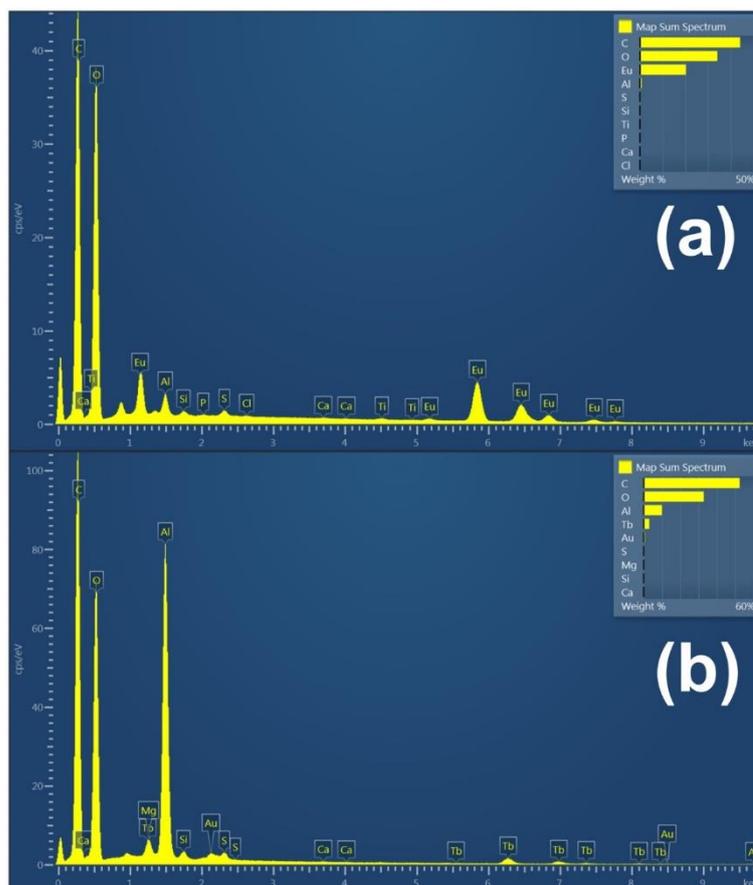


Figura 60 - Espectros de EDS dos biohíbridos (a) *P. Macrosporus*/Eu-MOF e (b) *P. Macrosporus*/Tb-MOF

Os padrões experimentais de difração de raios X de pó dos bio-híbridos *A. Niger*/Ln-MOF, *Trichoderma sp.*/Ln-MOF e *P. Macrosporus*/Ln-MOF, dispostos na Fig. 61, exibem picos de difração mais evidentes em $13,4^\circ$ (h k l; 0 2 0), $14,5^\circ$ (1 0 1), $19,1^\circ$ (1 2 -1), $20,0^\circ$ (1 2 1) e $23,0^\circ$ (0 2 2) indexados às estruturas das Ln-MOF (DA LUZ et al., 2014)(DA LUZ et al., 2015)(WU et al., 1996b). Os resultados apresentados até o momento, fornecem evidências suficientes para se concluir, sem equívocos, que o cultivo de fungos filamentosos em meio nutritivo, contendo nano-micropartículas de Ln-MOF, conduzem a bio-híbridos Fungo/Ln-MOF, sem a formação de fases cristalinas subjacentes e com hifa fúngica uniformemente recoberta pela MOF.

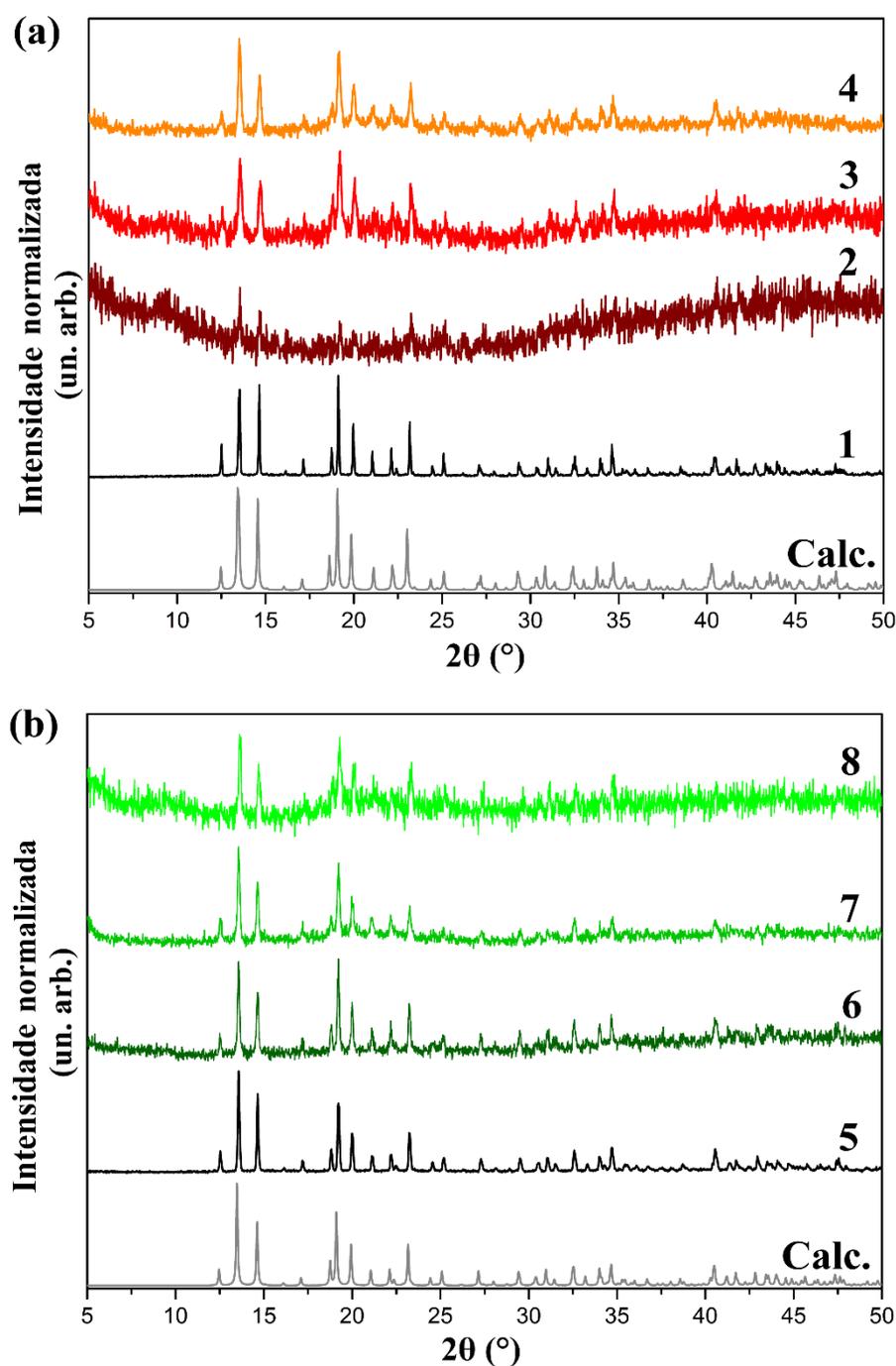


Figura 61 - Padrões calculados e experimentais de difração de raios X de pó de Eu-MOF (1), *A. niger*/Eu-MOF (2), *Trichoderma sp.*/Eu-MOF (3), *P. macrosporus*/Eu-MOF (4), Tb-MOF (5), *A. niger*/Tb-MOF (6), *Trichoderma sp.*/Tb-MOF (7) e *P. macrosporus*/Tb-MOF(8).

As medidas de fotoluminescência dos fungos nativos e seus respectivos bio-híbridos secos em ponto crítico, foram realizadas à temperatura ambiente (22 °C). A Fig. 62 mostra os espectros de excitação e de emissão dos fungos nativos *Trichoderma sp.*(a) e *P. macrosporus* (b). O *Trichoderma sp.* apresenta fluorescência no azul, com máximo de emissão em 440 nm

($\lambda_{\text{Ex}} = 365 \text{ nm}$), enquanto o fungo *P. macrosporus* apresenta fluorescência no verde, com máximo de emissão em 550 nm ($\lambda_{\text{Em}} = 420 \text{ nm}$). Não é possível fazer a atribuição da origem da fluorescência nestas espécies fúngicas devido à complexidade de composição e o fato dos fungos estarem mortos. É importante salientar que a coleta do sinal de luminescência das hifas fúngicas nativas foram realizadas utilizando fendas de excitação e de emissão de 3 mm, contudo, para seus respectivos híbridos foram utilizadas fendas de 0,5 mm.

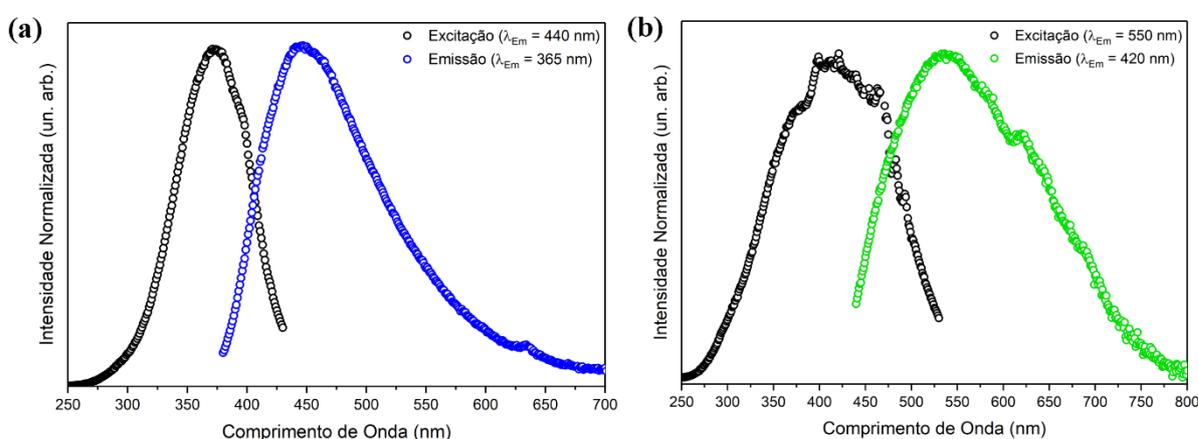


Figura 62 - Espectros de excitação de emissão de hifas nativas dos fungos *Trichoderma sp.*(a) e *P. macrosporus* (b)

A Fig. 63a e 63c mostra os espectros de emissão obtidos para as Ln-MOF e os híbridos fungo/Ln-MOF após a excitação em 312 nm ($\pi^* \leftarrow \pi$ do ligante melitato). Os perfis espectrais exibidos pelas Ln-MOFs e seus respectivos bio-híbridos, são compostos por estes espectros de emissão exibem bandas estreitas características da luminescência centrada nos íons Ln^{3+} , ou seja, os sistemas contendo íons Eu^{3+} apresentam bandas relacionadas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4), enquanto os sistemas contendo íons Tb^{3+} exibem bandas relacionadas às transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6). Em ambos os casos, não são observadas quaisquer bandas de emissão relacionadas aos microorganismos nem ao ligante melitato. Estes perfis conferem características fotocromáticas como cores de fotoluminescência e respectivas coordenadas de cor (x; y) no vermelho para Eu-MOF (0.680, 0.319), *A. niger*/Eu-MOF (0.680,

0,319), *Trichoderma sp.*/Eu-MOF (0,681, 0,318) e *P. macrosporus*/Eu-MOF (0,681, 0,318), e verde para o Tb-MOF (0,303, 0,589), *A. niger*/Tb-MOF (0.300, 0.588), *Trichoderma sp.*/Tb-MOF (0.318, 0.591) e *P. Macrosporus*/Tb-MOF (0.307, 0.590) (Fig. 63b e 63d). (TELES; SANTA-CRUZ, 2003)

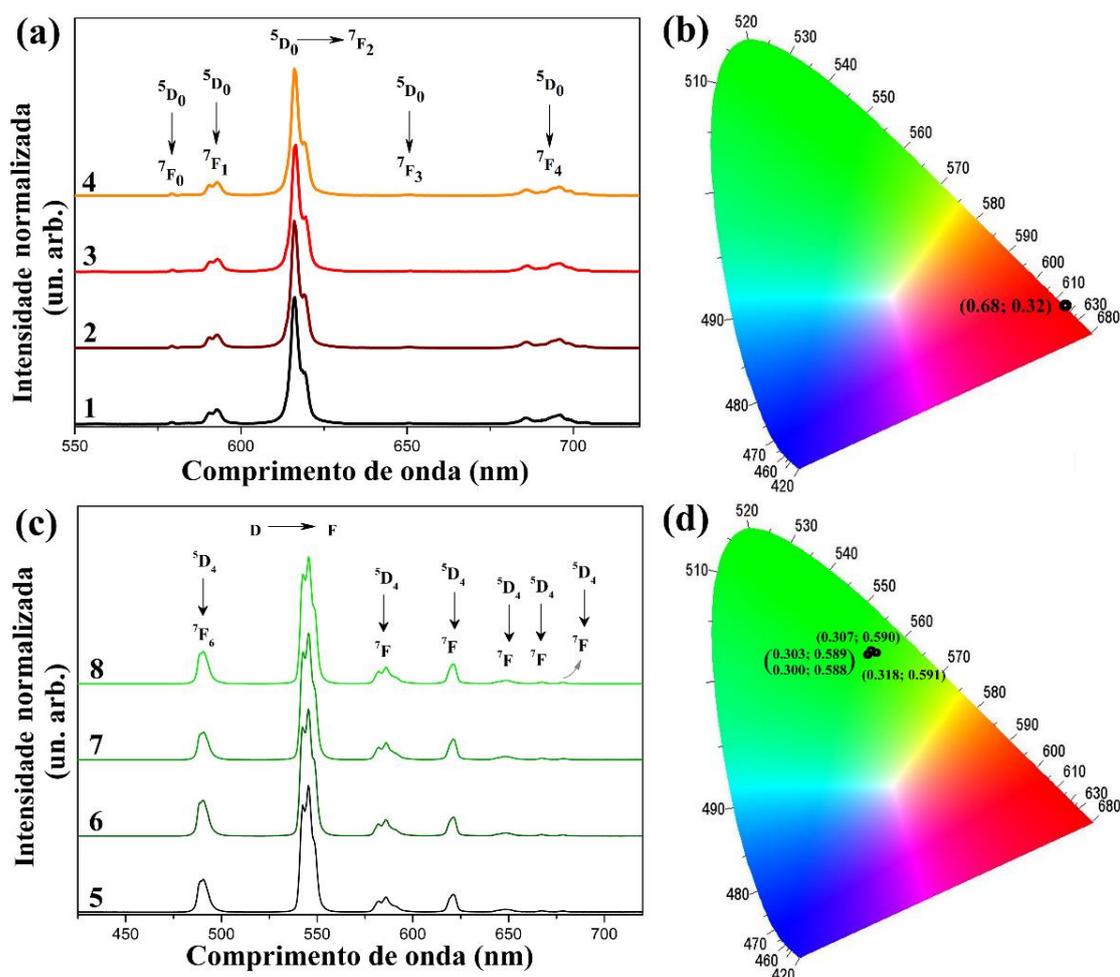


Figura 63 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{Ex}} = 312 \text{ nm}$) e diagrama de cromaticidade contendo as cores de fotoluminescência correspondentes a cada espectro de emissão dos materiais à base de Eu-MOF (a-b) e Tb-MOF (d-e). Eu-MOF (1); *A. niger*/Eu-MOF (2); *Trichoderma sp.*/Eu-MOF (3); *P. macrosporus*/Eu-MOF (4); Tb-MOF (5); *A. niger*/Tb-MOF (6); *Trichoderma sp.*/Tb-MOF (7); *P. macrosporus*/Tb-MOF(8).

As intensidades relativas e o número de componentes Stark no espectro de emissão de sistemas contendo íons Ln^{3+} são dependentes da extensão com que a degenerescência ($2J + 1$) é removida pela simetria da primeira esfera de coordenação. Assim, eles podem ser utilizados como sonda da simetria local do íon (BÜNZLI, 2015)(BINNEMANS, 2015). Portanto, a

manutenção dos perfis espectrais observada para as emissões dos sistemas Ln-MOF e Fungo/Ln-MOF (Fig. 63), sugerem a ausência de alterações estruturais ou defeitos significativos decorrentes exposição dos cristais das Ln-MOF ao ultrassom nem por interações destes com os componentes da parede celular dos fungos. As mudanças observadas nos perfis espectrais de excitação dos bio-híbridos e das Ln-MOF (Fig. 64), podem ser atribuídas a efeitos oriundos da redução no tamanho de grão.

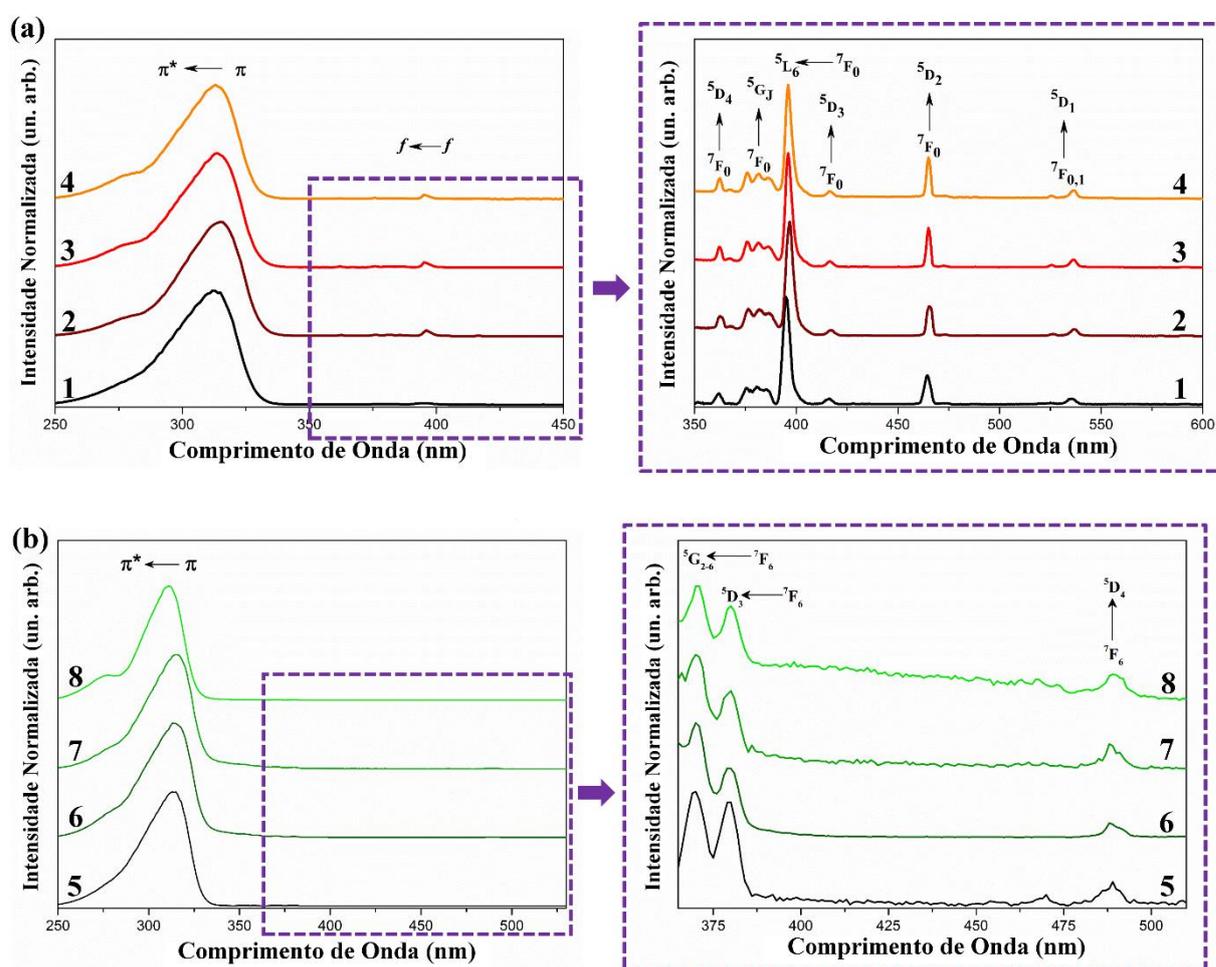


Figura 64 - Espectros de excitação de (a) Eu-MOF (1), *A. niger*/Eu-MOF (2), *Trichoderma* sp./Eu-MOF (3) e *P. macrosporus*/Eu-MOF (4), obtidos a partir do monitoramento da emissão em 615 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), e (b) Tb-MOF (5), *A. niger*/Tb-MOF (6), *Trichoderma* sp./Tb-MOF (7) e *P. macrosporus*/Tb-MOF (8), obtidos a partir do monitoramento da emissão em 545 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$).

Em particular, não foram observadas alterações substanciais no tempo de vida do estado excitado (τ), da eficiência quântica (η) e da razão de intensidade $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ dos derivados Fungos/Eu-MOF em relação à Eu-MOF (Tabela 13 e Figs. C1-3, ver apêndice D). Isso sugere que os componentes da parede celular não afetam o mecanismo de luminescência dos íons Ln^{3+} nos biohíbridos (BÜNZLI, 2015)(BINNEMANS, 2015). Além disso, a manutenção do perfil espectral de excitação para todos os bio-híbridos (Fig. 63), em relação aos perfis das Ln-MOF, corrobora com a hipótese da ausência de uma interação cooperativa entre a parede celular fúngica e os nano-microcristais de Ln-MOF, na dinâmica do processo de luminescência envolvendo os estados eletrônicos do ligante melitato e dos íons Ln^{3+} (BÜNZLI, 2015)(BINNEMANS, 2015).

Tabela 13 - Taxas de desativação radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida de emissão do íon Eu^{3+} nos Eu-MOF e seus bio-híbridos após excitação em 312 nm (τ_{obs}), eficiência quântica de emissão (η) e razão de intensidade $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$.

Material	$A_{rad}(s^{-1})$	$A_{nrad}(s^{-1})$	$\tau_{obs}(ms)$	η (%)	$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$
Eu-MOF	538,4	4724,8	0,19	10	7,7
<i>A. niger</i> /Eu-MOF	577,4	4978,1	0,18	10	8,3
<i>Trichoderma</i> sp./Eu-MOF	601,5	4398,5	0,20	12	8,3
<i>P. macrosporus</i> /Eu-MOF	582,2	4680,9	0,19	11	8,7

A técnica de imagem por fluorescência apresenta vantagens inerentes como sensibilidade, simplicidade e resposta rápida, para estudos de eventos a nível celular e subcelular. Contudo, as sondas de corantes orgânicos tradicionais, como a proteína verde fluorescente e os pequenos corantes orgânicos, apresentam algumas limitações, incluindo baixa fotoestabilidade, baixa razão sinal/ruído e hidrofobicidade (CHEN et al., 2014). Alternativamente, os pontos quânticos inorgânicos requerem um tempo dispendioso, incluindo

etapas de funcionalização da superfície, para se tornarem biocompatível (RESCH-GENGER et al., 2008).

As Ln-MOFs estudadas neste trabalho, apresentam excelentes propriedades fotoluminescentes, com intensa emissão de luz sob exposição a luz UV e deslocamento Stokes elevados, que podem ser úteis para imageamento de fungos *in vivo* permitindo uma fácil discriminação entre o alvo e as emissões de fundo, sem a necessidade de um arranjo específico para o equipamento. Além disso, sua biocompatibilidade permite aplicação direta, dispensando a funcionalização de sua superfície. Nesse sentido, os bio-híbridos Fungo/Ln-MOFs foram examinados sob um microscópio de fluorescência convencional após lavagem com água destilada. Fragmentos de micélio fúngico foram fixados em lâmina histológica sem qualquer outro pré-tratamento para a aquisição das imagens. A Fig. 65 mostra as emissões verde e vermelha exibidas pelos bio-híbridos Fungos/Tb-MOFs e Fungos/Eu-MOFs, respectivamente. A luminescência exibida por todos os bio-híbridos secos podem ser observadas a olho nu, em decorrência da espessa camada de Ln-MOF sobre a superfície das hifas fúngicas e das propriedades fotoluminescentes das Ln-MOFs. Contudo, ao investigar os bio-híbridos de Eu-MOF vivos (meio aquoso) no microscópio de fluorescência, observa-se uma emissão de luz vermelho pálida (ver Figura 65). Este comportamento resulta da eficiente desativação não-radiativa da luminescência do íon Eu^{3+} mediada por osciladores de ligações O-H de moléculas de água (DECOSTE; PETERSON, 2014). Portanto, apesar de uma alta concentração de Ln-MOF sobre a superfície fúngica, o sinal de fotoluminescência é bastante atenuado nos sistemas fungos vivos/Eu-MOFs em meio aquoso. Além da capacidade dos fungos filamentosos na acumulação de diferentes materiais particulados sobre a parede celular (FONTES et al., 2014)(BIGALL et al., 2008)(SUGUNAN et al., 2007), também sugerimos que estes microorganismos possam internalizar partículas luminescentes e armazená-las no citosol ou ligá-las a componentes celulares específicos. Inicialmente, ficamos intrigados com alguns

resultados da microscopia fluorescente dos híbridos fungos/Eu-MOF, onde foi possível observar esferas luminescentes vermelhas localizadas ao longo das hifas (ver Figura 65). Por exemplo, apesar da dificuldade em observar um sinal luminoso na superfície externa da hifa *P. macrosporus*/Eu-MOF, foi relativamente fácil observar essas esferas luminescentes ao longo da estrutura tubular da hifa. Assim, nós levantamos a hipótese de que Ln-MOFs podem estar se acumulando em organelas celulares fúngicas.

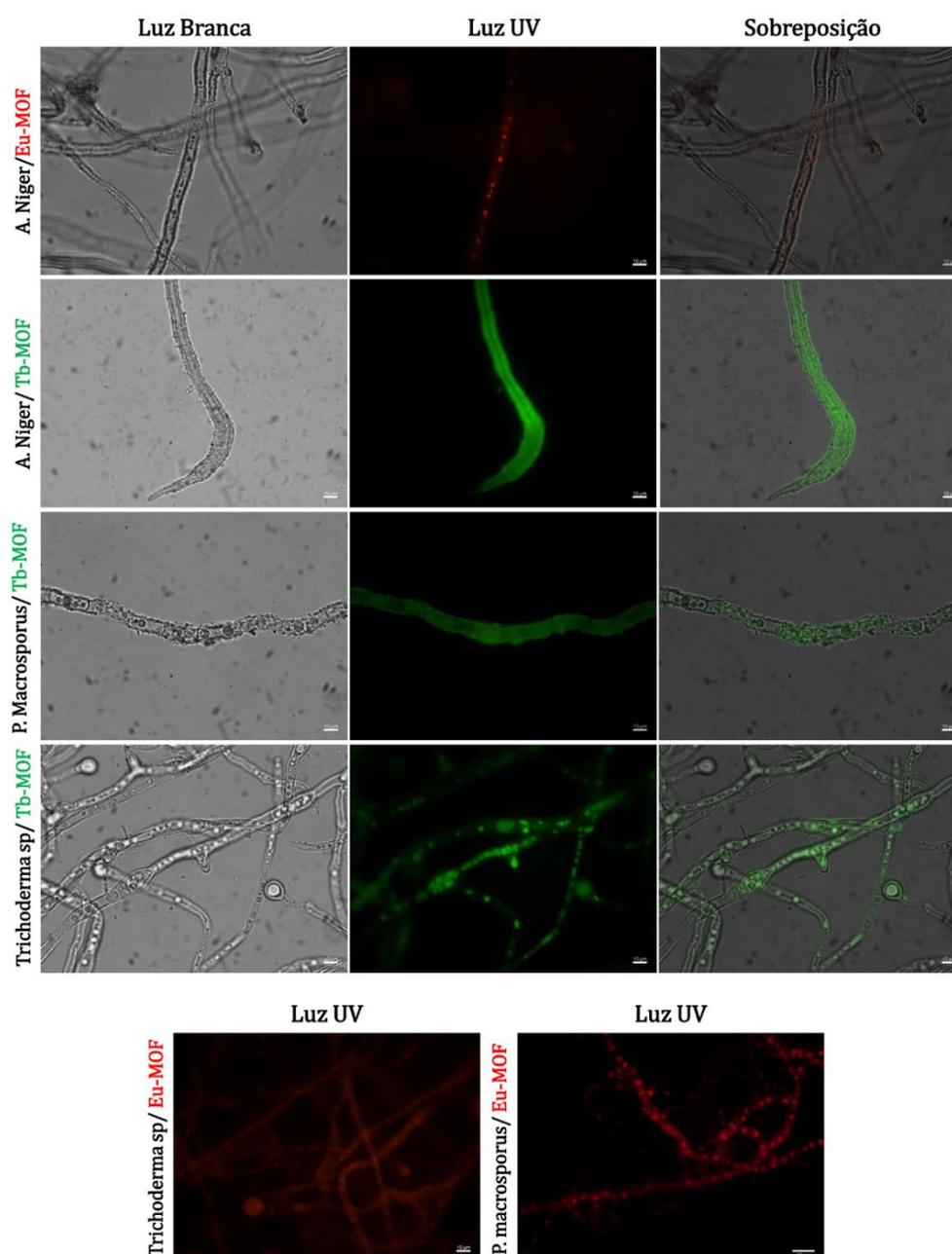


Figura 65 - Imagens de microscopia de fluorescência dos biohíbridos Fungo/Ln-MOF

Ao selecionar regiões arbitrárias na periferia das micelas fúngicas híbridas, verificou-se que a captação de Tb-MOF permitiu a visualização de organelas esferóides e tubulares dentro das células (Fig. 65). Esses dados experimentais confirmaram que as Ln-MOFs apresentam uma excelente performance como sondas fotoluminescentes, e que cristais das mesmas foram concentradas, possivelmente, nos vacúolos fúngicos, com destaque para o sistema *Trichoderma sp*/Tb-MOF. Os vacúolos são organelas grandes com múltiplas funções celulares, incluindo o reservatório e a descontaminação do citoplasma, sequestrando substâncias tóxicas (KLIONSKY; HERMAN, 1990).

Para confirmar que as esferas brilhantes estão relacionadas a Ln-MOFs internalizadas e armazenados nas organelas fúngicas, realizamos experimentos adicionais de microscopia confocal de varredura a laser (CSLM, Figura 66). Utilizando excitação em 405 nm, Tb e Eu-MOF exibem espectros de emissão que coincidem com dados obtidos usando luz UV como fonte de excitação (Figura C4). Embora a emissão dos bio-híbridos no regime contínuo de excitação mostre a co-fluorescência das hifas fúngicas e Ln-MOFs (Figura C5-7), as emissões resolvidas no tempo são compostas apenas por bandas relacionadas a transições intraconfiguracionais f-f correspondentes a cada íon Ln³⁺. Como a luz UV é conhecida por ser nociva aos microrganismos, este resultado é significativo, uma vez que é possível utilizar microscópios com excitação no visível para estudar estes biosistemas. Especificamente, a Figura 66a mostra uma imagem processada através da reconstrução 3D das hifas fúngicas vista de cima, onde é possível ver a autofluorescência fúngica, juntamente com a luminescência da Tb-MOF. Por fim, com base na análise da reconstrução tridimensional das células (Figura 66b) é possível confirmar que as esferas brilhantes são oriundas de Ln-MOFs no interior de organelas dentro do compartimento da hifa.

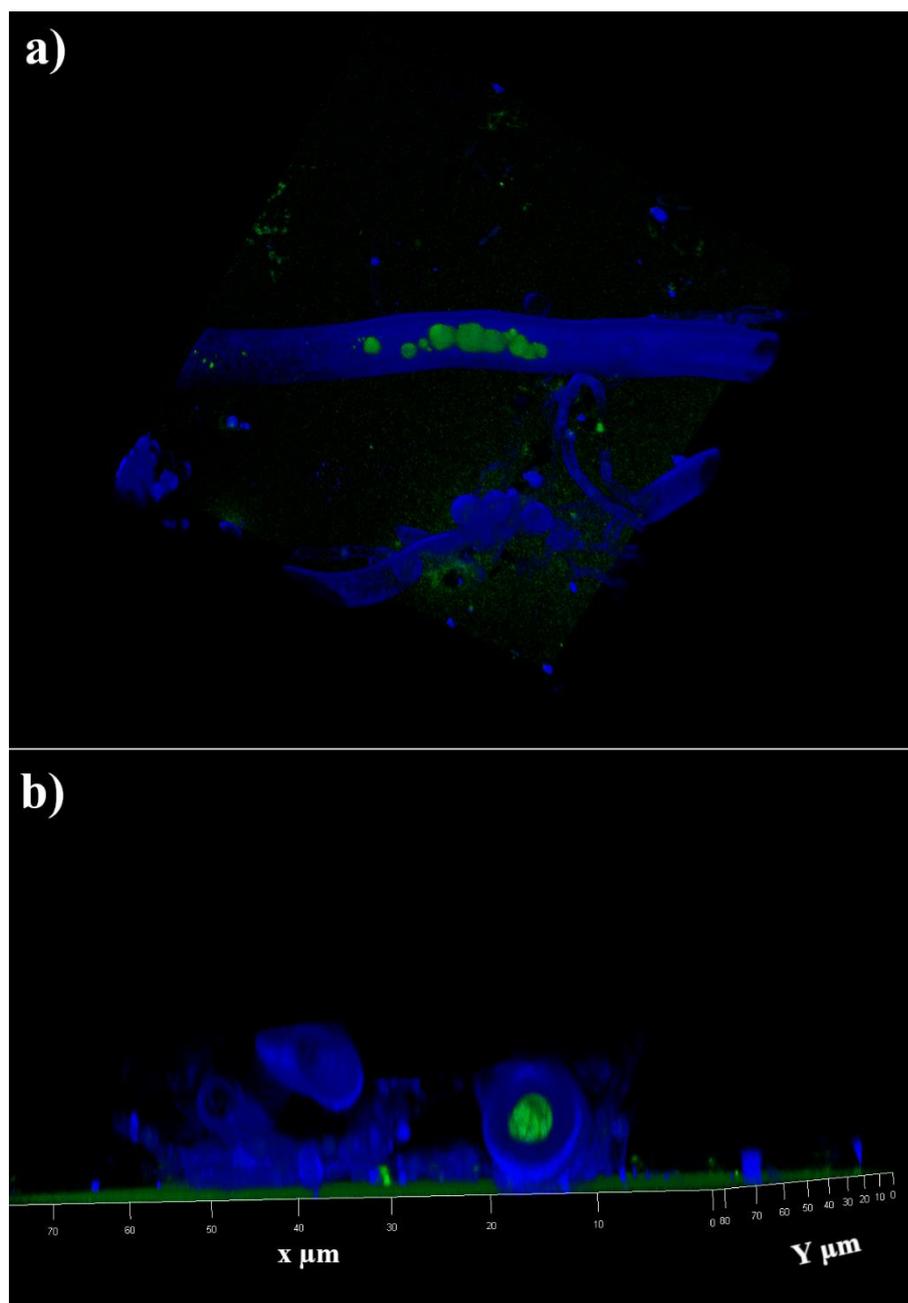


Figura 66 - Imagens de varredura confocal a laser do biohíbrido *A. niger*/Tb-MOF: Reconstrução de células 3D de imagens CLSM em uma visão longitudinal (a) e visão axial (b) destacando a localização interna da Tb-MOF nas organelas luminescentes nas hifas.

A biocompatibilidade das Ln-MOF com os fungos filamentosos utilizados neste trabalho, foi avaliada a partir de um ensaio alamarBlue, assim como do perfil de crescimento radial. Inicialmente, executou-se o ensaio alamarBlue para encontrar a biotoxicidade relativa das Ln-MOFs. Este teste envolve a detecção da atividade metabólica através da assimilação de um indicador redox que muda sua cor de azul (forma oxidada) para rosa (forma reduzida)

durante o crescimento celular. O AlamarBlue é amplamente utilizado para detectar quantitativamente a proliferação de linhagens celulares eucarióticas (humanas e animais), bactérias e fungos. No entanto, nossa investigação utilizando AlamarBlue mostrou-se insatisfatória na análise quantitativa da viabilidade entre espécies fúngicas e seus biohíbridos. A principal razão do insucesso foi que os fungos foram cultivados em culturas estáticas submersas, formando uma rede micelar homoganeamente dispersa. Assim, massas iguais de fragmentos miceliares não puderam ser inoculadas nas microplacas, produzindo grandes erros durante medidas espectrofotométricas da atividade celular. Para superar esse problema, realizamos um teste mais direto, acompanhando o perfil de crescimento radial de pequenos fragmentos de micélio na superfície de placas de Petri contendo uma mistura de ágar e glicose a 1,0% Figura 67a. Na Figura 67b são apresentados os diâmetros das colônias após 3 dias de cultivo para todos os biosistemas estudados neste trabalho. Como pode ser observado, os perfis de crescimento fúngico são bastante semelhantes para cada conjunto biohíbridos e fungos nativos. Assim, concluímos que a presença de Ln-MOFs não traz efeitos tóxicos aparentes aos microorganismos sendo, portanto, essa metodologia promissora para bioimagem de fungos filamentosos.

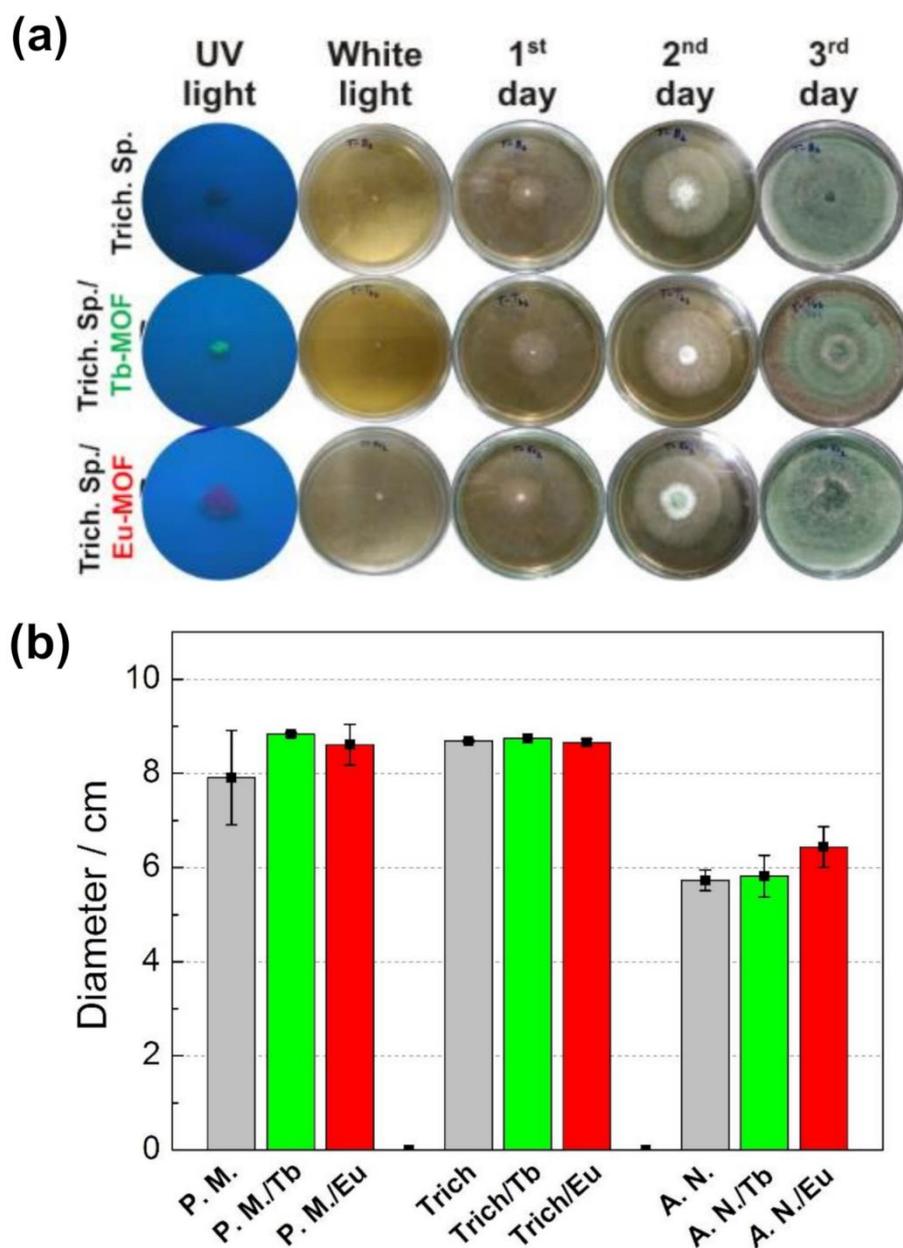


Figura 67 - (a) Imagens digitais do diâmetro de colônias de *Trichoderma* sp. e biohíbridos *Trichoderma*/Ln-MOF após três dias de crescimento. (b) Crescimento radial comparativo após sete dias de cultivo de *P. macrosporus*, *Trichoderma* sp. e *A. niger*. e seus respectivos biohíbridos com Eu e Tb-MOFs.

Até o momento, a natureza exata do mecanismo de internalização de materiais, com tamanho nanométrico, por fungos é um processo ainda desconhecido (RISPAIL et al., 2014)(WHITESIDE; TRESEDER; ATSATT, 2009)(WHITESIDE et al., 2012). Em um dos poucos estudos sobre captação de nanopartículas por fungos, Whiteside e colaboradores especularam que pontos quânticos de CdSe/ZnS conjugados com glicina, arginina ou quitosana

podem ser acessados pelo fungo de *Penicillium solitum* através de transportadores biológicos como aminoácidos, peptídeos, proteínas e polissacarídeos (WHITESIDE; TRESEDER; ATSATT, 2009).

5.4 Conclusões

Este trabalho demonstrou que o cultivo de microrganismos em soluções contendo uma fonte de carbono e nano-microcristais de Ln-MOF, permitem depositar esses objetos não biológicos sobre o micélio durante o processo fisiológico, transformando microrganismos nativos em entidades vivas com propriedades fotoluminescentes específicas. Além disso, observamos a acumulação preferencial de Ln-MOFs em organelas fúngicas, refletindo sua biocompatibilidade e a capacidade dos fungos em internalizá-las. Por outro lado, mostramos que a utilização de fungos como *scaffolds* apresenta vantagens claras no desenvolvimento de estruturas híbridas com morfologias complexas, uniformidade de tamanho, ampla biodisponibilidade, renovabilidade, baixos custos e assim por diante. A integração de Ln-MOFs em microrganismos foi evidenciada através de MEV, raios X de pó, espectroscopia de fluorescência e microscopia óptica de fluorescência. Além da integração de cristais de Tb-MOF e Eu-MOF na parede celular dos fungos, pequenas partículas de Ln-MOFs foram internalizadas em componentes celulares específicos, tornando esta estratégia relevante para análise de imagem *in vivo*. Como os estudos envolvendo híbridos Fungo/MOF estão sendo relatados pela primeira vez, suas potenciais aplicações são desconhecidas, porém promissoras, uma vez que a incorporação de Ln-MOFs sobre o micélio fúngico poderia conferir, além das propriedades decorrentes de sua luminescência, uma atividade catalítica incomum para o material híbrido, visto que o tecido micelial forma uma rede microtubular que apresenta uma alta área superficial ativa, apropriada para reações catalíticas e fotocatalíticas em MOF. Para concluir, a internalização de nanocristais de MOF contendo agentes antifúngicos encapsulados em suas cavidades pelos microrganismos, seria uma estratégia promissora no tratamento de infecção fúngica, uma vez que a parede celular rígida apresenta uma barreira à penetração de drogas. A expectativa é que esses biohíbridos venham possibilitar novas propriedades ou ter propriedades melhoradas quando comparados aos microrganismos nativos.

5.5 Perspectivas

- Realizar testes de luminescência do fungo *Aspergillus niger*;
- Cultivar os microorganismos *Phialomyces macrosporus*, *Trichoderma sp* *Aspergillus niger* em meio nutritivo contendo $\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{-MOF}$ para monitoramento de temperatura intracelular, uma vez que a transferência de energia entre os íons Eu-Tb sofre forte influência de variações da temperatura;
- Cultivar microorganismo fúngicos com outras classes de MOF, para o desenvolvimento de abordagens para possíveis aplicações em saúde e agricultura;
- Utilizar MOFs e espécies fúngicas com ações catalíticas conhecidas, no desenvolvimento de bio-híbridos Fungo/MOF, numa abordagem mais racional e minimamente preditiva da ação catalítica do conjunto;

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese, demonstrou-se pela primeira vez um processo de aceleração da cristalização de MOFs $[\text{Ln}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \equiv \text{Ln-MOF}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ e Gd^{3+}), utilizando etanol como agente precipitante. O desenvolvimento deste método, foi crucial para a viabilização do processo de impressão destas MOFs sobre substratos flexíveis. Além disso, sua estabilidade química e polinucleação dos cristais, permitiram a fragmentação dos mesmo em partículas cristalinas com dimensões nanométricas, utilizando sonda de ultrassom. A introdução destes nanocristais em meios nutritivos contendo esporos de fungos filamentosos conduziram a espécies híbridas Fungo/Ln-MOF vivas. As propriedades luminescentes centradas nos íons Ln^{3+} das Ln-MOFs, conferiram aos híbridos impressos e fúngico as características luminescentes das MOFs. Os métodos de meios tons deram flexibilidade para a impressão a de padrões combinando diferentes Ln-MOF e o consequente desenvolvimento de códigos de barra espectrais com emissão no visível e infravermelho. Por outro lado, os bio-híbridos luminescentes permitiram investigar a distribuição dos cristais de Ln-MOF por toda a extensão das hifas fúngicas, por microscopia de fluorescência. A acumulação de Ln-MOFs em estrutura vacuolar abrem perspectivas quanto à exploração do metabolismo celular fúngico, através desta organela. Os materiais desenvolvidos nesta tese apresentam um grande potencial tecnológico com impacto em criptografia de informações e desenvolvimento de impressos de segurança, e exploração de atividades catalíticas de substâncias secretadas por fungos em uma relação sinérgica com Ln-MOF em suas estruturas externa e interna, além de aplicações pré-clínicas no tratamento de uma gama de doenças causadas por fungos, especialmente pela via tópica.

REFERÊNCIAS

- ACHMANN, S. et al. Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase. *Sensors*, v. 9, n. 3, p. 1574–1589, mar. 2009.
- ALLENDORF, M. D. et al. Luminescent metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, v. 38, n. 5, p. 1330, 2009.
- ANANIAS, D. et al. Excimer Formation in a Terbium Metal–Organic Framework Assists Luminescence Thermometry. *Chemistry of Materials*, v. 29, n. 21, p. 9547–9554, 14 nov. 2017.
- ANDRES, J. et al. Invisible Inks: A New Anti-Counterfeiting Feature Relying on Invisible Luminescent Full Color Images Printed with Lanthanide-Based Inks (Adv. Funct. Mater. 32/2014). *Advanced Functional Materials*, v. 24, n. 32, p. 5028–5028, ago. 2014.
- AOYAMA, Y. Functional Organic Zeolite Analogues BT - Design of Organic Solids. p. 131–161, 1998.
- ARIGA, K. et al. Forming nanomaterials as layered functional structures toward materials nanoarchitectonics. *NPG Asia Materials*, v. 4, n. 5, p. e17, maio 2012.
- AUGUSTO, F.; GARCIA, D. O. what is MOF. In: [s.l: s.n.]. p. 1182–1191.
- BAE, Y.-S. et al. Separation of CO₂ from CH₄ Using Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks. *Langmuir*, v. 24, n. 16, p. 8592–8598, ago. 2008.
- BAI, H.; LIU, Z.; SUN, D. D. The design of a hierarchical photocatalyst inspired by natural forest and its usage on hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 19, p. 13998–14008, 2012.
- BAI, X. et al. Efficient and tuneable photoluminescent boehmite hybrid nanoplates lacking metal activator centres for single-phase white LEDs. *Nature Communications*, v. 5, p. 5702, dez. 2014.
- BARBOSA, C. D. E. S. et al. Site-selective Eu(III) spectroscopy of highly efficient luminescent mixed-metal Pb(II)/Eu(III) coordination polymers. *RSC Adv.*, v. 7, n. 10, p. 6093–6101, 2017.
- BARRETO, A. S. et al. Potential of a metal-organic framework as a new material for solid-phase extraction of pesticides from lettuce (*Lactuca sativa*), with analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, v. 33, n. 23–24, p. 3811–3816, dez. 2010.
- BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, v. 14, n. 9, p. 3001–3004, 2012.
- BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, v. 85, n. 8, p. 1715, 31 jan. 2013.

- BAUER, C. A. et al. Influence of Connectivity and Porosity on Ligand-Based Luminescence in Zinc Metal–Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 22, p. 7136–7144, jun. 2007.
- BEZJAK, A.; GRDENIĆ, D. Crystal Structure of Mellitic Acid. **Nature**, v. 185, p. 756, 12 mar. 1960.
- BIGALL, N. C. et al. Fungal Templates for Noble-Metal Nanoparticles and Their Application in Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 41, p. 7876–7879, 29 set. 2008.
- BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283–4374, set. 2009.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 1 jul. 2015.
- BISWAL, D.; KUSALIK, P. G. Probing Molecular Mechanisms of Self-Assembly in Metal–Organic Frameworks. **ACS Nano**, v. 11, n. 1, p. 258–268, 24 jan. 2017.
- BOEHM, R. D. et al. Inkjet printing for pharmaceutical applications. **Materials Today**, v. 17, n. 5, p. 247–252, jun. 2014.
- BORGES, A. S. et al. Synthesis and characterization of the europium(III) pentakis(picrate) complexes with imidazolium counteranions: Structural and photoluminescence study. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 23, p. 12867–12878, 3 dez. 2012.
- BROZEK, C. K. et al. Dynamic DMF Binding in MOF-5 Enables the Formation of Metastable Cobalt-Substituted MOF-5 Analogues. **ACS Central Science**, v. 1, n. 5, p. 252–260, 26 ago. 2015.
- BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 15 jun. 2015.
- BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds. In: **Comprehensive Inorganic Chemistry II**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 339–398.
- BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: [s.l.: s.n.]. p. 1–45.
- BUX, H. et al. Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion. **Journal of Membrane Science**, v. 369, n. 1–2, p. 284–289, mar. 2011.
- CAI, X. et al. Flexible planar/fiber-architected supercapacitors for wearable energy storage. **J. Mater. Chem. C**, v. 2, n. 7, p. 1184–1200, 2014a.
- CAI, Y. et al. Control of Metal–Organic Framework Crystal Topology by Ligand Functionalization: Functionalized HKUST-1 Derivatives. **Crystal Growth & Design**, v. 14, n. 11, p. 6122–6128, 5 nov. 2014b.

CAMPELLO, S. L. et al. Laser ablation: A new technique for the preparation of metal-organic frameworks $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$. **Materials Letters**, v. 148, p. 200–203, jun. 2015.

CANTU, D. C.; MCGRAIL, B. P.; GLEZAKOU, V.-A. Formation Mechanism of the Secondary Building Unit in a Chromium Terephthalate Metal–Organic Framework. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 22, p. 6401–6409, 25 nov. 2014.

CHAEMCHUEN, S. et al. Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO_2 adsorption to biogas green energy. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 24, p. 9304–9332, 2013.

CHANDRA, D.; KASTURE, M. W.; BHAUMIK, A. A new microporous MOF material based on Zn(II)-polycarboxylate coordination polymer synthesized with the aid of 1,6-diaminohexane as template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1–3, p. 204–209, dez. 2008.

CHEN, M. et al. Inorganic fluorescent nanoprobe for cellular and subcellular imaging. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 58, p. 120–129, jun. 2014.

CHENG, F. et al. Functional Materials for Rechargeable Batteries. **Advanced Materials**, v. 23, n. 15, p. 1695–1715, abr. 2011.

CHU, Y. et al. Biomimetic synthesis of coordination network materials: Recent advances in MOFs and MPNs. **Applied Materials Today**, v. 10, p. 93–105, mar. 2018.

CHUI, S. S.-Y. et al. Hydrothermal synthesis of three new 3-D framework rare-earth mellitates. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 4, n. 9, p. 467–470, set. 2001.

CRAVILLON, J. et al. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 8, p. 1410–1412, 28 abr. 2009.

CRERAN, B. et al. Detection of Bacteria Using Inkjet-Printed Enzymatic Test Strips. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 22, p. 19525–19530, nov. 2014.

CUI, J.-C. A triclinic polymorph of catena -poly[[diaquacobalt(II)]- μ - $\{\mu$ -mellitato- κ 2 O1:O4 -bis[pentaaquacobalt(II)] $\}$ - κ 4O₂, O₃:O₅, O₆] hexahydrate]. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 61, n. 11, p. m2209–m2211, 15 nov. 2005.

CUI, Y. et al. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1126–1162, 8 fev. 2012.

CUI, Y. et al. Metal–organic frameworks for luminescence thermometry. **Chem. Commun.**, v. 51, n. 35, p. 7420–7431, 2015.

CUI, Y. et al. Lanthanide Metal-Organic Frameworks for Luminescent Applications. In: [s.l: s.n.]. p. 243–268.

CUI, Y. et al. Metal–Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 49, n. 3, p. 483–493, 15 mar. 2016b.

CUI, Y.; CHEN, B.; QIAN, G. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 273–274, p. 76–86, ago. 2014.

DA COSTA, O. M. M. M.; DE AZEVEDO, W. M. Highly luminescent metal organic framework Eu(TMA)(H₂O)₄ materials prepared by laser ablation technique in liquid. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 648–653, fev. 2016.

DA LUZ, L. L. et al. Controlling the energy transfer in lanthanide–organic frameworks for the production of white-light emitting materials. **CrystEngComm**, v. 16, n. 30, p. 6914–6918, 2014.

DA LUZ, L. L. et al. Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 49, p. 27115–27123, 16 dez. 2015.

DA SILVA, G. G. et al. Sonoelectrochemical synthesis of metal-organic frameworks. **Synthetic Metals**, v. 220, p. 369–373, out. 2016.

DA SILVA VIANA, R. et al. New coordination polymers based on a V-shaped ligand and lanthanides: Structural description and symmetry-luminescence correlation using europium as a probe. **Journal of Luminescence**, v. 182, p. 29–38, fev. 2017.

DE JESUS, R. A. et al. Dual emission tunable in the near-infrared (NIR) and visible (VIS) spectral range by mix-LnMOF. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 39, p. 17318–17325, 2015.

DE OLIVEIRA, C. A. F. et al. Effect of temperature on formation of two new lanthanide metal-organic frameworks: Synthesis, characterization and theoretical studies of Tm(III)-succinate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 197, p. 7–13, jan. 2013.

DECOSTE, J. B.; PETERSON, G. W. Metal–Organic Frameworks for Air Purification of Toxic Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 11, p. 5695–5727, 11 jun. 2014.

DELUZET, A.; GUILLOU, O. catena -Poly[[bis[pentaaquaerbium(III)]-μ-benzenehexacarboxylato] tetrahydrate]. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 59, n. 7, p. m277–m279, 15 jul. 2003.

DENG, H. et al. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 336, n. 6084, p. 1018–1023, 25 maio 2012a.

DENG, H. et al. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 336, n. 6084, p. 1018–1023, 25 maio 2012b.

DERBY, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, n. 1, p. 395–414, 1 jun. 2010.

DIAZ FERNANDEZ, Y. A. et al. The conquest of middle-earth: combining top-down and bottom-up nanofabrication for constructing nanoparticle based devices. **Nanoscale**, v. 6, n. 24, p. 14605–14616, ago. 2014.

DOHERTY, C. M. et al. Using Functional Nano- and Microparticles for the Preparation of Metal–Organic Framework Composites with Novel Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 2, p. 396–405, fev. 2014.

DONG, Y. et al. Dual-Emission of Lanthanide Metal–Organic Frameworks Encapsulating Carbon-Based Dots for Ratiometric Detection of Water in Organic Solvents. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 3, p. 1748–1752, 2 fev. 2016.

DU, J. et al. Hierarchically Ordered Macro–Mesoporous TiO₂ –Graphene Composite Films: Improved Mass Transfer, Reduced Charge Recombination, and Their Enhanced Photocatalytic Activities. **ACS Nano**, v. 5, n. 1, p. 590–596, 25 jan. 2011.

EDDAOUDI, M. et al. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 319–330, abr. 2001.

EDDAOUDI, M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 469–472, 18 jan. 2002.

EDITORIAL. Frameworks for commercial success. **Nature Chemistry**, v. 8, n. 11, p. 987–987, 21 out. 2016.

ENDRES, H.; KNIESZNER, A. The ribbon structure of catena- $\{\mu_4$ -(dihydrogen mellitato)-bis[bis(oxamide oxime-N,N')nickel(II)] $\}$ tetrahydrate, [Ni₂(C₁₂H₂₀O₁₂)(C₂H₆N₄O₂)₂].4H₂O. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 40, n. 5, p. 770–772, 15 maio 1984.

FALCARO, P. et al. MOF positioning technology and device fabrication. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 5513–5560, 7 maio 2014.

FALCARO, P.; STYLES, M. J. Metal-Organic Frameworks: Materials Patterning. In: **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. p. 1–15.

FANG, Q. et al. Structure, Luminescence, and Adsorption Properties of Two Chiral Microporous Metal–Organic Frameworks. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 9, p. 3582–3587, maio 2006.

FEGADOLLI, W. S. et al. Thermally Controllable Silicon Photonic Crystal Nanobeam Cavity without Surface Cladding for Sensing Applications. **ACS Photonics**, v. 2, n. 4, p. 470–474, abr. 2015.

FEIJÓ DE MELO, E. et al. LnMOF@PVA nanofiber: energy transfer and multicolor light-emitting devices. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 45, p. 7574, 2013.

FÉREY, G. Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks...Ecumenism in Chemistry. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3084–3098, 1 out. 2001.

FERREIRA, R. A. S. et al. Dependence of the Lifetime upon the Excitation Energy and Intramolecular Energy Transfer Rates: The 5 D 0 Eu III Emission Case. **Chemistry - A**

European Journal, v. 18, n. 38, p. 12130–12139, 17 set. 2012.

FIRMINO, A. D. G. et al. Robust Multifunctional Yttrium-Based Metal–Organic Frameworks with Breathing Effect. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 3, p. 1193–1208, 6 fev. 2017.

FISCHER, R. A. Metal–Organic Frameworks—The New Jack of All Trades for (Inorganic) Chemists. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 23, p. 5716–5717, 2014.

FISCHER, R. A.; WÖLL, C. Layer-by-Layer Liquid-Phase Epitaxy of Crystalline Coordination Polymers at Surfaces. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 34, p. 6205–6208, maio 2009.

FLETCHER, A. J. et al. Adsorption of Gases and Vapors on Nanoporous Ni₂(4,4'-Bipyridine)₃(NO₃)₄ Metal–Organic Framework Materials Templated with Methanol and Ethanol: Structural Effects in Adsorption Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 31, p. 9750–9759, ago. 2004.

FONTES, A. M. et al. Bio-inspired gold microtubes based on the morphology of filamentous fungi. **Biomater. Sci.**, v. 2, n. 7, p. 956–960, 2014.

FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 1230444–1230444, 30 ago. 2013.

GALAGAN, Y. et al. Photonic sintering of inkjet printed current collecting grids for organic solar cell applications. **Organic Electronics**, v. 14, n. 1, p. 38–46, jan. 2013.

GANGU, K. K. et al. A review on contemporary Metal–Organic Framework materials. **Inorganica Chimica Acta**, v. 446, p. 61–74, maio 2016.

GASCON, J. et al. Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 2, p. 361–378, fev. 2014.

GIMÉNEZ-MARQUÉS, M. et al. Nanostructured metal–organic frameworks and their bio-related applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 342–360, jan. 2016.

GOMEZ, G. E. et al. Two Sets of Metal Organic Frameworks along the Lanthanide Series Constructed by 2,3-Dimethylsuccinate: Structures, Topologies, and Strong Emission without Ligand Sensitization. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 12, p. 5249–5260, dez. 2013.

GORDON, B.; GORDON, M. **O Guia Completo do Design Gráfico Digital**. 1. ed. Portugal: 2003, 2003.

GUO, M.; CAI, H.-L.; XIONG, R.-G. Ferroelectric metal organic framework (MOF). **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, n. 12, p. 1590–1598, dez. 2010.

GUO, X. et al. Rare Earth Coordination Polymers with Zeolite Topology Constructed from 4-Connected Building Units. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 10, p. 4065–4070, maio 2006.

HAFIZOVIC, J. et al. The Inconsistency in Adsorption Properties and Powder XRD Data of MOF-5 Is Rationalized by Framework Interpenetration and the Presence of Organic and

Inorganic Species in the Nanocavities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 12, p. 3612–3620, mar. 2007.

HAGRMAN, P. J.; HAGRMAN, D.; ZUBIETA, J. Organic–Inorganic Hybrid Materials: From “Simple” Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, n. 18, p. 2638–2684, 1999.

HAN, Y. et al. Hydrothermal synthesis, crystal structures and photoluminescence properties of mixed europium–yttrium organic frameworks. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 186, p. 165–170, fev. 2012.

HAQUE, E.; JHUNG, S. H. Synthesis of isostructural metal–organic frameworks, CPO-27s, with ultrasound, microwave, and conventional heating: Effect of synthesis methods and metal ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 3, p. 866–872, out. 2011.

HARNISCH, J. A. et al. Syntheses and structures of Group 1 mellitate compounds, $K_6[C_6(COO)_6] \cdot 8H_2O$ and $Cs_5[C_6(COO)_6H] \cdot 7H_2O$. **Inorganica Chimica Acta**, v. 286, n. 2, p. 207–214, mar. 1999.

HART, L. R. et al. Supramolecular Approach to New Inkjet Printing Inks. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 16, p. 8906–8914, abr. 2015.

HARTSHORN, R. M. et al. Representation of configuration in coordination polyhedra and the extension of current methodology to coordination numbers greater than six (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 10, 1 jan. 2007.

HASTINGS, J. W. Chemistries and colors of bioluminescent reactions: a review. **Gene**, v. 173, n. 1, p. 5–11, jan. 1996.

HAWKSWORTH, D. L. The magnitude of fungal diversity: the 1.5 million species estimate revisited Paper presented at the Asian Mycological Congress 2000 (AMC 2000), incorporating the 2nd Asia-Pacific Mycological Congress on Biodiversity and Biotechnology, and held at the U. **Mycological Research**, v. 105, n. 12, p. 1422–1432, 2001.

HE, C.-T. et al. Exceptional Hydrophobicity of a Large-Pore Metal–Organic Zeolite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 22, p. 7217–7223, 10 jun. 2015.

HE, C. et al. Quantification of the relationship between fuser roller temperature and laser printer emissions. **Journal of Aerosol Science**, v. 41, n. 6, p. 523–530, jun. 2010.

HE, C.; LIU, D.; LIN, W. Nanomedicine Applications of Hybrid Nanomaterials Built from Metal–Ligand Coordination Bonds: Nanoscale Metal–Organic Frameworks and Nanoscale Coordination Polymers. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 19, p. 11079–11108, 14 out. 2015.

HE, L. et al. Core-Shell Noble-Metal@Metal-Organic-Framework Nanoparticles with Highly Selective Sensing Property. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 13, p. 3741–3745, 25 mar. 2013.

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

24, p. 9232, 2013.

HOFFMANN, F.; FRÖBA, M. Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions—PMOs and related hybrid materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, n. 2, p. 608–620, 2011.

HONG, L. et al. Inkjet printing lanthanide doped nanorods test paper for visual assays of nitroaromatic explosives. **Analytica Chimica Acta**, v. 802, p. 89–94, nov. 2013.

HORCAJADA, P. et al. Colloidal Route for Preparing Optical Thin Films of Nanoporous Metal-Organic Frameworks. **Advanced Materials**, v. 21, n. 19, p. 1931–1935, maio 2009.

HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 15, p. 5962–5964, jul. 1989.

HOU, K.-L. et al. A novel family of 3D photoluminescent lanthanide–bta–flexible MOFs constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and different spanning of dicarboxylate acid ligands. **CrystEngComm**, v. 13, n. 11, p. 3884, 2011.

HUANG, Y.-B. et al. Multifunctional metal–organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46, n. 1, p. 126–157, 2017.

HUANG, Y.-G.; JIANG, F.-L.; HONG, M.-C. Magnetic lanthanide–transition-metal organic–inorganic hybrid materials: From discrete clusters to extended frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 23–24, p. 2814–2834, dez. 2009.

HUSKIC, I. et al. Minerals with metal-organic framework structures. **Science Advances**, v. 2, n. 8, p. e1600621–e1600621, 5 ago. 2016.

IUPAC. **TERMINOLOGY GUIDELINES AND DATABASE ISSUES FOR TOPOLOGY REPRESENTATIONS IN COORDINATION NETWORKS, METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AND OTHER CRYSTALLINE MATERIALS**. Disponível em: <https://iupac.org/projects/project-details/?project_nr=2014-001-2-200>. Acesso em: 23 fev. 2017.

JAMES, S. L. Metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 5, p. 276–288, 2003.

JANIAK, C. Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Transactions**, n. 14, p. 2781–2804, 2003.

JANIAK, C.; VIETH, J. K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). **New Journal of Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 2366–2388, 2010.

JANICKI, R.; MONDRY, A.; STARYNOWICZ, P. Carboxylates of rare earth elements. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 340, p. 98–133, jun. 2017.

JIANG, J.; YAGHI, O. M. Brønsted Acidity in Metal–Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 14, p. 6966–6997, 22 jul. 2015.

JIN, L.-N.; LIU, Q.; SUN, W.-Y. An introduction to synthesis and application of nanoscale metal–carboxylate coordination polymers. **CrystEngComm**, v. 16, n. 19, p. 3816, 2014.

JUNG, S. et al. Inkjet-printed resistors with a wide resistance range for printed read-only memory applications. **Organic Electronics**, v. 14, n. 3, p. 699–702, mar. 2013.

KAUPPINEN, J. K. et al. Fourier Self-Deconvolution: A Method for Resolving Intrinsically Overlapped Bands. **Applied Spectroscopy**, v. 35, n. 3, p. 271–276, 1981.

KESKIN, S.; KIZILEL, S. Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 4, p. 1799–1812, 16 fev. 2011.

KHAN, N. A.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 444–456, jan. 2013.

KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 285, p. 11–23, fev. 2015.

KHOSHHAL, S. et al. Study of the temperature and solvent content effects on the structure of Cu–BTC metal organic framework for hydrogen storage. **RSC Adv.**, v. 5, n. 31, p. 24758–24768, 2015.

KIM, K.; ZHU, F. Q.; FAN, D. Innovative Mechanisms for Precision Assembly and Actuation of Arrays of Nanowire Oscillators. **ACS Nano**, v. 7, n. 4, p. 3476–3483, abr. 2013.

KING, R. B. Chemical applications of topology and group theory. 30. Distortions from idealized symmetrical coordination polyhedra by lifting molecular orbital degeneracies. **Inorganica Chimica Acta**, v. 270, n. 1–2, p. 68–76, abr. 1998.

KITAGAWA, S.; KONDO, M. Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 71, n. 8, p. 1739–1753, ago. 1998.

KLIONSKY, D. J.; HERMAN, P. K. The fungal vacuole: composition, function, and biogenesis. **Microbiol Rev**, v. 54, p. 266–292, 1990.

KUMAR, P. et al. Coordination polymers: Opportunities and challenges for monitoring volatile organic compounds. **Progress in Polymer Science**, v. 45, p. 102–118, jun. 2015.

KYONO, A.; KIMATA, M.; HATTA, T. Hydrothermal synthesis and structural investigation of silver magnesium complex of benzenehexacarboxylic acid (mellitic acid), $\text{Ag}_2\text{Mg}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with two-dimensional layered structure. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, n. 9, p. 2519–2524, jul. 2004.

LAMBERTI, V. V. B. AND M. A. S. AND A. A. G. AND K. A. L. AND C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. **Russian Chemical Reviews**, v. 85, n. 3, p. 280, 2016.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1 abr. 1978.

LEE, S.-H. et al. **Fabrication of organic light emitting display using inkjet printing technology**. 2009 International Symposium on Optomechatronic Technologies. **Anais...IEEE**, set. 2009

LEE, Y.-R. R.; KIM, J.; AHN, W.-S. S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 9, p. 1667–1680, 17 set. 2013.

LI, B. et al. Applications of metal-organic frameworks featuring multi-functional sites. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 106–129, 15 jan. 2016.

LI, H. et al. Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 33, p. 8571–8572, 1 ago. 1998.

LI, H. et al. Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks. **Materials Today**, nov. 2017a.

LI, J.-R.; SCULLEY, J.; ZHOU, H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 869–932, 8 fev. 2012.

LI, S.; HUO, F. Metal-organic framework composites: from fundamentals to applications. **Nanoscale**, v. 7, n. 17, p. 7482–7501, 2015.

LI, X. et al. Novel topological nets of lanthanide metal-organic frameworks based on dicarboxylate ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, n. 9, p. 3357–3363, jul. 2009.

LI, Y. et al. Strategy for chemotherapeutic delivery using a nanosized porous metal-organic framework with a central composite design. **International Journal of Nanomedicine**, v. Volume 12, p. 1465–1474, fev. 2017b.

LI, Z.-F. et al. Poly[[bis[pentaaquagadolium(III)]- μ 4 -benzene-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylato] tetrahydrate]. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 62, n. 4, p. m914–m915, 1 abr. 2006.

LIANG, H.-W. et al. Multiplex Templating Process in One-Dimensional Nanoscale: Controllable Synthesis, Macroscopic Assemblies, and Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 7, p. 1450–1461, 16 jul. 2013.

LIANG, K. et al. Metal-Organic Framework Coatings as Cytoprotective Exoskeletons for Living Cells. **Advanced Materials**, v. 28, n. 36, p. 7910–7914, set. 2016.

LIM, J. A. et al. Self-Organization of Ink-jet-Printed Triisopropylsilylethynyl Pentacene via Evaporation-Induced Flows in a Drying Droplet. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 2, p. 229–234, 24 jan. 2008.

LIMA, F. M. et al. Nanostructured titanium dioxide average size from alternative analysis of

Scherrer's Equation. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, 5 mar. 2018.

LING, Y. et al. A porous lanthanide metal-organic framework based on a flexible cyclotriphosphazene-functionalized hexacarboxylate exhibiting selective gas adsorption. **CrystEngComm**, v. 18, n. 33, p. 6254–6261, 2016.

LIU, G.-X. et al. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of Lithium Manganese Complex of Benzene-Hexacarboxylic Acid (Mellitic Acid). **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 20, n. 3, p. 564–569, 2 set. 2010.

LIU, J. et al. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 6011–6061, 29 maio 2014.

LIU, L. et al. Microorganism-based assemblies of luminescent conjugated polyelectrolytes. **Chemical Communications**, n. 45, p. 5999, 2008.

LIU, M. et al. Efficient Third Harmonic Generation in a Metal–Organic Framework. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 10, p. 3385–3390, 24 maio 2016a.

LIU, X.-W. et al. Composites of metal–organic frameworks and carbon-based materials: preparations, functionalities and applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 4, n. 10, p. 3584–3616, 2016b.

LIU, X. et al. Inkjet Printing Assisted Synthesis of Multicomponent Mesoporous Metal Oxides for Ultrafast Catalyst Exploration. **Nano Letters**, v. 12, n. 11, p. 5733–5739, nov. 2012.

LIU, Y.; TANG, Z. Multifunctional Nanoparticle@MOF Core-Shell Nanostructures. **Advanced Materials**, v. 25, n. 40, p. 5819–5825, out. 2013.

LIZIN, S. et al. Life cycle analyses of organic photovoltaics: a review. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 11, p. 3136, 2013.

LU, Y.; YAN, B. Luminescent lanthanide barcodes based on postsynthetic modified nanoscale metal–organic frameworks. **J. Mater. Chem. C**, v. 2, n. 35, p. 7411–7416, 2014.

LUCENA, M. A. M. et al. Application of the Metal–Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 5, p. 4684–4691, 8 fev. 2017.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 174–183, jun. 2008.

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

MAO, D. et al. Hierarchically Mesoporous Hematite Microspheres and Their Enhanced Formaldehyde-Sensing Properties. **Small**, v. 7, n. 5, p. 578–582, 7 mar. 2011.

MASON, J. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice. Jean-Claude G. Bünzli and Gregory R. Choppin (Eds). Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 432, £87, ISBN 0-444-88199-9. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 737–738, ago. 1990.

MASON, J. A. et al. Methane storage in flexible metal–organic frameworks with intrinsic thermal management. **Nature**, v. 527, n. 7578, p. 357–361, 26 out. 2015.

MASON, J. A.; VEENSTRA, M.; LONG, J. R. Evaluating metal–organic frameworks for natural gas storage. **Chem. Sci.**, v. 5, n. 1, p. 32–51, 2014.

MASOOMI, M. Y.; MORSALI, A. Applications of metal–organic coordination polymers as precursors for preparation of nano-materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 23–24, p. 2921–2943, dez. 2012.

MCGUIRE, C. V.; FORGAN, R. S. The surface chemistry of metal–organic frameworks. **Chemical Communications**, v. 51, n. 25, p. 5199–5217, 2015.

MEEK, S. T.; GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D. Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. **Advanced Materials**, v. 23, n. 2, p. 249–267, jan. 2011.

MEYER, V. et al. Current challenges of research on filamentous fungi in relation to human welfare and a sustainable bio-economy: a white paper. **Fungal Biology and Biotechnology**, v. 3, n. 1, p. 6, 31 dez. 2016.

MILANI, R. et al. Improving the quantum efficiency of the lanthanide-organic framework [Eu₂(MELL)(H₂O)₆] by heating: A simple strategy to produce efficient luminescent devices. **Journal of Luminescence**, v. 187, p. 555–563, jul. 2017.

MIRANDA, Y. C. et al. The Role of the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Dipivaloylmethanate-Lanthanide Intramolecular Energy Transfer Process. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 18, p. 3019–3027, jun. 2015.

MOON, H. R.; LIM, D.-W.; SUH, M. P. Fabrication of metal nanoparticles in metal–organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 4, p. 1807–1824, 2013.

MOULTON, B.; ZAWOROTKO, M. J. Coordination polymers: toward functional transition metal sustained materials and supermolecules. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 117–123, abr. 2002.

MUNCH, E. et al. Tough, Bio-Inspired Hybrid Materials. **Science**, v. 322, n. 5907, p. 1516–1520, 5 dez. 2008.

NACHOD, F. C. (FREDERICK C.; BRAUDE 1922-, E. A. (ERNEST A. (EDS.)). **Determination of organic structures by physical methods / editors, E.A. Braude, F.C. Nachod**. New York: Academic Press, 1955.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

NANDGAONKAR, A. G. et al. A one-pot biosynthesis of reduced graphene oxide (RGO)/bacterial cellulose (BC) nanocomposites. **Green Chem.**, v. 16, n. 6, p. 3195–3201, 2014.

NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H₂O₂ Amperometric Sensor. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 24, p. 3980–3986, dez. 2009.

O'KEEFFE, M. et al. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1782–1789, 16 dez. 2008.

O'KEEFFE, M. Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: a personal view. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1215–1217, 2009.

OCKWIG, N. W. et al. Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, n. 3, p. 176–182, 1 mar. 2005.

ÖHLUND, T. et al. Paper surfaces for metal nanoparticle inkjet printing. **Applied Surface Science**, v. 259, p. 731–739, out. 2012.

ÖHRSTRÖM, L. et al. Terminology Guidelines and Database Issues for Topology Representations in MOFs. October, p. 2–3, 2015.

OLIVEIRA, A. G. et al. Bioluminescência de fungos: distribuição, função e mecanismo de emissão de luz. **Quimica Nova**, v. 36, n. 2, p. 214–319, 2013.

OLIVEIRA, A. G. et al. Circadian Control Sheds Light on Fungal Bioluminescence. **Current Biology**, v. 25, n. 7, p. 964–968, mar. 2015.

PAGIS, C. et al. Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 9, p. 6063–6072, 2 set. 2016.

PALEY, M. A.; PRESCHER, J. A. Bioluminescence: a versatile technique for imaging cellular and molecular features. **Med. Chem. Commun.**, v. 5, n. 3, p. 255–267, 2014.

PARDEIKE, J. et al. Nanosuspensions as advanced printing ink for accurate dosing of poorly soluble drugs in personalized medicines. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 420, n. 1, p. 93–100, nov. 2011.

PELLÉ, F. et al. Interactions between Eu³⁺ ions in inorganic–organic hybrid materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 4, p. 795–802, abr. 2010.

PHAM, M.-H. et al. Rational Synthesis of Metal–Organic Framework Nanocubes and Nanosheets Using Selective Modulators and Their Morphology-Dependent Gas-Sorption Properties. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 6, p. 3091–3095, 6 jun. 2012.

PURTOV, K. V. et al. The Chemical Basis of Fungal Bioluminescence. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 28, p. 8124–8128, 6 jul. 2015.

- QIU, L. et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. **Nature Communications**, v. 3, n. 1, p. 1241, 4 jan. 2012.
- RADLOFF, C. et al. Metal Nanoshell Assembly on a Virus Bioscaffold. **Nano Letters**, v. 5, n. 6, p. 1187–1191, jun. 2005.
- REINEKE, T. M. et al. A Microporous Lanthanide–Organic Framework. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, n. 17, p. 2590–2594, 3 set. 1999.
- REINSCH, H. “Green” Synthesis of Metal–Organic Frameworks. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2016, n. 27, p. 4290–4299, set. 2016.
- REN, Y.-X. et al. Unusual (4,6)-connected lanthanide 1,3-phenylenediacetate coordination frameworks displaying lanthanide contraction effect and 1D and 2D mixed self-weaving architecture. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 14, n. 1, p. 231–234, jan. 2011.
- RESCH-GENGER, U. et al. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. **Nature Methods**, v. 5, n. 9, p. 763–775, 28 set. 2008.
- RIETER, W. J. et al. Nanoscale Metal–Organic Frameworks as Potential Multimodal Contrast Enhancing Agents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 28, p. 9024–9025, jul. 2006.
- RISPAIL, N. et al. Quantum Dot and Superparamagnetic Nanoparticle Interaction with Pathogenic Fungi: Internalization and Toxicity Profile. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 12, p. 9100–9110, 25 jun. 2014.
- ROBL, C.; KUHS, W. F. A neutron diffraction study on hydrogen bonding in the mineral mellite ($\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) at 15 K. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 101–109, maio 1991.
- ROCHA, J. et al. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, n. 2, p. 926–940, 2011.
- ROCHA, J.; BRITES, C. D. S.; CARLOS, L. D. Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 42, p. 14782–14795, 10 out. 2016.
- RODRIGUES, M. O. et al. Modeling, Structural, and Spectroscopic Studies of Lanthanide–Organic Frameworks. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 36, p. 12181–12188, 10 set. 2009.
- RODRIGUES, M. O. et al. Tb $3+ \rightarrow 3+$ energy transfer in mixed-lanthanide-organic frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 37, p. 19951–19957, 2012.
- ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1–2, p. 3–14, 6 ago. 2004.
- RUIZ-MARTÍNEZ, A.; CASANOVA, D.; ALVAREZ, S. Polyhedral Structures with an Odd Number of Vertices: Nine-Coordinate Metal Compounds. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 4, p. 1291–1303, 28 jan. 2008.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. et al. Synthesis of metal–organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources. **Green Chem.**, v. 17, n. 3, p. 1500–1509, 2015.

SANCHEZ, C. et al. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 696, 2011.

SCHEJN, A. et al. Cu 2+ -doped zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8): efficient and stable catalysts for cycloadditions and condensation reactions. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 3, p. 1829–1839, 2015.

SEETHARAJ, R. et al. Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture. **Arabian Journal of Chemistry**, jan. 2016.

SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, v. 64, n. 1, p. 112–122, 1 jan. 2008.

SHEN, L.; LIANG, R.; WU, L. Strategies for engineering metal-organic frameworks as efficient photocatalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 12, p. 2071–2088, dez. 2015.
SILVA, P. et al. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 19, p. 6774–6803, 2015.

SMILGIES, D.-M. Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 6, p. 1030–1034, 1 dez. 2009.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 8 fev. 2012.

STRASSER, A.; VOGLER, A. Phosphorescence of gadolinium(III) chelates under ambient conditions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, n. 8, p. 2345–2348, jun. 2004.

SUGIKAWA, K. et al. Stable and Functional Gold Nanorod Composites with a Metal–Organic Framework Crystalline Shell. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 13, p. 2565–2570, 9 jul. 2013.
SUGUNAN, A. et al. Nutrition-Driven Assembly of Colloidal Nanoparticles: Growing Fungi Assemble Gold Nanoparticles as Microwires. **Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 77–81, 8 jan. 2007.

SUN, C.-Y. et al. Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 23, p. 6906, 2012.

TAMURA, H.; OGAWA, K.; MORI, W. Crystal structure of copper(II)mellitate, $[\text{Cu}_{3.5}\text{C}_6(\text{COO})_5(\text{COOH})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{8.5}] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research**, v. 19, n. 1, p. 203–213, fev. 1989.

TANG, X. et al. Hydrothermal synthesis and crystal structure study of two novel 3-D mellitates $\{\text{Nd}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] (\text{H}_2\text{O})_6\}$ and $\{\text{Ho}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] (\text{H}_2\text{O})_6\}$. **Journal of Rare Earths**, v. 26, n. 6, p. 800–803, dez. 2008.

TAYLOR, K. M. L.; JIN, A.; LIN, W. Surfactant-Assisted Synthesis of Nanoscale Gadolinium Metal-Organic Frameworks for Potential Multimodal Imaging. **Angewandte Chemie**

International Edition, v. 47, n. 40, p. 7722–7725, 22 set. 2008.

TEICHLER, A. et al. Inkjet printing of chemically tailored light-emitting polymers. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 8, p. 2186–2195, ago. 2013.

TELES, F. S.; SANTA-CRUZ, P. A. **Spectra Lux Software v.2.0, Ponto Quântico Nanodispositivos, UFPE**, 2003.

TENG, L. et al. Nanoimprint assisted inkjet printing to fabricate sub-micron channel organic field effect transistors. **Microelectronic Engineering**, v. 110, p. 292–297, out. 2013.

TONG, X. L. et al. **Recent advances as materials of functional metal-organic frameworks** **Journal of Nanomaterials**, 2013. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/jnm/2013/616501/>>

TOOKE, P. B. Fourier self-deconvolution in IR spectroscopy. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 130–136, abr. 1988.

TOYAO, T. et al. Positioning of the HKUST-1 metal–organic framework (Cu₃(BTC)₂) through conversion from insoluble Cu-based precursors. **Inorg. Chem. Front.**, v. 2, n. 5, p. 434–441, 2015.

TSOTSALAS, M. et al. Crystal morphology-directed framework orientation in porous coordination polymer films and freestanding membranes via Langmuir–Blodgett. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 20, p. 10159, 2012.

TSURUOKA, T. et al. Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 26, p. 4739–4743, 15 jun. 2009.

TUNDO, P. et al. Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1207–1228, 2000.

UCHTMAN, V. A.; JANDACEK, R. J. Structural investigations of calcium-binding molecules. 5. Structure analysis of a calcium salt of benzenehexacarboxylic acid (mellitic acid), Ca₂C₁₂H₂₀O₁₂·9H₂O. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 350–355, fev. 1980.

VARDHAN, H.; YUSUBOV, M.; VERPOORT, F. Self-assembled metal–organic polyhedra: An overview of various applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 306, p. 171–194, 1 jan. 2016.

VASCONCELOS, I. B. et al. Cytotoxicity and slow release of the anti-cancer drug doxorubicin from ZIF-8. **RSC Advances**, v. 2, n. 25, p. 9437, 2012.

VAZHNOVA, T.; LUKYANOV, D. B. Fourier Self-Deconvolution of the IR Spectra as a Tool for Investigation of Distinct Functional Groups in Porous Materials: Brønsted Acid Sites in Zeolites. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 23, p. 11291–11296, 3 dez. 2013.

VOLKRINGER, C. et al. Uranyl and/or Rare-Earth Mellitates in Extended Organic–Inorganic Networks: A Unique Case of Heterometallic Cation–Cation Interaction with U VI =O–Ln III Bonding (Ln = Ce, Nd). **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 2, p. 1275–

1283, 18 jan. 2012.

WAN, Y. et al. Hydrothermal synthesis and structural studies of novel 2-D lanthanide coordination polymers with phthalic acid. **New Journal of Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1590–1596, 30 out. 2002.

WANG, C. et al. Applications of water stable metal–organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, n. 18, p. 5107–5134, 2016a.

WANG, J. et al. Precursor-induced fabrication of β -Bi₂O₃ microspheres and their performance as visible-light-driven photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 32, p. 9069, 2013.

WANG, K. et al. Rational construction of defects in a metal–organic framework for highly efficient adsorption and separation of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 486–493, abr. 2016b.

WANG, R.; ZHENG, Z. Rare Earth Complexes with Carboxylic Acids, Polyaminopolycarboxylic Acids, and Amino Acids. In: **Rare Earth Coordination Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. p. 91–136.

WANG, W.; SU, Y.-W.; CHANG, C. Inkjet printed chalcopyrite Cu_{Inx}Ga_{1-x}Se₂ thin film solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 9, p. 2616–2620, set. 2011.

WANG, X. et al. Hydrothermal Synthesis of Rare-Earth Fluoride Nanocrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 17, p. 6661–6665, ago. 2006.

WANG, X. et al. Amine-Templated Anionic Metal–Organic Frameworks with the 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) Bis(benzoic acid) Ligand. **Crystal Growth & Design**, v. 11, n. 6, p. 2257–2263, jun. 2011.

WARD, M. D.; RAITHBY, P. R. Functional behaviour from controlled self-assembly: challenges and prospects. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 4, p. 1619–1636, 2013.

WEBER, I. T. et al. High Photoluminescent Metal–Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 4720–4723, 15 jun. 2011.

WEBER, I. T. et al. Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials. **RSC Advances**, v. 2, n. 7, p. 3083, 2012.

WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 9, p. 1542–1548, 17 abr. 2002.

WHITESIDE, M. D. et al. Organic nitrogen uptake by arbuscular mycorrhizal fungi in a boreal forest. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 55, p. 7–13, dez. 2012.

WHITESIDE, M. D.; TRESEDER, K. K.; ATSATT, P. R. The brighter side of soils: Quantum dots track organic nitrogen through fungi and plants. **Ecology**, v. 90, n. 1, p. 100–108, jan. 2009.

WILBRAHAM, L.; COUDERT, F.-X.; CIOFINI, I. Modelling photophysical properties of metal–organic frameworks: a density functional theory based approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 36, p. 25176–25182, 2016.

WU, L. P. et al. Crystal structure and magnetic properties of manganese (II) mellitate, $[\text{Mn}_2\{\text{C}_6(\text{COO})_6\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with two-dimensional layered structure and three-dimensional hydrogen bonding networks. **Inorganica Chimica Acta**, v. 239, n. 1–2, p. 165–169, nov. 1995.

WU, L. P. et al. SYNTHESIS AND STRUCTURE OF A THREE-DIMENSIONAL LANTHANUM(III) COORDINATION POLYMER WITH MELLITATE, $\{\text{La}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6](\text{H}_2\text{O})_9\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 37, n. 1–4, p. 361–369, fev. 1996a.

WU, L. P. et al. Synthesis, crystal structures and magnetic behavior of polymeric lanthanide complexes with benzenhexacarboxylic acid (mellitic acid). **Inorganica Chimica Acta**, v. 249, n. 2, p. 183–189, 15 ago. 1996b.

WU, Y.-P. et al. Anionic Lanthanide MOFs as a Platform for Iron-Selective Sensing, Systematic Color Tuning, and Efficient Nanoparticle Catalysis. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 3, p. 1402–1411, 6 fev. 2017.

XU, G. et al. Facile “Modular Assembly” for Fast Construction of a Highly Oriented Crystalline MOF Nanofilm. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 40, p. 16524–16527, out. 2012.

XU, H. et al. Lanthanide-based metal–organic frameworks as luminescent probes. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 45, p. 18003–18017, 2016.

XU, X. Controllable synthesis of ultra-small metal–organic framework nanocrystals composed of copper(II) carboxylates. **Nanoscale**, v. 8, n. 37, p. 16725–16732, 2016.

YANG, C. et al. Fluorous Metal–Organic Frameworks with Superior Adsorption and Hydrophobic Properties toward Oil Spill Cleanup and Hydrocarbon Storage. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 45, p. 18094–18097, 16 nov. 2011.

YANG, L.-T. et al. Rapid hydrothermal synthesis of MIL-101(Cr) metal–organic framework nanocrystals using expanded graphite as a structure-directing template. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 35, p. 265–267, set. 2013.

YAO, Q. et al. Series of Highly Stable Isoreticular Lanthanide Metal–Organic Frameworks with Expanding Pore Size and Tunable Luminescent Properties. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 15, p. 5332–5339, 11 ago. 2015.

YOU, M. et al. Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications. **Nanoscale**, v. 7, n. 10, p. 4423–4431, 2015.

YU, J. et al. Two-Photon Responsive Metal–Organic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 12, p. 4026–4029, abr. 2015.

ZACHER, D. et al. Thin films of metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v.

38, n. 5, p. 1418, 2009.

ZHANG, P.-P. et al. Two new organic–inorganic supramolecular hybrids templated by the Wells–Dawson polyoxometalates. **Journal of Molecular Structure**, v. 968, n. 1–3, p. 19–23, abr. 2010.

ZHANG, Y. et al. Luminescent sensors based on metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 354, p. 28–45, jan. 2018.

ZHAO, X. et al. Effect of lanthanide contraction on structures of lanthanide coordination polymers based on 5-aminoisophthalic acid and oxalate. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 23, p. 127–131, set. 2012.

ZHU, Q.-L.; XU, Q. Metal–organic framework composites. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 5468–5512, 18 mar. 2014.

ZHU, W.-K. et al. Coupling Microbial Growth with Nanoparticles: A Universal Strategy To Produce Functional Fungal Hyphae Macrospheres. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 20, p. 12693–12701, 25 maio 2016.

ZHU, W. et al. In-situ biopreparation of biocompatible bacterial cellulose/graphene oxide composites pellets. **Applied Surface Science**, v. 338, p. 22–26, maio 2015.

ZHUANG, J.-L. et al. Rapid Room-Temperature Synthesis of Metal-Organic Framework HKUST-1 Crystals in Bulk and as Oriented and Patterned Thin Films. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 8, p. 1442–1447, 22 abr. 2011.

ZHUANG, J.-L. et al. Patterned Deposition of Metal-Organic Frameworks onto Plastic, Paper, and Textile Substrates by Inkjet Printing of a Precursor Solution. **Advanced Materials**, v. 25, n. 33, p. 4631–4635, 6 set. 2013.

ZIREHPOUR, A. et al. The impact of MOF feasibility to improve the desalination performance and antifouling properties of FO membranes. **RSC Adv.**, v. 6, n. 74, p. 70174–70185, 2016.

APÊNDICE A - INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES AO CAPÍTULO 03

Este apêndice contém informações comprobatórias e que fornecem suporte às hipóteses levantadas nos estudos estruturais e de propriedades fotofísicas realizados no capítulo 3 desta tese.

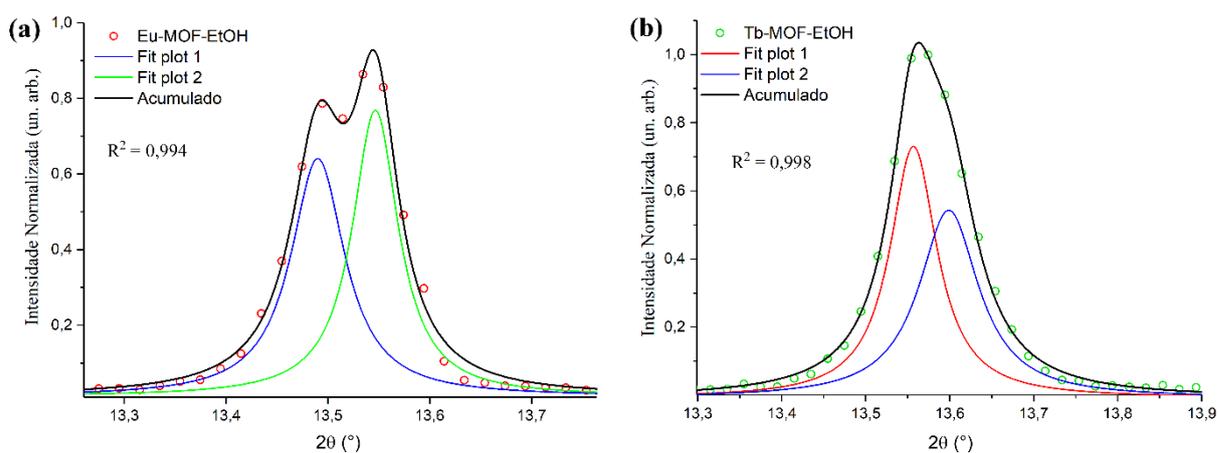


Figura A1 - Picos de difração de raios X experimentais das Eu-MOF-EtOH e Tb-MOF-EtOH e perfil deconvoluídos utilizando função lorentziana.

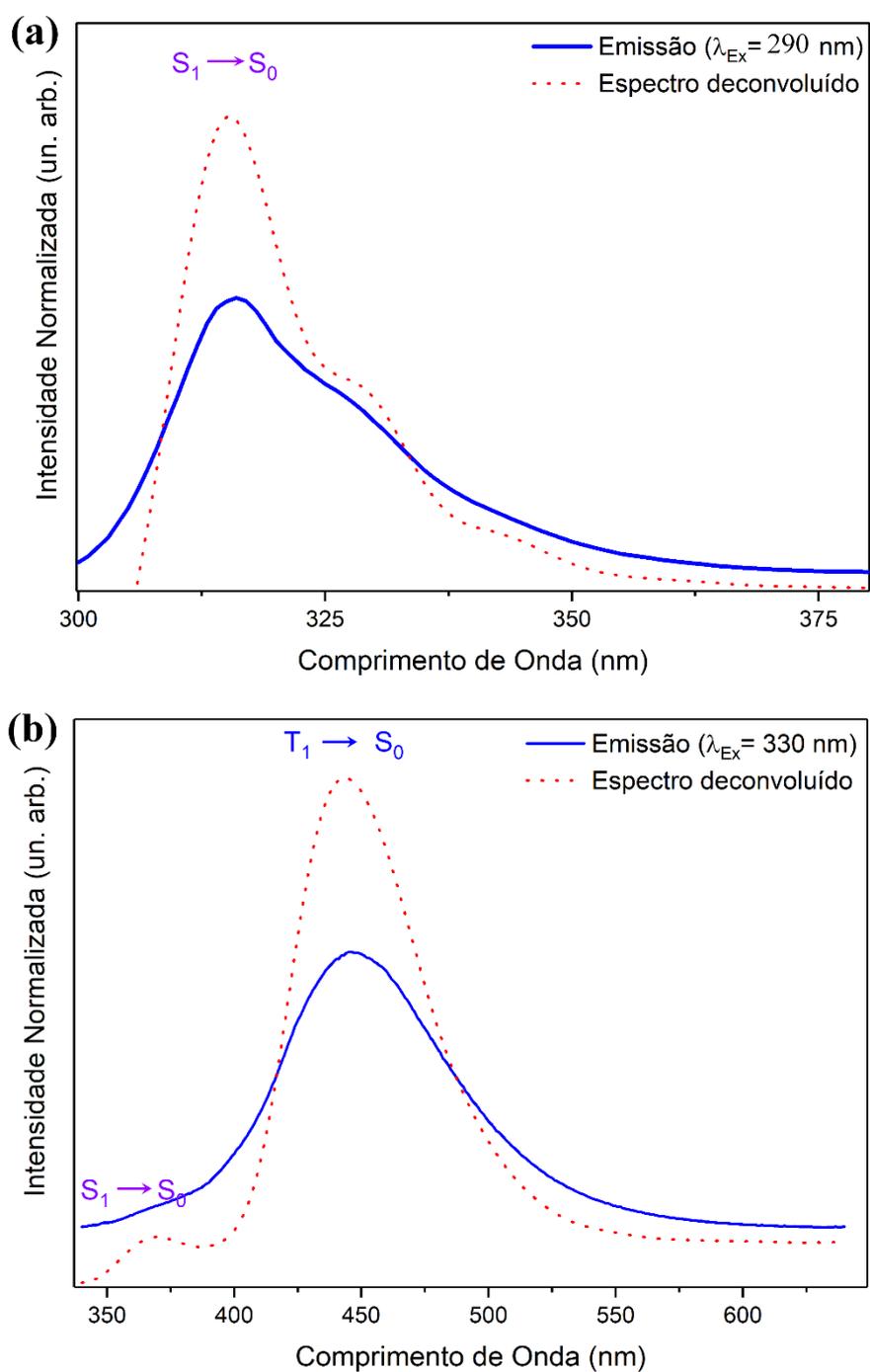


Figura A2 - Espectros de emissão do ácido melítico adquiridos sob excitação em 290 (a) e 330 nm (b), e seus respectivos espectros resolvidos por auto-deconvolução de Fourier (*Fourier self-deconvolution*).

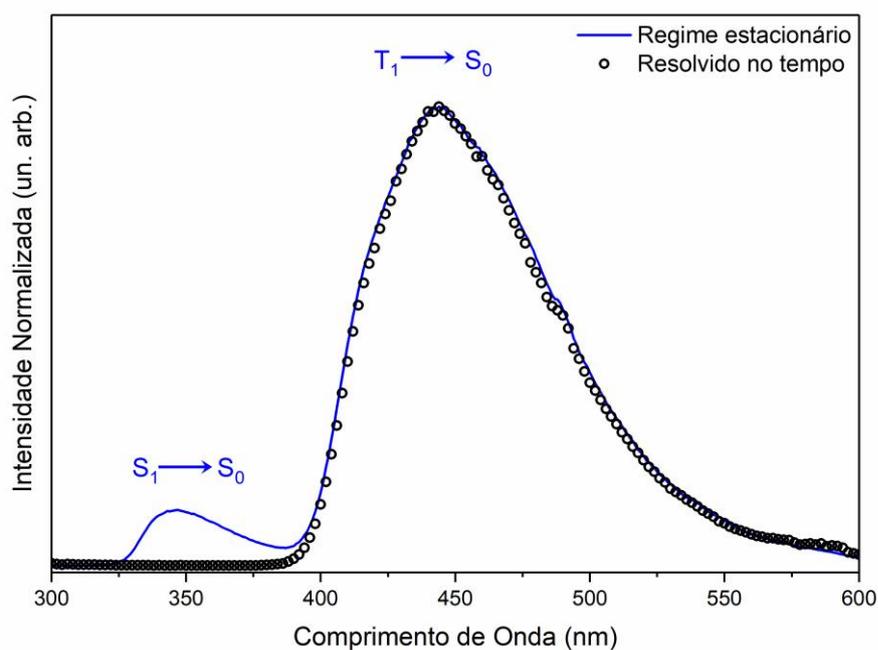


Figura A3 - Espectros de emissão da Gd-MOF-EtOH ($\lambda_{\text{Ex}} = 290$ nm) adquiridos com lâmpadas operando em modo contínuo (linha azul dólida) e pulsado (círculos pretos).

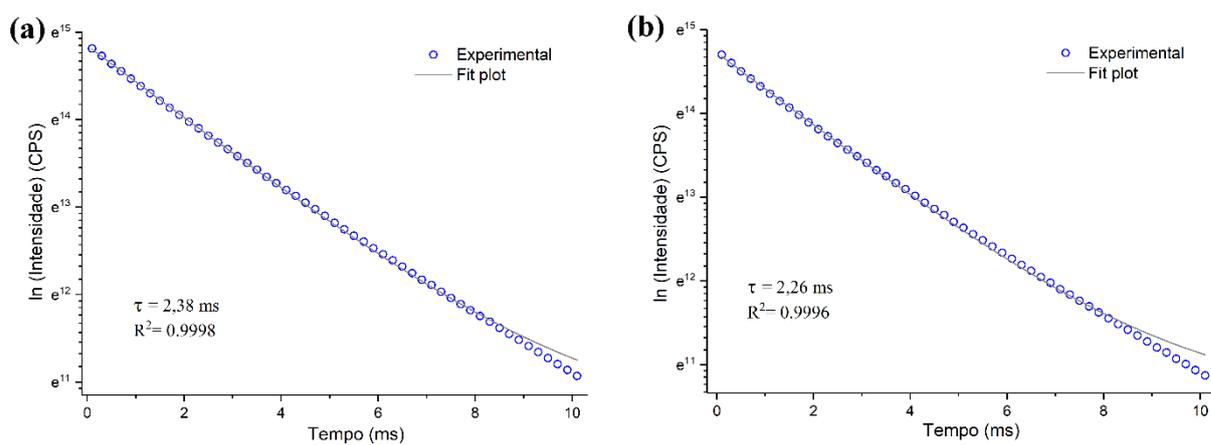


Figura A4 - Curvas de decaimento radiativo da Gd-MOF-EtOH após excitação em 290 (a) e 316 nm (b), e monitoramento da emissão em 450 nm. Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

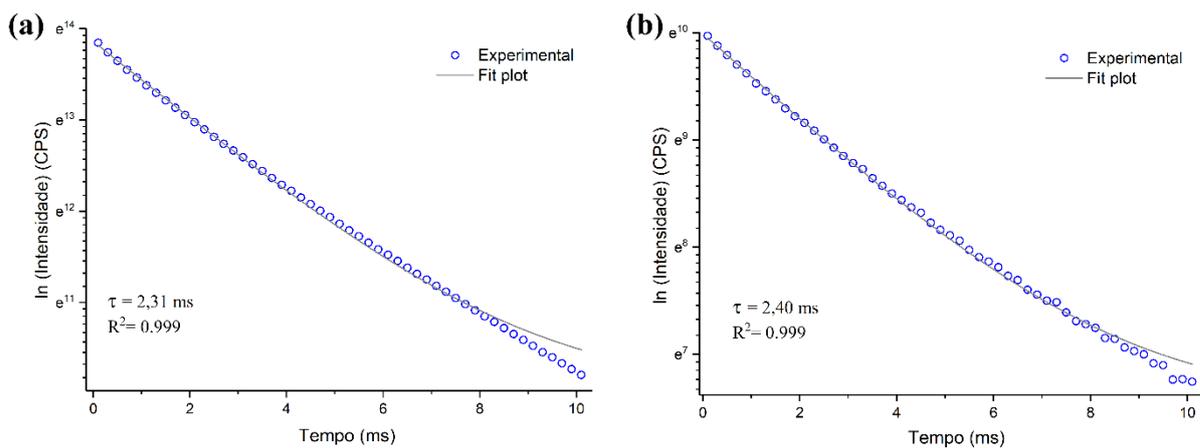


Figura A5 - Curvas de decaimento radiativo da Gd-MOF-EtOH após excitação em 333 (a) e 368 nm (b), e monitoramento da emissão em 450 nm. Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

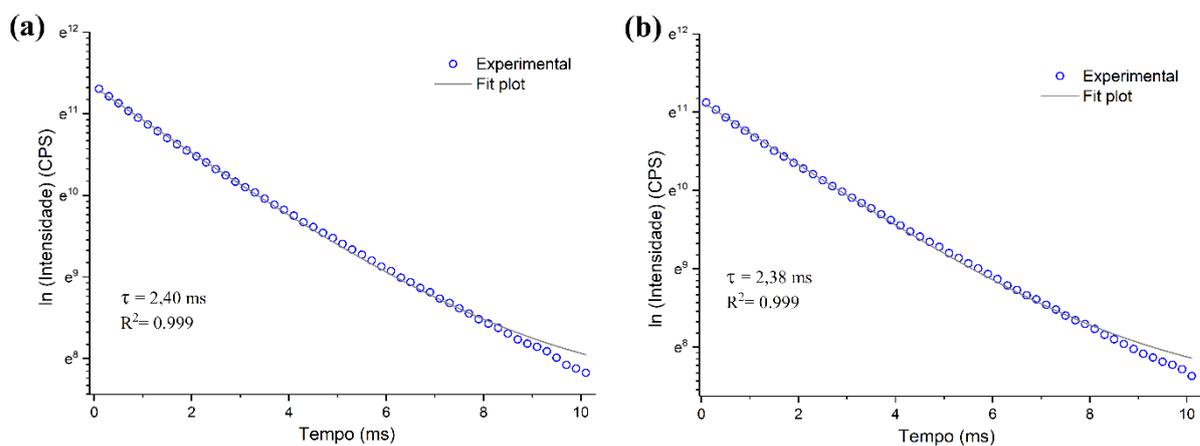


Figura A6 - Curvas de decaimento radiativo da Gd-MOF-EtOH após excitação em 380 (a) e 390 nm (b), e monitoramento da emissão em 450 nm. Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

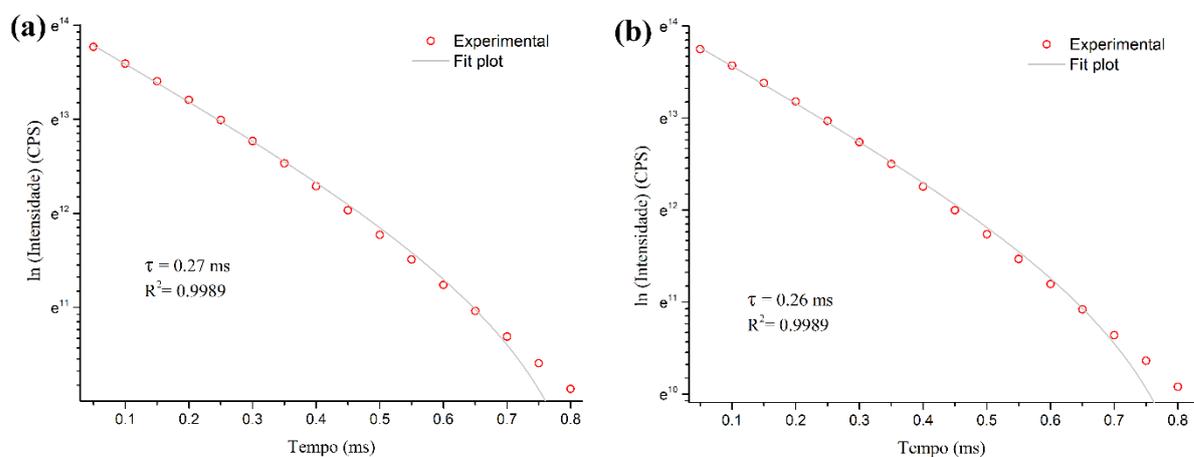


Figura A7 - Curvas de decaimento radiativo da Eu-MOF-EtOH após excitação em 285 (a) e 300 nm (b), e monitoramento da emissão em 615 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

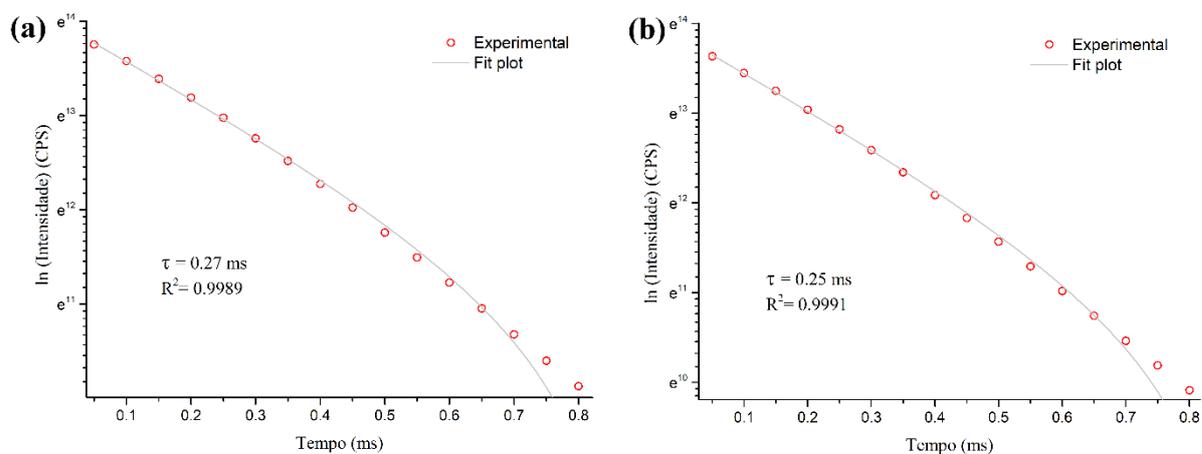


Figura A8 - Curvas de decaimento radiativo da Eu-MOF-EtOH após excitação em 305 (a) e 325 nm (b), e monitoramento da emissão em 615 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

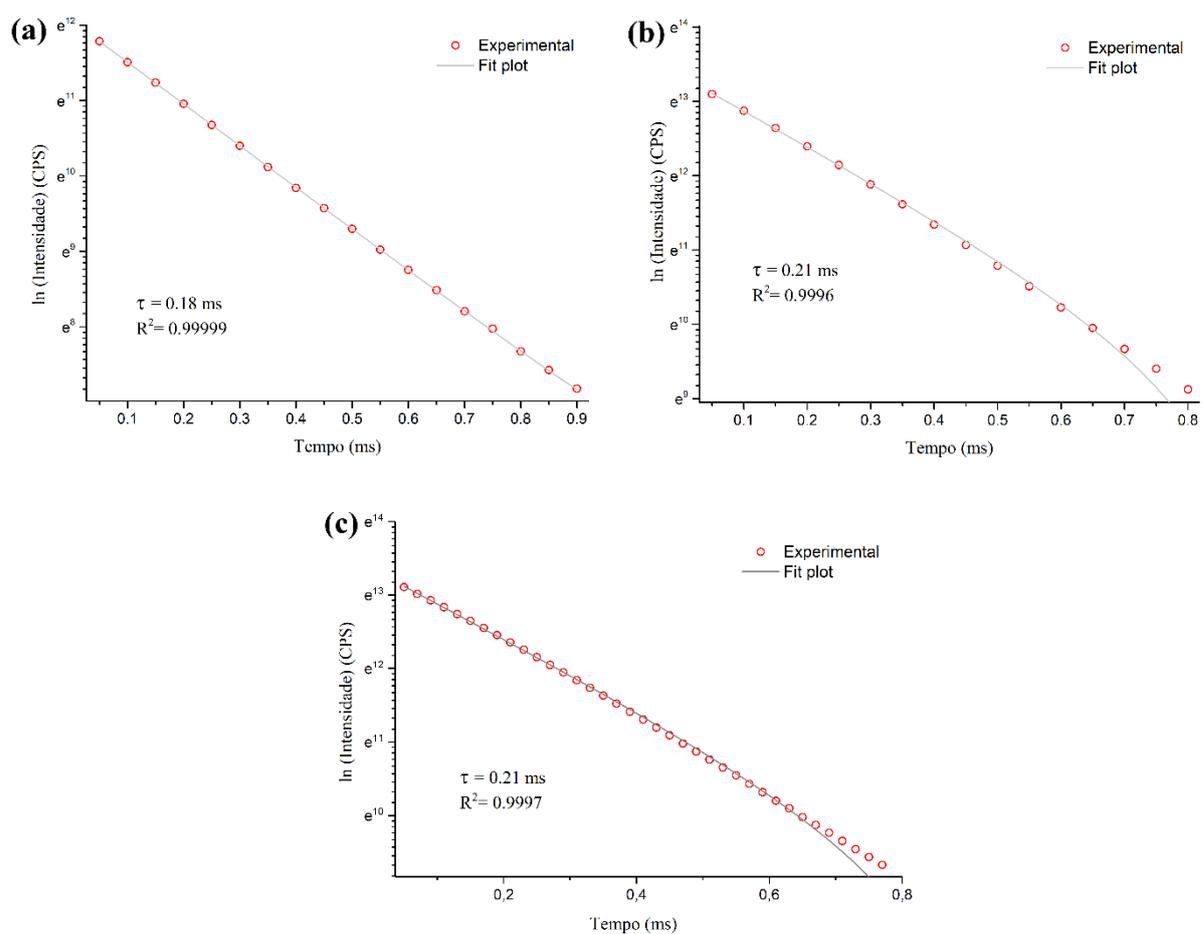


Figura A9 - Curvas de decaimento radiativo da Eu-MOF-EtOH após excitação em 338 (a), 395 nm (b) e 464 nm (c), e monitoramento da emissão em 615 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

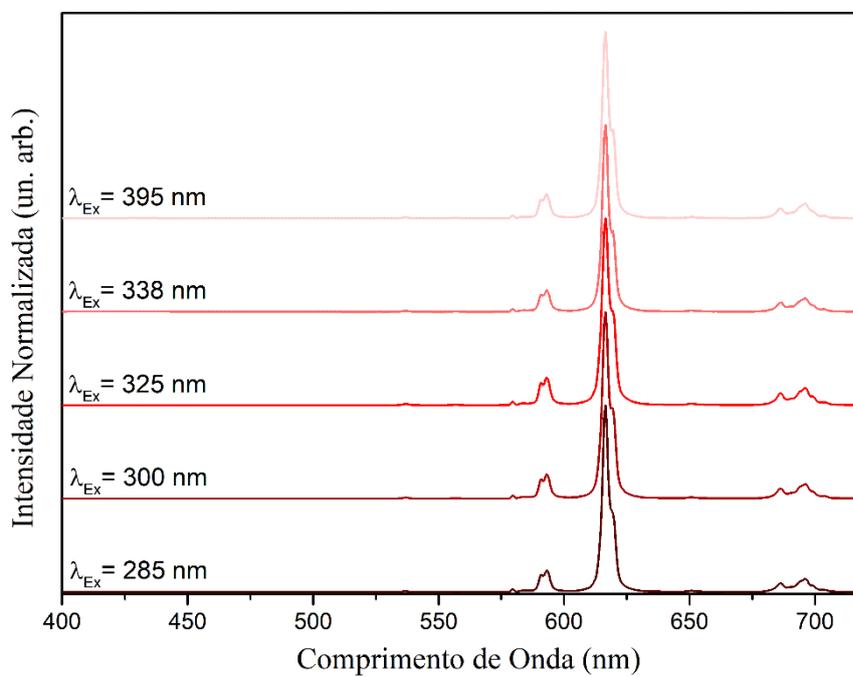


Figura A10 - Espectros de emissão da Eu-MOF-EtOH adquiridos sob excitação em 285, 300, 225, 338 e 395 nm.

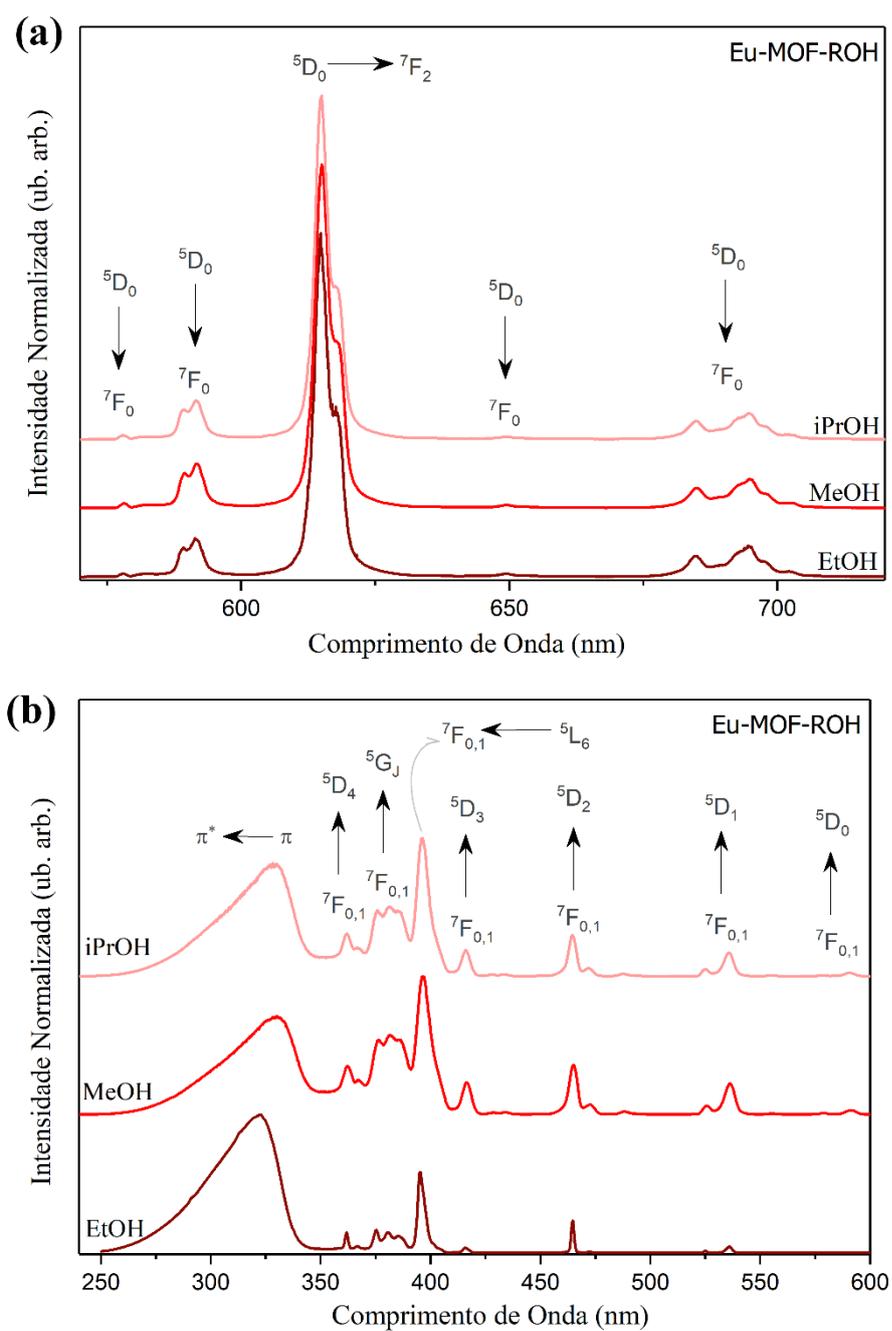


Figura A11 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) dos Eu-MOF-ROH (R = Me, Et e iPr) adquiridos a partir do monitoramento da emissão em 615 nm e sob excitação em 330 nm, respectivamente.

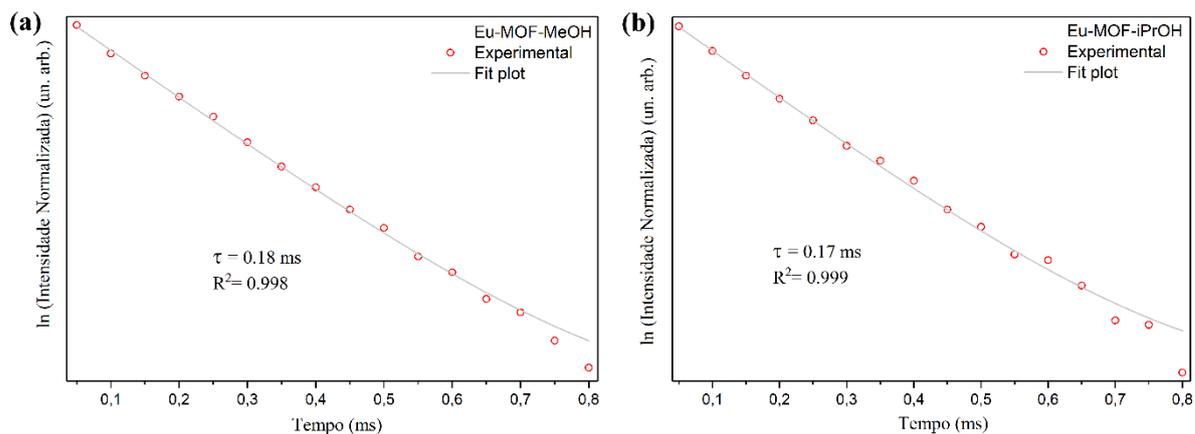


Figura A12 - Curvas de decaimento radiativo da Eu-MOF-MeOH (a) e Eu-MOF-iPrOH (b) após excitação em 330 nm e monitoramento da emissão em 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

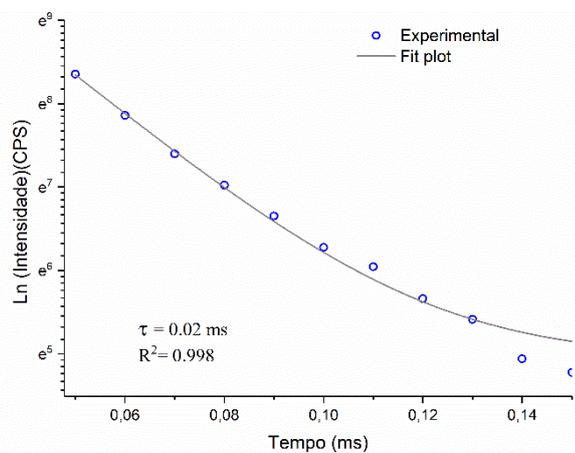


Figura A13 - Curvas de decaimento radiativo da Eu₁₀Gd₉₀-MOF-EtOH após excitação em 315 e monitoramento da emissão em 450 nm. Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

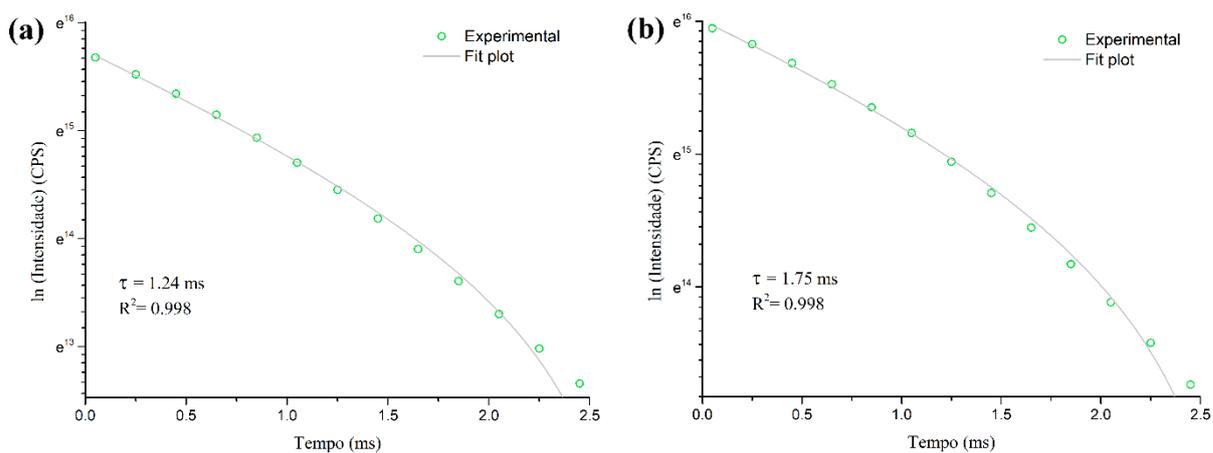


Figura A14 - Curvas de decaimento radiativo da Tb-MOF-EtOH após excitação em 270 (a) e 290 nm (b), e monitoramento da emissão em 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

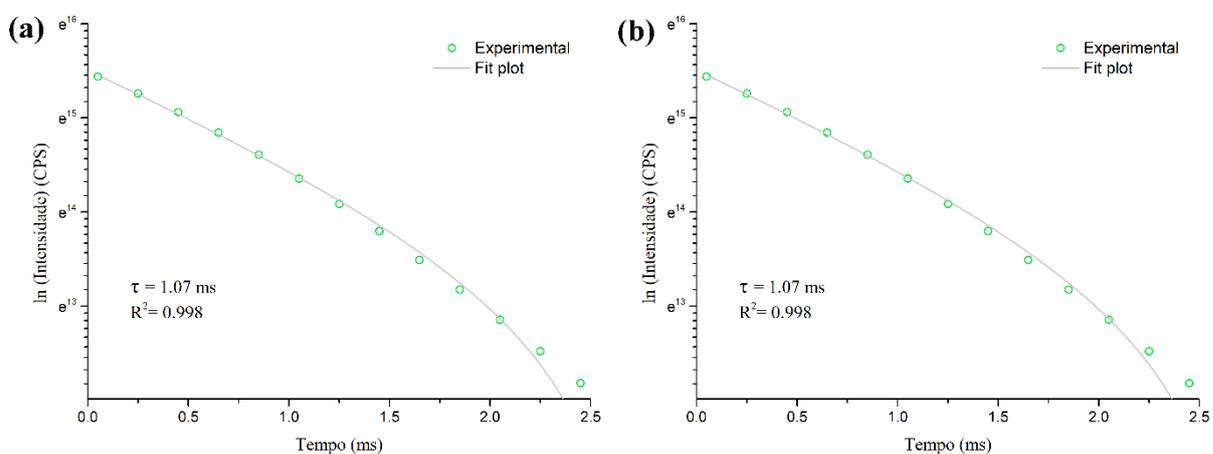


Figura A15 - Curvas de decaimento radiativo da Tb-MOF-EtOH após excitação em 323 (a) e 333 nm (b), e monitoramento da emissão em 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

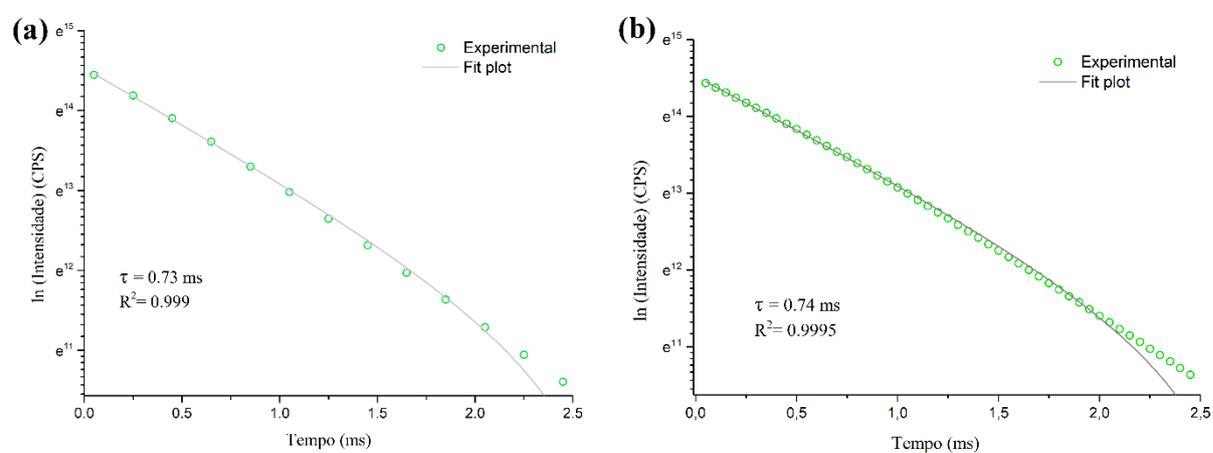


Figura A16 - Curvas de decaimento radiativo da Tb-MOF-EtOH adquirida após excitação em 380 (a) e 489 nm (b), e monitoramento da emissão em 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

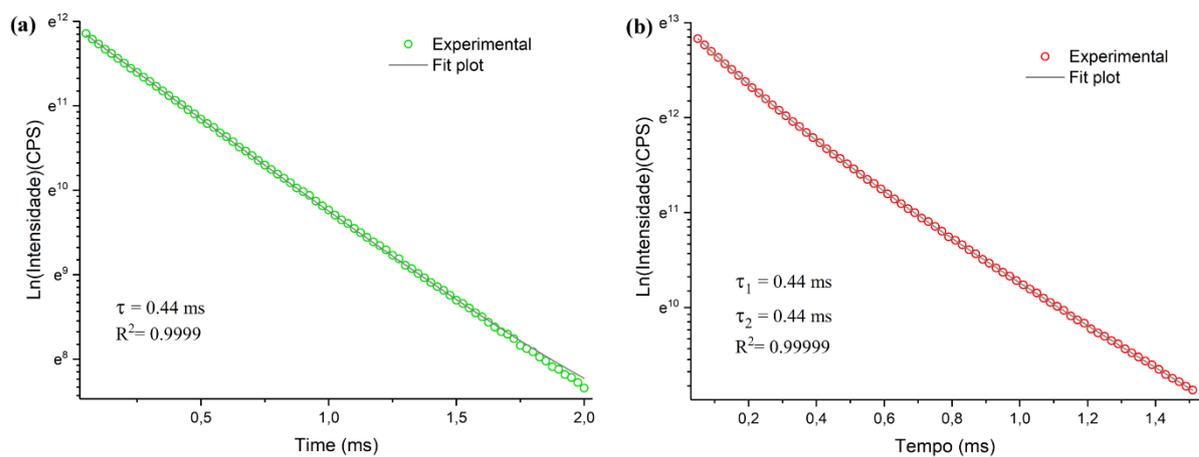


Figura A17 - Curvas de decaimento radiativo da Eu₂₅Tb₇₅-MOF-EtOH adquirida após excitação em 315 e monitoramento da emissão em (a) 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) e (b) 695 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$). Os fit exponencial e o tempo de vida estão inclusos.

Relatórios sobre a consistência e integridade das determinações de estrutura de monocristal

06/07/2015

checkCIF/PLATON page 2

checkCIF (basic structural check) running

Checking for embedded fcf data in CIF ...

Found embedded fcf data in CIF. Extracting fcf data from uploaded CIF, please wait

checkCIF/PLATON (basic structural check)

Structure factors have been supplied for datablock(s) EuMel, GdMel, NdMel, TbMel

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found.
Please wait while processing

[CIF dictionary](#)
[Interpreting this report](#)

[Structure factor report](#)

Datablock: EuMel

Bond precision:	C-C = 0.0085 Å	Wavelength=0.71073
Cell:	a=8.5028(4) b=13.1108(7) c=9.5831(4)	
	alpha=90 beta=96.038(4) gamma=90	
Temperature:	120 K	
	Calculated	Reported
Volume	1062.38(9)	1062.38(9)
Space group	P 21/n	P 21/n
Hall group	-P 2yn	-P 2yn
Moiety formula	C6 H8 Eu O10, H2 O	C12 O12 6-, 2 (Eu H8 O4 3+), 2(H2 O)
Sum formula	C6 H10 Eu O11	C12 H20 Eu2 O22
Mr	410.11	820.20
Dx, g cm ⁻³	2.564	2.564
Z	4	2
Mu (mm ⁻¹)	5.961	5.961
F000	788.0	788.0
F000'	787.90	
h, k, lmax	10, 16, 11	10, 16, 11
Nref	2084	2085
Tmin, Tmax	0.410, 0.621	0.630, 1.000
Tmin'	0.370	
Correction method=	# Reported T Limits: Tmin=0.630 Tmax=1.000	
AbsCorr =	MULTI-SCAN	
Data completeness=	1.000 Theta(max)= 25.993	
R(reflections)=	0.0352(1841) wR2(reflections)= 0.0861(2085)	
S =	1.072 Npar= 203	

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

●Alert level B

PLAT213_ALERT_2_B Atom C5 has ADP max/min Ratio 4.4 oblate
 PLAT222_ALERT_3_B Large Non-Solvent H Uiso(max)/Uiso(min) ... 7.8 Ratio
 PLAT417_ALERT_2_B Short Inter D-H..H-D H7B .. H11B .. 1.97 Ang.
 PLAT971_ALERT_2_B Check Calcd Residual Density 1.19A From O3 3.06 eA-3
 PLAT973_ALERT_2_B Check Calcd Positive Residual Density on Eu1 1.73 eA-3

●Alert level C

PLAT213_ALERT_2_C Atom C2 has ADP max/min Ratio 3.1 oblate
 PLAT342_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds 0.0085 Ang.
 PLAT971_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.82A From Eu1 2.24 eA-3
 PLAT972_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.78A From Eu1 -1.53 eA-3
 PLAT975_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.81A From O8 0.73 eA-3

http://vm02b.iucr.org/cgi-bin/checkcif_hkl.pl

06/07/2015

checkCIF/PLATON page 2

And 3 other PLAT975 Alerts[More ...](#)**Alert level G**

PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 15 Note
 PLAT004_ALERT_5_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension 3 Info
 PLAT042_ALERT_1_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check
 PLAT045_ALERT_1_G Calculated and Reported Z Differ by 2.00 Ratio
 PLAT083_ALERT_2_G SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large. 5.83 Why ?
 PLAT172_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records 2 Report
 PLAT764_ALERT_4_G Overcomplete CIF Bond List Detected (Rep/Expd) . 1.24 Ratio
 PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints 10 Note

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
 5 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
 8 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
 8 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
 13 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
 3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
 2 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
 1 ALERT type 5 Informative message, check

Datablock: TbMeI

Bond precision: C-C = 0.0085 A Wavelength=0.71073
 Cell: a=8.4321(8) b=13.1871(13) c=9.5505(10)
 alpha=90 beta=94.385(9) gamma=90
 Temperature: 120 K

	Calculated	Reported
Volume	1058.86(18)	1058.86(18)
Space group	P 21/n	P 21/n
Hall group	-P 2yn	-P 2yn
Moiety formula	C6 H8 O10 Tb, H2 O	C12 O12 6-, 2 (Tb H8 O4 3+), 2(H2 O)
Sum formula	C6 H10 O11 Tb	C12 H20 O22 Tb2
Mr	417.07	834.12
Dx, g cm-3	2.616	2.616
Z	4	2
Mu (mm-1)	6.737	6.737
F000	796.0	796.0
F000'	795.87	
h,k,lmax	10,16,11	10,16,11
Nref	2083	1958
Tmin,Tmax	0.551,0.764	0.810,1.000
Tmin'	0.540	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.810 Tmax=1.000
 AbsCorr = MULTI-SCAN
 Data completeness= 0.940 Theta(max)= 25.998
 R(reflections)= 0.0347(1705) wR2(reflections)= 0.0885(1958)
 S = 1.096 Npar= 203

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level B

PLAT029_ALERT_3_B _diffn_measured_fraction_theta_full Low 0.950 Note
 PLAT417_ALERT_2_B Short Inter D-H..H-D H7B .. H11B .. 2.01 Ang.
 PLAT417_ALERT_2_B Short Inter D-H..H-D H9A .. H11B .. 2.01 Ang.
 PLAT971_ALERT_2_B Check Calcd Residual Density 1.16A From Tb1 3.05 eA-3
 PLAT971_ALERT_2_B Check Calcd Residual Density 1.18A From O3 2.87 eA-3

Alert level C

PLAT088_ALERT_3_C Poor Data / Parameter Ratio 9.65 Note
 PLAT213_ALERT_2_C Atom C2 has ADP max/min Ratio 3.2 prolat

And 2 other PLAT213 Alerts[More ...](#)

PLAT222_ALERT_3_C Large Non-Solvent H Uiso(max)/Uiso(min) ... 6.0 Ratio

http://vm02b.iucr.org/cgi-bin/checkcif_hkl.pl

06/07/2015

checkCIF/PLATON page 2

PLAT342_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds 0.0085 Ang.
 PLAT369_ALERT_2_C Long C(sp2)-C(sp2) Bond C4 - C6 .. 1.54 Ang.
 PLAT480_ALERT_4_C Long H...A H-Bond Reported H11A .. O5 .. 2.63 Ang.
 PLAT480_ALERT_4_C Long H...A H-Bond Reported H11A .. O5 .. 2.63 Ang.
 PLAT906_ALERT_3_C Large K value in the Analysis of Variance 5.016 Check
 PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 95 Report
 PLAT913_ALERT_3_C Missing # of Very Strong Reflections in FCF 1 Note
 PLAT971_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.22A From Tb1 1.75 eA-3
 PLAT975_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.99A From O3 0.73 eA-3

And 2 other PLAT975 Alerts

More ...

PLAT976_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.99A From O3 -0.63 eA-3

And 3 other PLAT976 Alerts

More ...

Alert level G

PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 15 Note
 PLAT004_ALERT_5_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension 3 Info
 PLAT042_ALERT_1_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check
 PLAT045_ALERT_1_G Calculated and Reported Z Differ by 2.00 Ratio
 PLAT172_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records 3 Report
 PLAT764_ALERT_4_G Overcomplete CIF Bond List Detected (Rep/Expd) . 1.24 Ratio
 PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints 12 Note
 PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 30 Note

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
 5 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
 20 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
 8 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
 17 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
 8 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
 5 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
 1 ALERT type 5 Informative message, check

Datablock: GdMeI

Bond precision: C-C = 0.0155 A Wavelength=0.71073
 Cell: a=8.5326(7) b=13.2128(8) c=9.5883(8)
 alpha=90 beta=94.585(9) gamma=90
 Temperature: 295 K

	Calculated	Reported
Volume	1077.52(14)	1077.52(14)
Space group	P 21/n	P 21/n
Hall group	-P 2yn	-P 2yn
Moiety formula	C6 Gd O10, 0	C12 O12 6-, 2 (Gd H8 O4 3+), 2(H2 O)
Sum formula	C6 Gd O11	C12 H20 Gd2 O22
Mr	405.31	749.65
Dx, g cm-3	2.499	2.311
Z	4	2
Mu (mm-1)	6.209	6.198
F000	752.0	702.0
F000'	751.88	
h,k,lmax	10,15,11	10,15,11
Nref	1978	1977
Tmin,Tmax	0.135,0.617	0.237,0.626
Tmin'	0.091	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.237 Tmax=0.626
 AbsCorr = ANALYTICAL
 Data completeness= 0.999 Theta(max)= 25.395
 R(reflections)= 0.0633(1376) wR2(reflections)= 0.1593(1977)
 S = 1.008 Npar= 163

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
[test-name_ALERT_alert-type_alert-level](#).
 Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level A

http://vm02b.iucr.org/cgi-bin/checkcif_hkl.pl

06/07/2015

checkCIF/PLATON page 2

PLAT973_ALERT_2_A Check Calcd Positive Residual Density on Gd1 3.88 eA-3

Author Response: It is an artefact, probably caused by cutting of the Fourier Series Fuction in vicinity of the heavy atom

●Alert level B

CHEMW01_ALERT_1_B The ratio of given/expected molecular weight as calculated from the `_chemical_formula_sum` lies outside the range 0.95 <> 1.05
 Calculated formula weight = 830.7768
 Formula weight given = 749.6500

CHEMW03_ALERT_2_B WARNING: The ratio of given/expected molecular weight as calculated from the `_atom_site*` data lies outside the range 0.95 <> 1.05

From the CIF: `_cell_formula_units_Z` 2
 From the CIF: `_chemical_formula_weight` 749.65
 TEST: Calculate formula weight from `_atom_site_*`

atom	mass	num	sum
C	12.01	12.00	144.13
H	1.01	0.00	0.00
O	16.00	22.00	351.98
Gd	157.25	2.00	314.50
Calculated formula weight			810.61

PLAT043_ALERT_1_B Calculated and Reported Mol. Weight Differ by .. 30.49 Check

Author Response: Due to low resolution of measurement Hydrogen atoms were not localized in this structure. It is assumed they follow the pattern found in the other isomorphous crystals

PLAT306_ALERT_2_B Isolated Oxygen Atom (H-atoms Missing ?) O11 Check

PLAT971_ALERT_2_B Check Calcd Residual Density 1.17A From Gd1 3.15 eA-3

PLAT971_ALERT_2_B Check Calcd Residual Density 1.17A From Gd1 2.60 eA-3

●Alert level C

CHEMW01_ALERT_1_C The difference between the given and expected weight for compound is greater 1 mass unit. Check that all hydrogen atoms have been taken into account.

RINTA01_ALERT_3_C The value of Rint is greater than 0.12

Rint given 0.172

PLAT041_ALERT_1_C Calc. and Reported SumFormula Strings Differ Please Check

PLAT068_ALERT_1_C Reported F000 Differs from Calcd (or Missing)... Please Check

PLAT213_ALERT_2_C Atom C3 has ADP max/min Ratio 3.4 oblate

PLAT213_ALERT_2_C Atom C5 has ADP max/min Ratio 3.1 prolat

PLAT241_ALERT_2_C High Ueq as Compared to Neighbors for O1 Check

PLAT342_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds 0.0155 Ang.

PLAT906_ALERT_3_C Large K value in the Analysis of Variance 2.834 Check

PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 2 Report

PLAT972_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.98A From Gd1 -1.78 eA-3

And 4 other PLAT972 Alerts

More ...

PLAT975_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.53A From O7 1.35 eA-3

And 3 other PLAT975 Alerts

More ...

●Alert level G

FORMU01_ALERT_2_G There is a discrepancy between the atom counts in the `_chemical_formula_sum` and the formula from the `_atom_site*` data.

Atom count from `_chemical_formula_sum`: C12 H20 Gd2 O22

Atom count from the `_atom_site` data: C12 Gd2 O22

CELLZ01_ALERT_1_G Difference between formula and atom_site contents detected.

CELLZ01_ALERT_1_G WARNING: H atoms missing from atom site list. Is this intentional?

From the CIF: `_cell_formula_units_Z` 2

From the CIF: `_chemical_formula_sum` C12 H20 Gd2 O22

TEST: Compare cell contents of formula and atom_site data

atom	Z*formula	cif sites	diff
C	24.00	24.00	0.00
H	40.00	0.00	40.00
Gd	4.00	4.00	0.00
O	44.00	44.00	0.00

PLAT004_ALERT_5_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension 3 Info

PLAT040_ALERT_1_G No H-atoms in this Carbon Containing Compound .. Please Check

PLAT042_ALERT_1_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check

PLAT045_ALERT_1_G Calculated and Reported Z Differ by 2.00 Ratio

http://vm02b.iucr.org/cgi-bin/checkcif_hkl.pl

06/07/2015

checkCIF/PLATON page 2

PLAT764_ALERT_4_G Overcomplete CIF Bond List Detected (Rep/Expd) . 1.24 Ratio

- 1 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
 6 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
 19 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
 8 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

- 10 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
 18 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
 4 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
 1 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
 1 ALERT type 5 Informative message, check

Datablock: NdMel

Bond precision: C-C = 0.0068 A Wavelength=0.71073
 Cell: a=8.5947(10) b=13.1870(15) c=9.6462(12)
 alpha=90 beta=96.496(14) gamma=90
 Temperature: 120 K

	Calculated	Reported
Volume	1086.3(2)	1086.3(2)
Space group	P 21/n	P 21/n
Hall group	-P 2yn	-P 2yn
Moiety formula	C6 H8 Nd 010, H2 O	C12 012 6-, 2 (Nd H8 04 3+), 2(H2 O)
Sum formula	C6 H10 Nd 011	C12 H20 Nd2 022
Mr	402.38	804.76
Dx, g cm-3	2.460	2.460
Z	4	2
Mu (mm-1)	4.836	4.836
F000	776.0	776.0
F000'	775.74	
h,k,lmax	10,16,12	10,16,12
Nref	2199	2200
Tmin,Tmax	0.180,0.284	0.606,1.000
Tmin'	0.095	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.606 Tmax=1.000
 AbsCorr = MULTI-SCAN
 Data completeness= 1.000 Theta(max)= 26.299
 R(reflections)= 0.0296(1986) wR2(reflections)= 0.0718(2200)
 S = 1.087 Npar= 203

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
[test-name_ALERT_alert-type_alert-level](#).
 Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level B

PLAT213_ALERT_2_B Atom C2 has ADP max/min Ratio 4.9 oblate

Alert level C

PLAT222_ALERT_3_C Large Non-Solvent H Uiso(max)/Uiso(min) ... 6.0 Ratio
 PLAT223_ALERT_4_C Large Solvent/Anion H Ueq(max)/Ueq(min) 3.7 Ratio
 PLAT369_ALERT_2_C Long C(sp2)-C(sp2) Bond C4 - C6 .. 1.53 Ang.
 PLAT417_ALERT_2_C Short Inter D-H..H-D H9A .. H11A .. 2.13 Ang.
 PLAT417_ALERT_2_C Short Inter D-H..H-D H9A .. H11B .. 2.11 Ang.
 PLAT972_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.82A From Nd1 -1.73 eA-3

And 2 other PLAT972 Alerts

More ...

PLAT976_ALERT_2_C Check Calcd Residual Density 0.97A From O3 -0.92 eA-3

And 2 other PLAT976 Alerts

More ...

Alert level G

PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 15 Note
 PLAT004_ALERT_5_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension 3 Info
 PLAT042_ALERT_1_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check
 PLAT045_ALERT_1_G Calculated and Reported Z Differ by 2.00 Ratio
 PLAT083_ALERT_2_G SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large. 6.45 Why ?
 PLAT172_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records 2 Report
 PLAT764_ALERT_4_G Overcomplete CIF Bond List Detected (Rep/Expd) . 1.24 Ratio

http://vm02b.iucr.org/cgi-bin/checkcif_hkl.pl

06/07/2015

checkCIF/PLATON page 2

PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints 10 Note

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
1 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
11 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
8 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
12 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
2 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
3 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
1 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E*, you should make sure that [full publication checks](#) are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

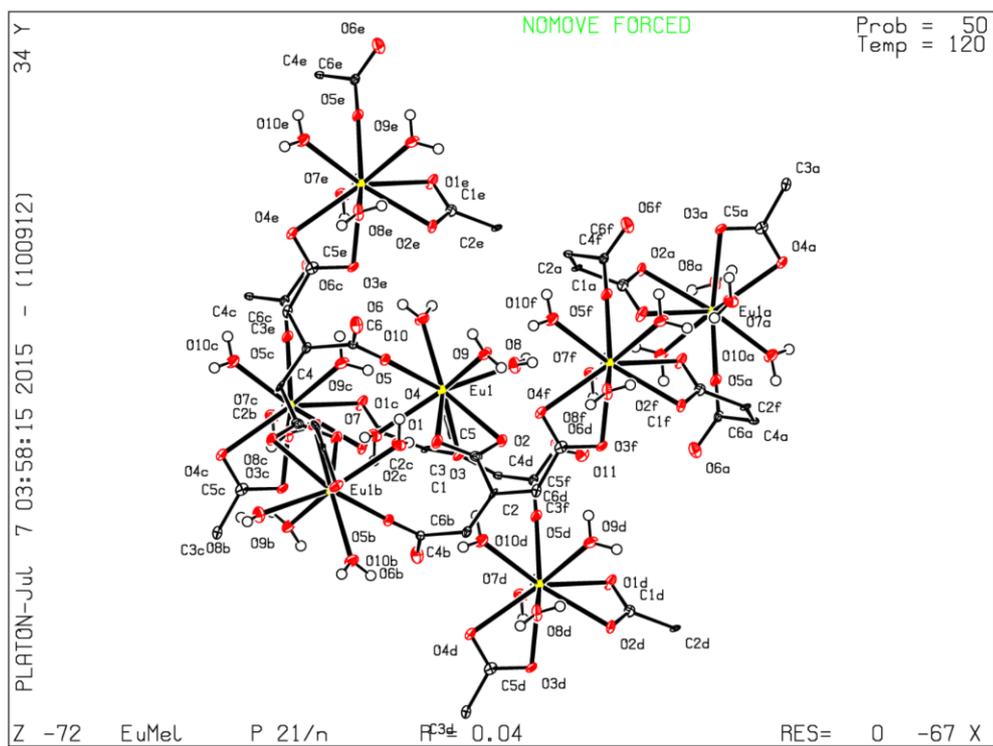
Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 21/06/2015; check.def file version of 21/06/2015

Datablock EuMel - ellipsoid plot

06/07/2015

checkCIF/PLATON page 2

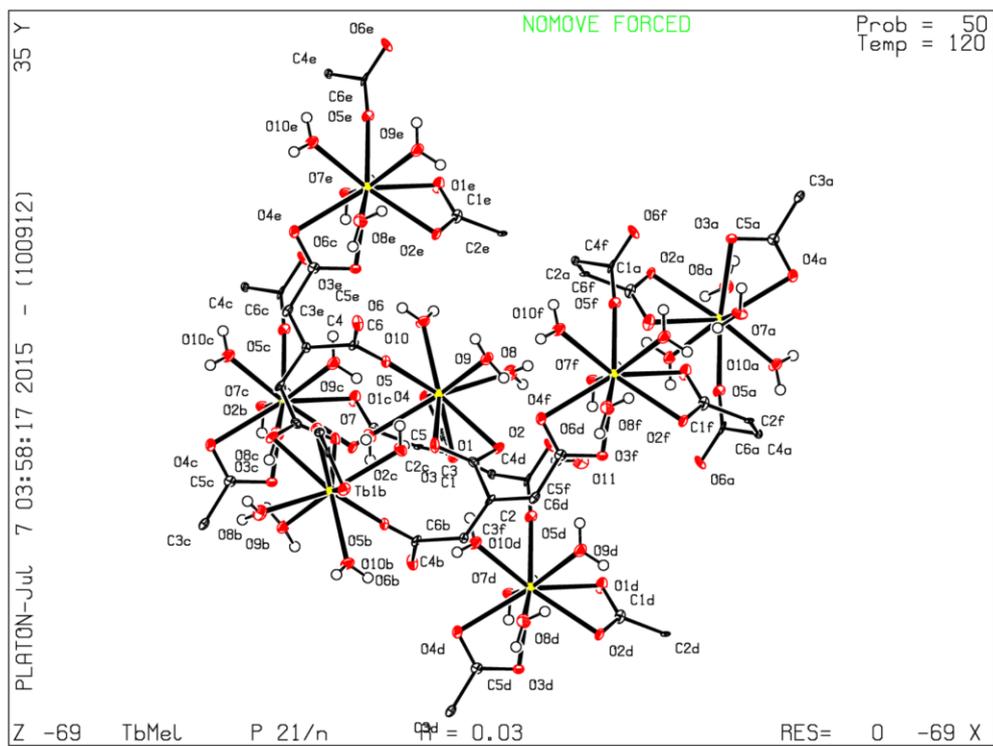


Datablock TbMel - ellipsoid plot

http://vm02b.iucr.org/cgi-bin/checkcif_hkl.pl

06/07/2015

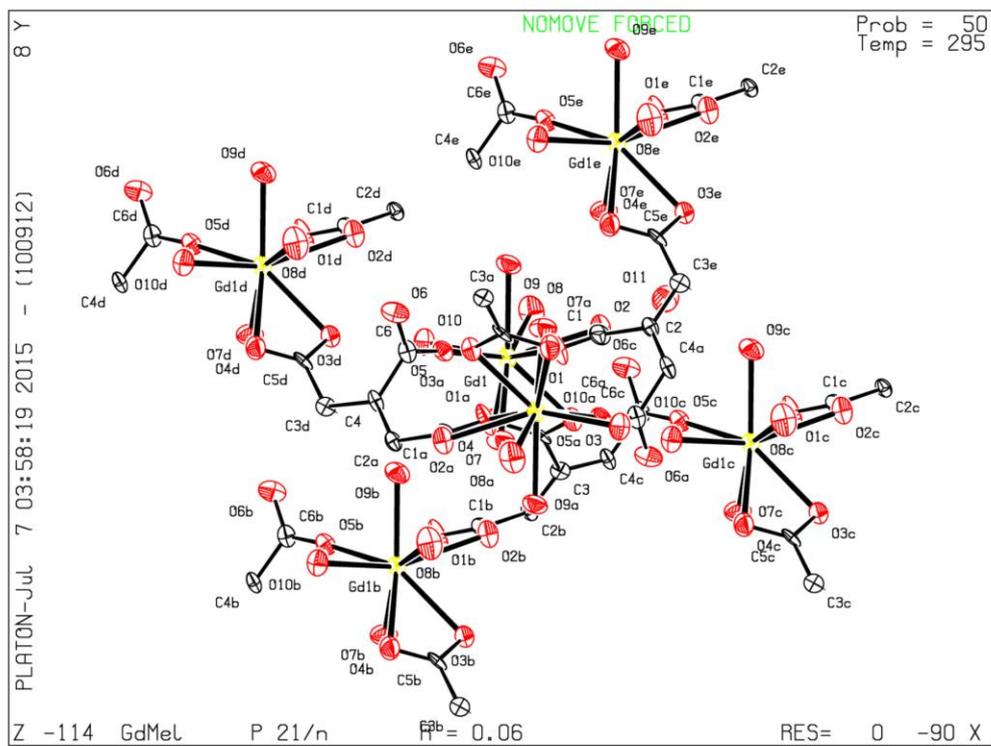
checkCIF/PLATON page 2



Datablock GdMeI - ellipsoid plot

06/07/2015

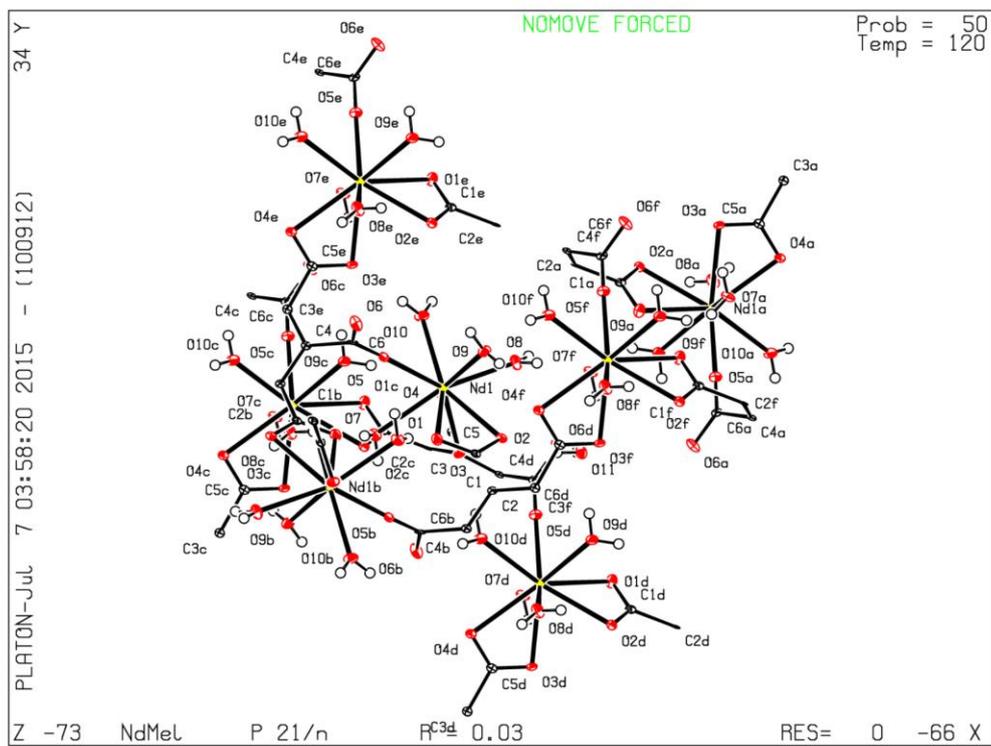
checkCIF/PLATON page 2



Datablock NdMeI - ellipsoid plot

06/07/2015

checkCIF/PLATON page 2



Download CIF editor (pubCIF) from the IUCr
Download CIF editor (enCIFer) from the CCDC
Test a new CIF entry

http://vm02b.iucr.org/cgi-bin/checkcif_hkl.pl

APÊNDICE B - INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES AO CAPÍTULO 04

Este apêndice contém informações comprobatórias e que fornecem suporte às hipóteses levantadas nos estudos de propriedades físicas e fotofísicas realizados no capítulo 4 desta tese.

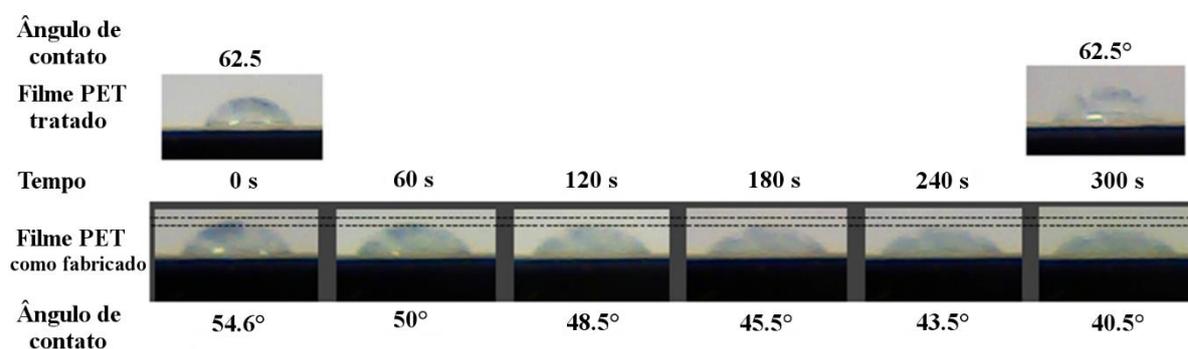


Figura B1 - Comportamento das morfologias de gotas e angulos nos ensaios de molhabilidade da tinta R-MOF em folhas de PET como preparada e tratada.

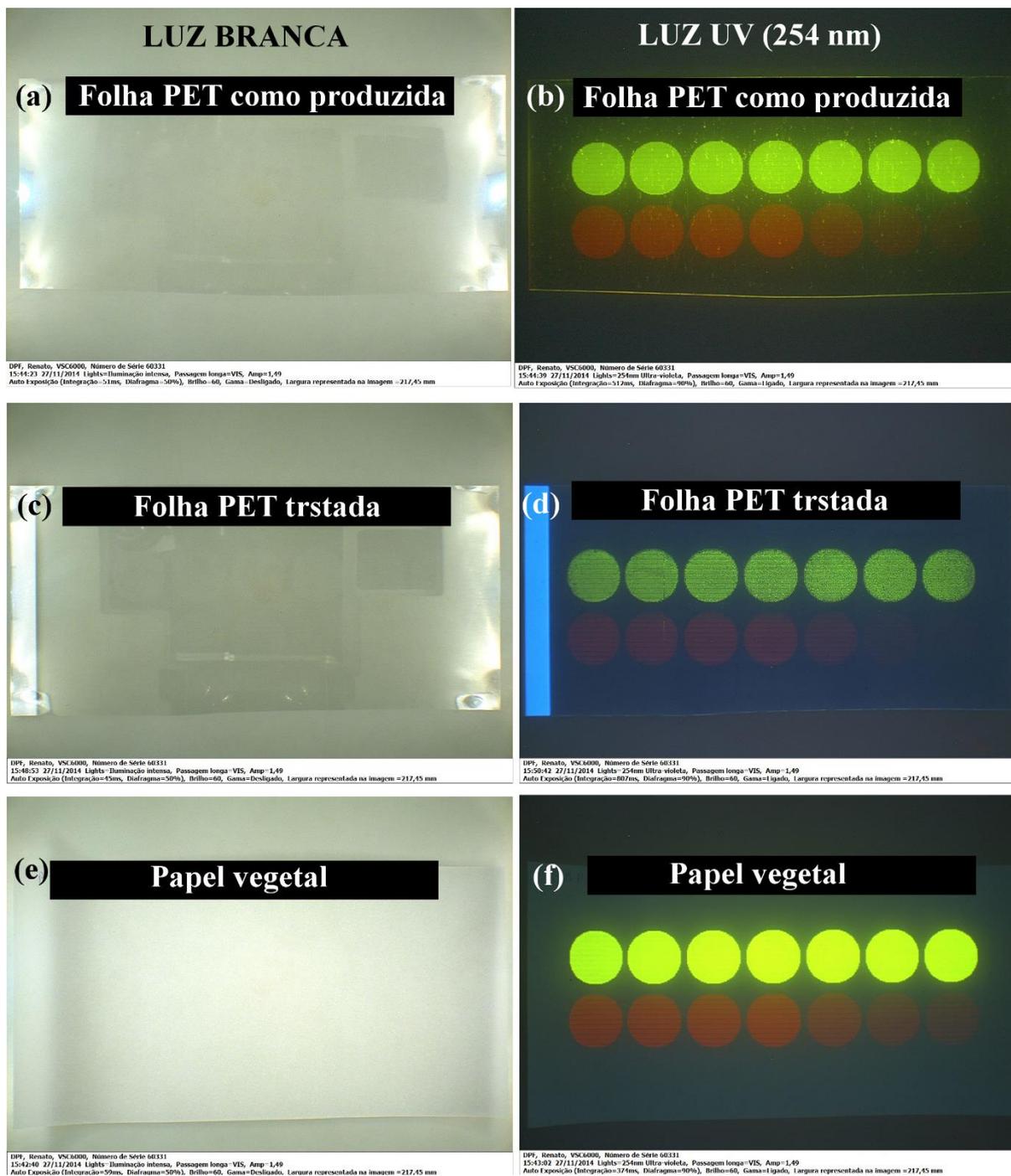


Figura B2 - Fotos VSC de círculos de R- e G-MOF impresso em substratos de PET como produzidos ((a) e (b)) e tratados ((c) e (d)), e papel vegetal ((e) e (f)) variando as densidades de pontos de tinta Ln-MOF/solução de etanol sob luz branca ((a), (c) e (e)) e luz UV ((b), (d) e (f)).

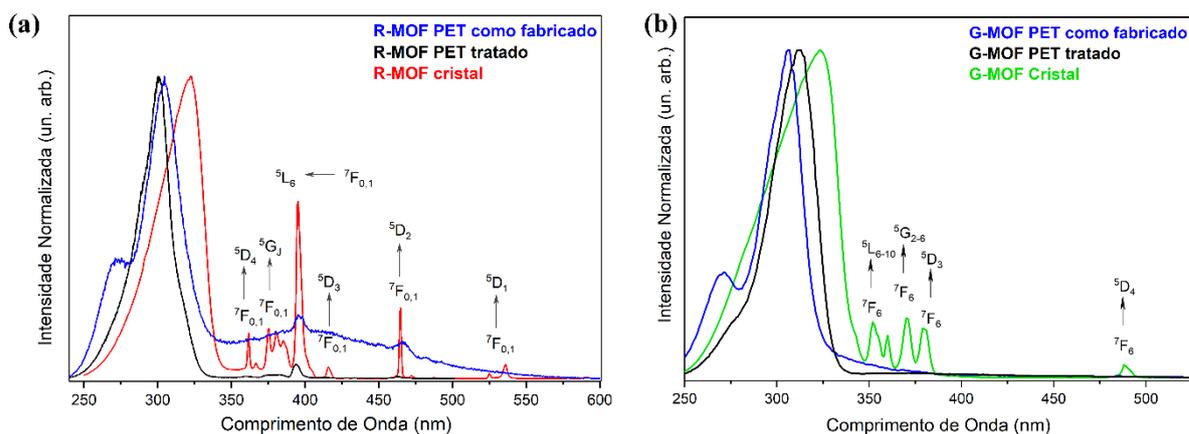


Figura B3 - Espectros de excitação de R-MOF (a) e G-MOF (b), e seus respectivos impressos em PET como produzido e PET tratado. As emissões foram monitoradas em 615 nm (Eu^{3+}) e 545 nm (Tb^{3+}).

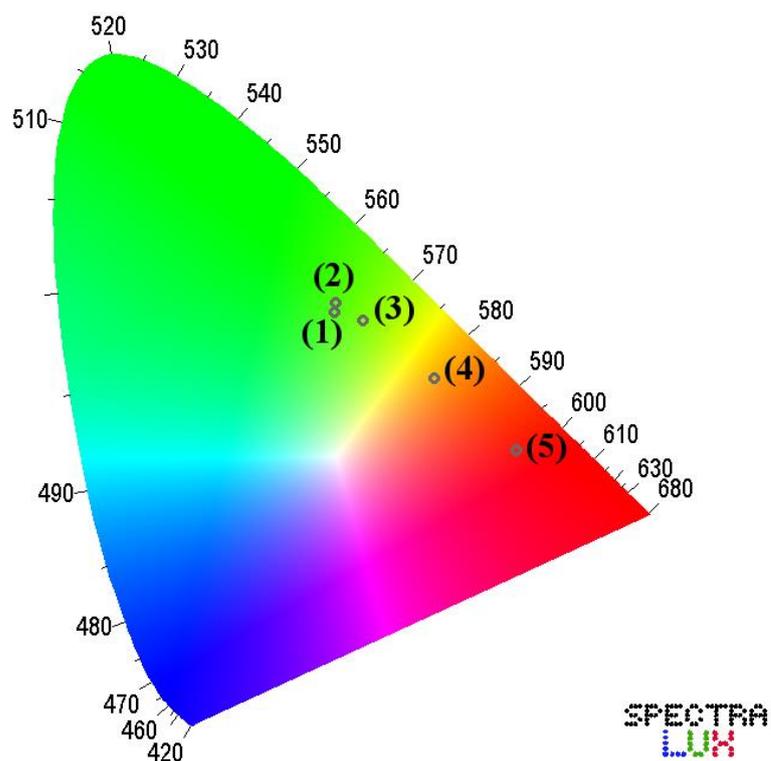


Figura B4 - Diagrama de cromaticidade ilustrando as cores correspondentes aos espectros de emissão ($\lambda_{\text{EX}} = 254$ nm) de padrões impressos variando proporções de R- e G-MOF.

— Síntese de Mix-Eu₂₅Tb₇₅-MOF

O sistema Eu₂₅Tb₇₅-MOF foi obtido com o intuito de comprovar a dependência das propriedades espectroscópicas (processos de transferência de energia entre íons Ln³⁺) de uma rede de coordenação composta pelo ácido melítico e os íons Eu³⁺ e Tb³⁺. Nesse sentido, cristais de Eu₂₅Tb₇₅-MOF (25 e 75 correspondem aos percentuais relativo destes íons utilizados na síntese) foram sintetizados de forma semelhante aos reportados para as Ln-MOFs no Capítulo 3, substituindo-se apenas os sais dos metais pela mistura de 0,5 mmol de Eu(NO₃)₃•6H₂O com 1,5 mmol de Tb(NO₃)₃•6H₂O.

— Caracterizações estrutura e morfológica, e propriedades fotofísicas de Mix-Eu₂₅Tb₇₅-MOF

O padrão de difração de raios X de pó exibido pela Eu₂₅Tb₇₅-MOF estão em excelente concordância com o padrão calculado para a Tb-MOF (Figura B5). Tal como verificado para o sistema Eu₁₀Gd₉₀-MOF (ver Capítulo 3), isto indica que o protocolo de síntese acelerada por solvente de precipitação pode ser empregado na síntese de sistemas contendo mais de uma espécie metálica na fase cristalina das Ln-MOFs descritas no Capítulo 3.

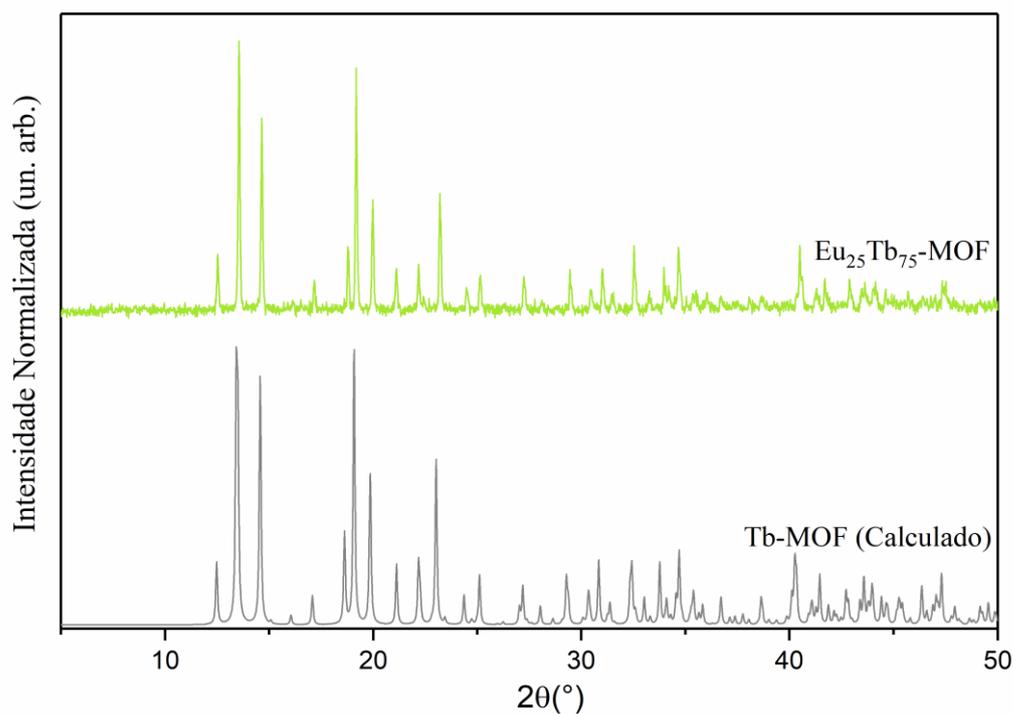


Figura B5 - Padrão experimental de raios X de pó do sistema misto Eu₂₅Tb₇₅-MOF e padrão calculado para a Tb-MOF.

A micrografia apresentada na Figura B5 mostra que os cristais de Eu₂₅Tb₇₅-MOF-EtOH apresentam distribuição aleatória de tamanho e morfologia, sendo possível observar estruturas prismáticas bem definidas e outras multifacetadas. As altas taxas de cristalização e nucleação também levam a formação de estruturas polinucleadas e geminação dos cristais.

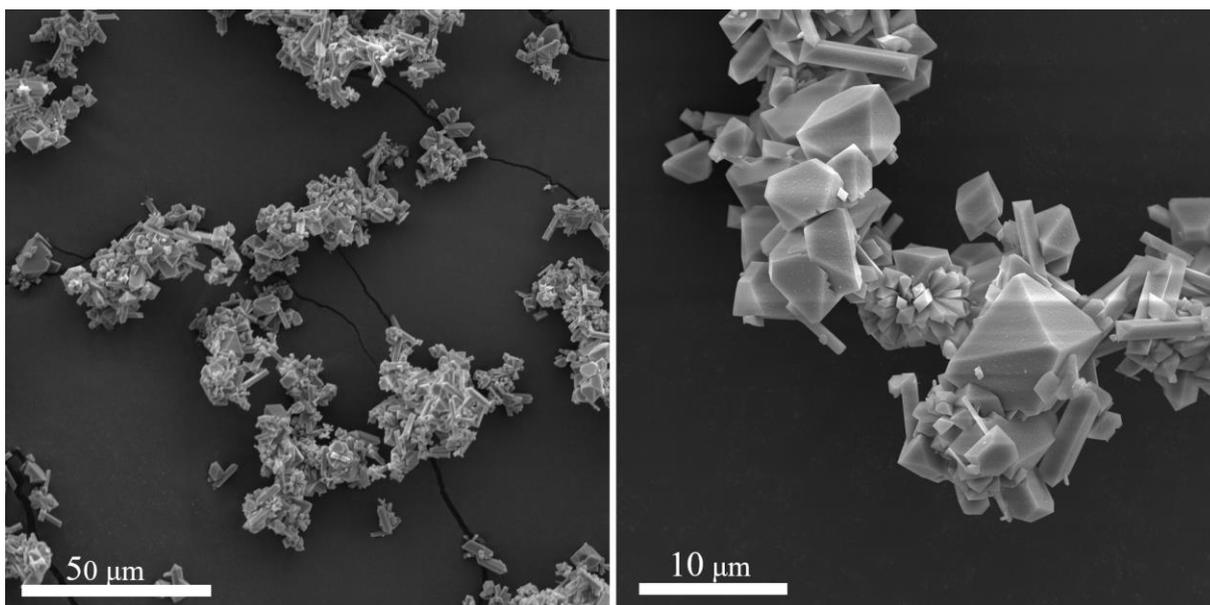


Figura B6 - Micrografias de cristais de $\text{Eu}_{25}\text{Tb}_{75}\text{-MOF-EtOH}$.

Em sistemas contendo pares Eu-Tb, por exemplo, os processos radiativos e de transferência de energia, $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$, envolvem os estados excitados $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} e, $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} (LE NATUR et al., 2013)(CARRASCO; PICCINELLI; BETTINELLI, 2017)(RODRIGUES et al., 2012).

O espectro de emissão apresentado na Fig. 3.26a foi adquirido para a amostra sólida em pó, na temperatura ambiente (22°C) e sob excitação em 320 nm. O perfil espectral exibe bandas de emissão típicas dos íons Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$; $J = 0, 1, 2, 3$ e 4) e Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$; $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ e 0), indicando a presença destes íons no material. Esta composição para o perfil espectral de emissão confere ao material uma cor de fotoluminescência verde-amarelo, com coordenada de cor $x = 0,378$ e $y = 0,527$) (Fig. 3.26b).

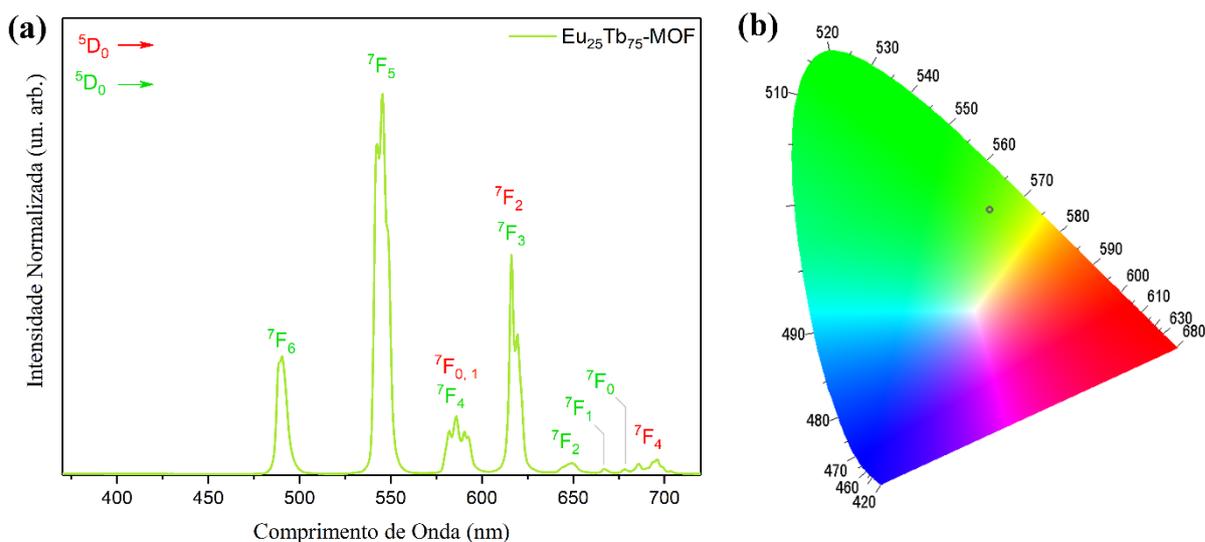


Figura 68 - (a) Espectro de emissão da Eu₂₅Tb₇₅-MOF adquirido sob excitação em 320 nm. (b) Diagrama de cromaticidade CIE contendo as cores de fotoluminescência da rede de coordenação mista Eu₂₅Tb₇₅-MOF-EtOH.

Uma primeira evidência da transferência de energia entre os íons Tb³⁺ e Eu³⁺ foi verificada através dos espectros de excitação, Fig 3.27, adquiridos através do monitoramento da emissão em 545 (⁵D₄ → ⁷F₅) e em 695 nm (⁵D₀ → ⁷F₄). Estes comprimentos de onda foram escolhidos de modo a propiciarem dados sem a influência de sobreposição espectral entre as bandas de emissão destes íons. Desse modo, verifica-se que as diferenças nos perfis espectrais ocorrem na região entre 340 e 550 nm. Comparando os perfis espectrais de excitação da Eu₂₅Tb₇₅-MOF-EtOH, com os da Eu-MOF-EtOH e da Tb-MOF-EtOH, fica evidente que a mudança no perfil espectral de excitação da Eu₂₅Tb₇₅-MOF-EtOH na região entre 340 e 390 nm sugere a ocorrência de transferência de energia Tb → Eu. Uma outra evidência da ocorrência de transferência de energia entre estes íons é o aumento do tempo de vida de emissão do íon aceitador (Eu³⁺) e consequente diminuição no tempo de vida de luminescência do doador (Tb³⁺). As curvas de decaimento radiativo para a Eu₂₅Tb₇₅-MOF-EtOH foram adquiridas sob excitação em 320 nm e monitoramento da emissão em 545 (⁵D₄ → ⁷F₅; Fig. A17a) e 694 nm (⁵D₀ → ⁷F₄; Fig. A17b). O perfil bi-exponencial apresentado pela curva de decaimento radiativo do aceitador ($\tau_{A1} = 0,19$ e $\tau_{A2} = 0,49$ ms) tem como origem a sensibilização dos íons Eu³⁺ através do ligante (tempo de vida mais curto) e em decorrência da transferência de energia Tb³⁺ →

Eu³⁺. A curva de decaimento radiativo do estado emissor do doador (⁵D₄) apresenta perfil monoexponencial, porém mais rápidas que a apresentada pela Tb-MOF-EtOH, com tempo de vida de $\tau_D = 0,44$ ms a temperatura ambiente. Esse perfil exponencial demonstra que o processo de transferência de energia ocorre na presença de migração de energia muito rápida entre estados ressonantes dos centros doadores (WEBER, 1971)(MISRA; MISHRA, 2007).

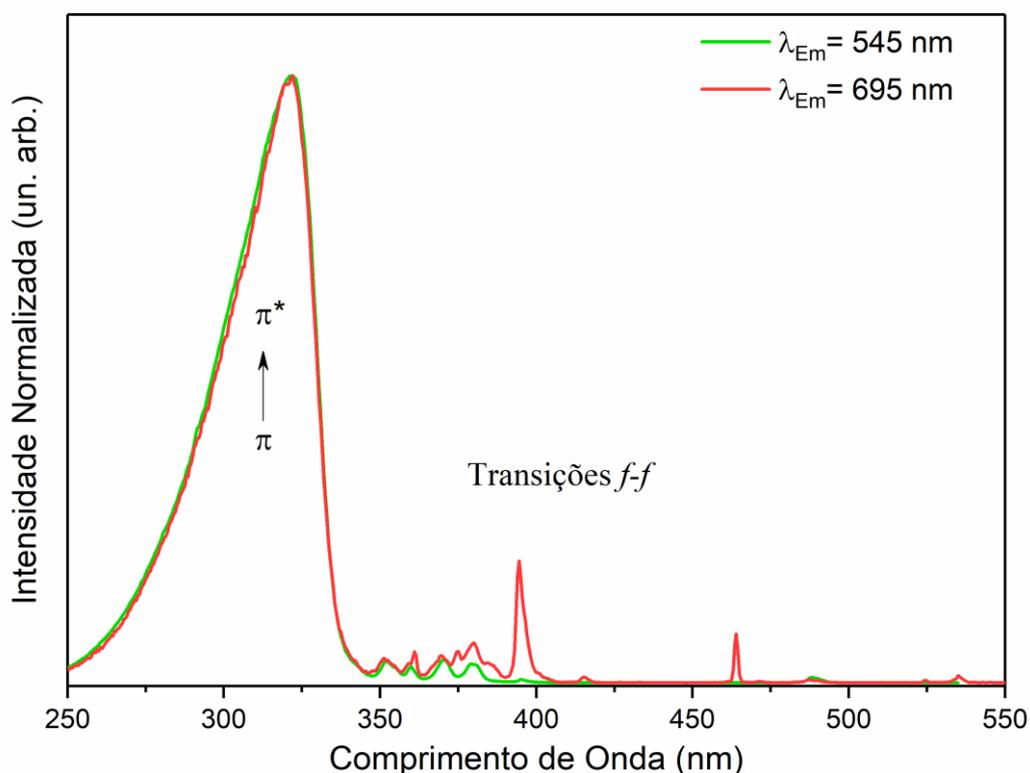


Figura 69 - Espectros de excitação da Eu₂₅Tb₇₅-MOF, adquiridos a partir do monitoramento da emissão em 545 e 695 nm.

Considerando que o efeito de concentração do lantanídeo é insignificante, a taxa (K_{ET}), a eficiência (η_{ET}) e a distância crítica (R_0) de transferência de energia Tb³⁺ → Eu³⁺ foram estimadas experimentalmente utilizando as equações a seguir (RODRIGUES et al., 2014)(CARRASCO; PICCINELLI; BETTINELLI, 2017)(RODRIGUES et al., 2012):

$$K_{ET} = \tau_{DA}^{-1} - \tau_D^{-1}$$

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}$$

$$K_{\text{ET}} = \tau_D^{-1} \left(\frac{R_0}{R} \right)^S$$

em que, R é a distância de um par de íons Ln^{3+} (6,10 Å), τ_D e τ_{DA} são os tempos de vida de luminescência do doador (Tb^{3+}) na ausência e na presença do aceitador (Eu^{3+}), respectivamente, e $S = 6$ para interações dipolares. Os valores de K_{ET} e η_{ET} são 1263 s^{-1} e 56%, respectivamente, enquanto que $R_0 = 6,33 \text{ Å}$. Esses resultados indicam que os íons Eu^{3+} a uma distância fora deste critério são excitados predominantemente pelo ligante ou por migração de energia $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Esta hipótese é suportada pelo perfil biexponencial apresentado pela curva de decaimento radiativo do estado emissor $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) sob excitação em 320 nm, no $\text{Eu}_{25}\text{Tb}_{75}\text{-MOF}$.

Referências

- CARRASCO, I.; PICCINELLI, F.; BETTINELLI, M. Luminescence of Tb-based materials doped with Eu^{3+} : case studies for energy transfer processes. **Journal of Luminescence**, v. 189, p. 71–77, set. 2017.
- LE NATUR, F. et al. Coordination Polymers Based on Heterohexanuclear Rare Earth Complexes: Toward Independent Luminescence Brightness and Color Tuning. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 6720–6730, 3 jun. 2013.
- MISRA, V.; MISHRA, H. Role of diffusion in excitation energy transfer and migration. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 9, p. 94511, 7 set. 2007.
- RODRIGUES, C. V. et al. Unusual photoluminescence properties of the 3D mixed-lanthanide-organic frameworks induced by dimeric structures: A theoretical and experimental approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 28, 2014.
- RODRIGUES, M. O. et al. Tb^{3+} Eu^{3+} energy transfer in mixed-lanthanide-organic frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 37, p. 19951–19957, 2012.
- WEBER, M. J. Luminescence Decay by Energy Migration and Transfer: Observation of Diffusion-Limited Relaxation. **Physical Review B**, v. 4, n. 9, p. 2932–2939, 1 nov. 1971.

APÊNDICE C - INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES AO CAPÍTULO 05

Este apêndice contém informações comprobatórias e que fornecem suporte às hipóteses levantadas nos estudos de propriedades fotofísicas realizados no capítulo 5 desta tese.

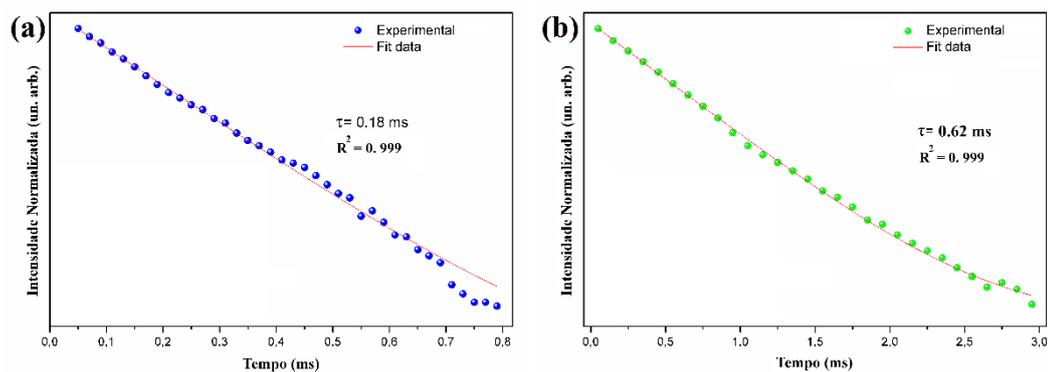


Figura C1 - Curvas de decaimento radiativo normalizadas das Eu-MOF (a) e Tb-MOF (b) após excitação em 312 nm e monitorando a emissão em 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) e 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), respectivamente. Os fit exponenciais e os tempos de vida estão inclusos.

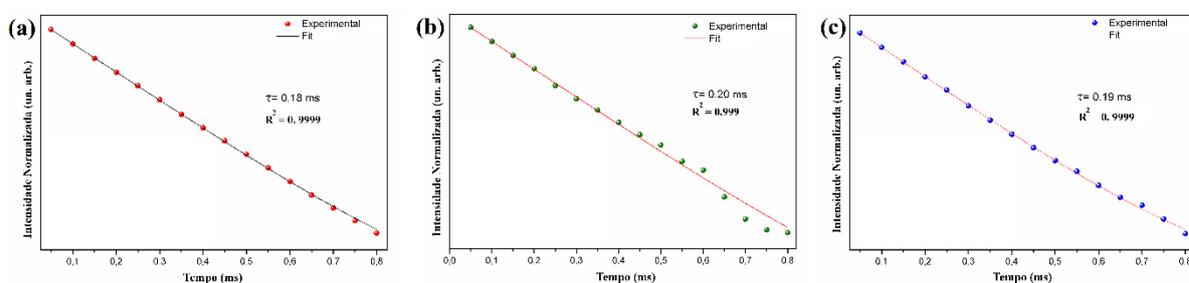


Figura C2 Curvas de decaimento radiativo normalizadas dos *A. niger*/Eu-MOF (a), *Trichoderma sp.*/Eu-MOF (b) e *P. macrosporus*/Eu-MOF (c) após excitação em 312 nm e monitorando a emissão em 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

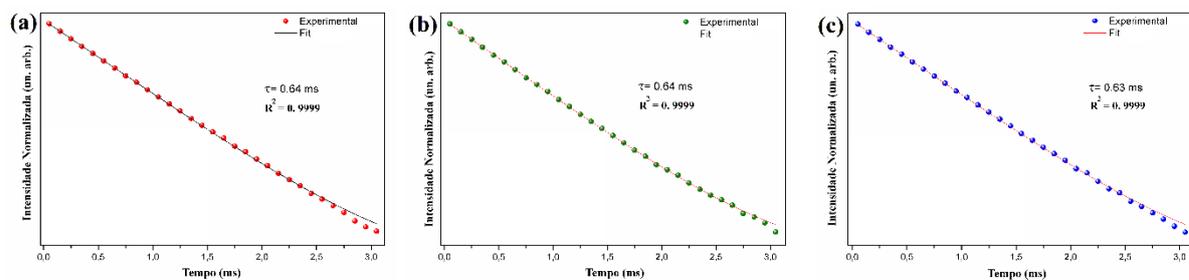


Figura C3 - Curvas de decaimento radiativo normalizadas dos *A. niger*/Tb-MOF (a), *Trichoderma sp.*/Tb-MOF (b) and *P. macrosporus*/Tb-MOF (c) após excitação em 312 nm and e monitorando a emissão 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$).

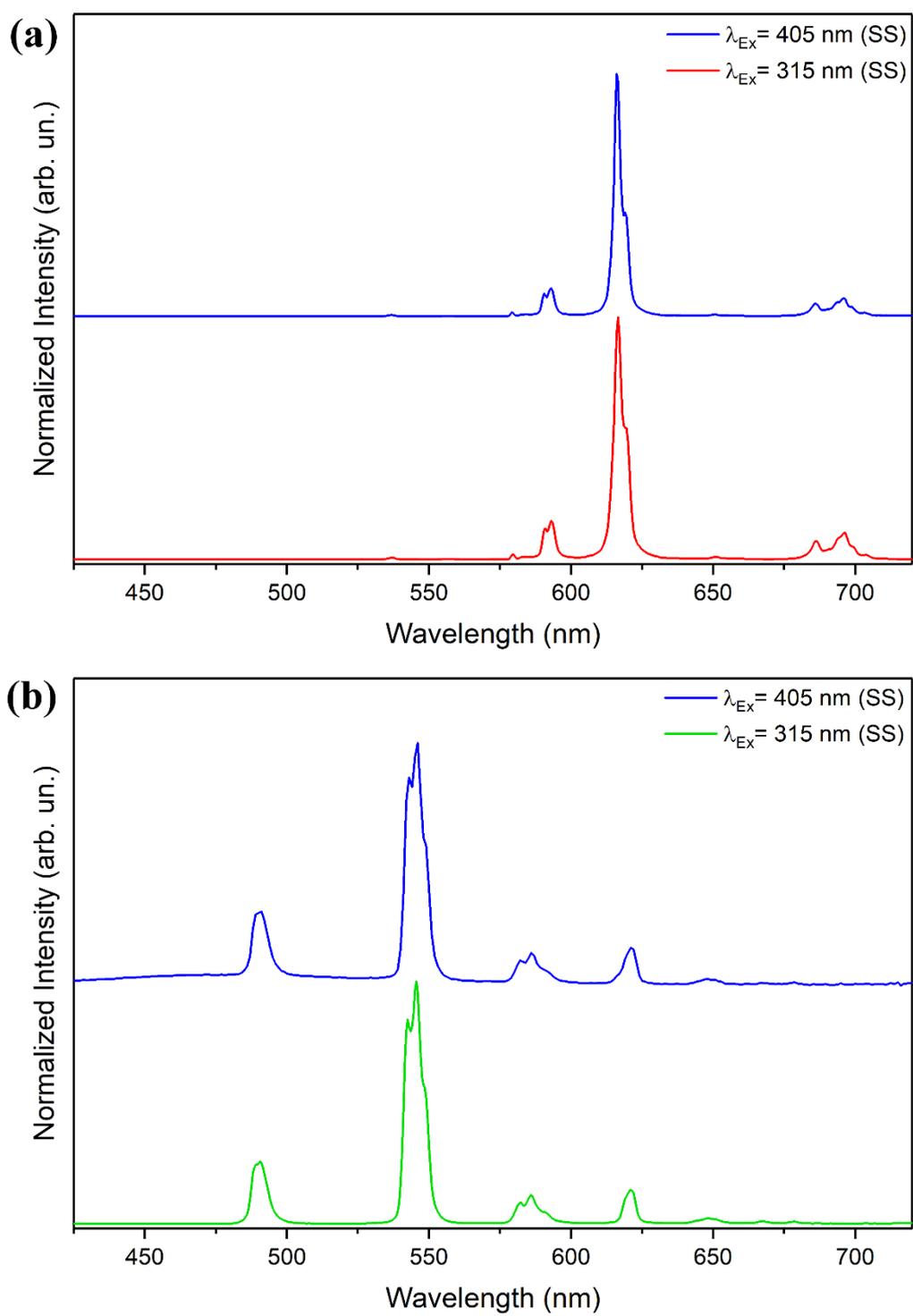


Figura C4 - Espectros de emissão de Eu-MOF (a) e Tb-MOF (b) obtidos sob excitação em 405 e 315 nm.

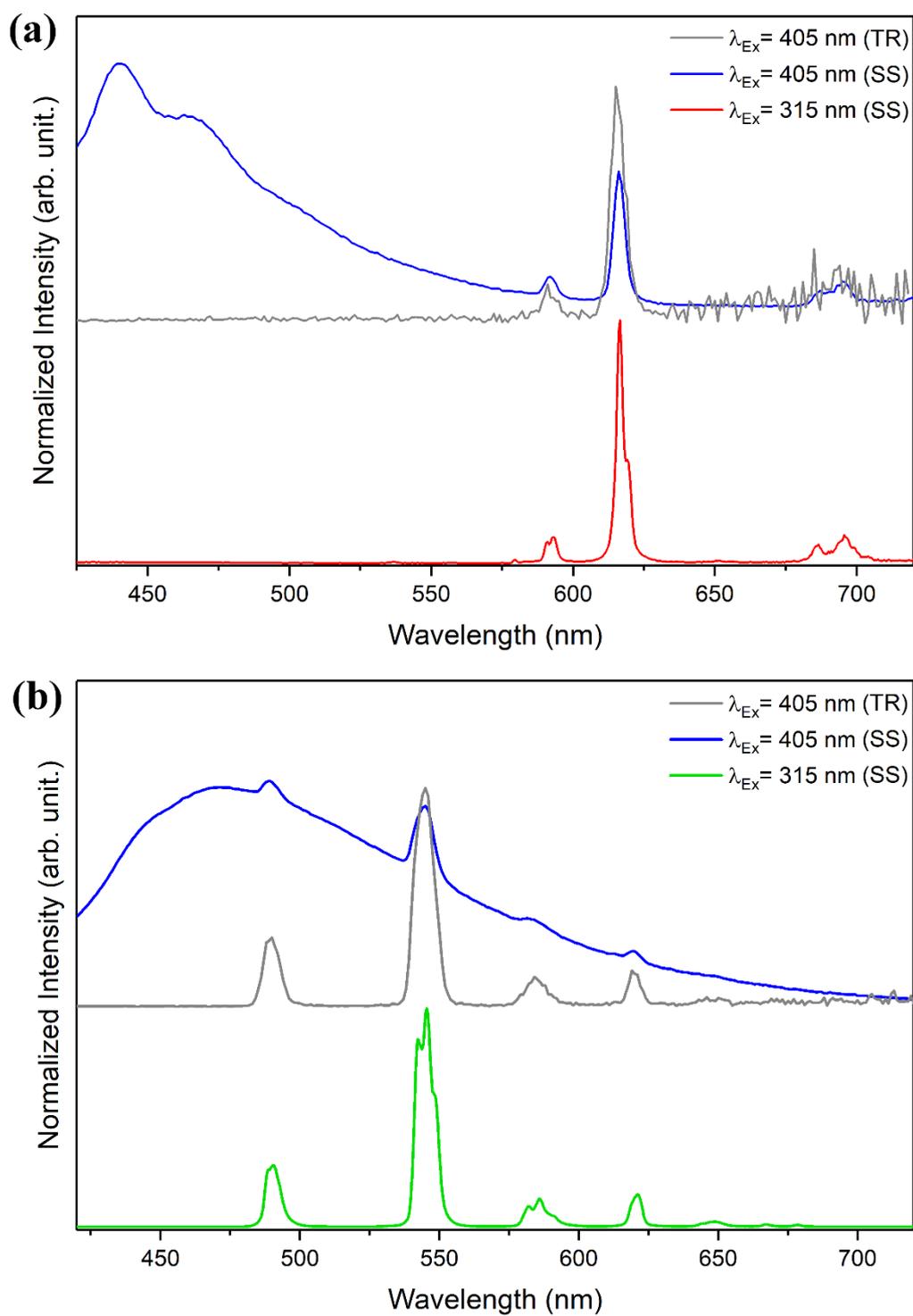


Figura C5 - Espectros de emissão do biohíbrido AN/Eu-MOF(a) e AN/Tb-MOF (b) obtidos sob regime contínuo (linha azul) e pulsado (linha cinza) de excitação em 405 nm, e espectros de emissão de Eu-MOF (linha vermelha) e Tb-MOF (linha verde) obtidos sob regime contínuo de excitação em 315 nm.

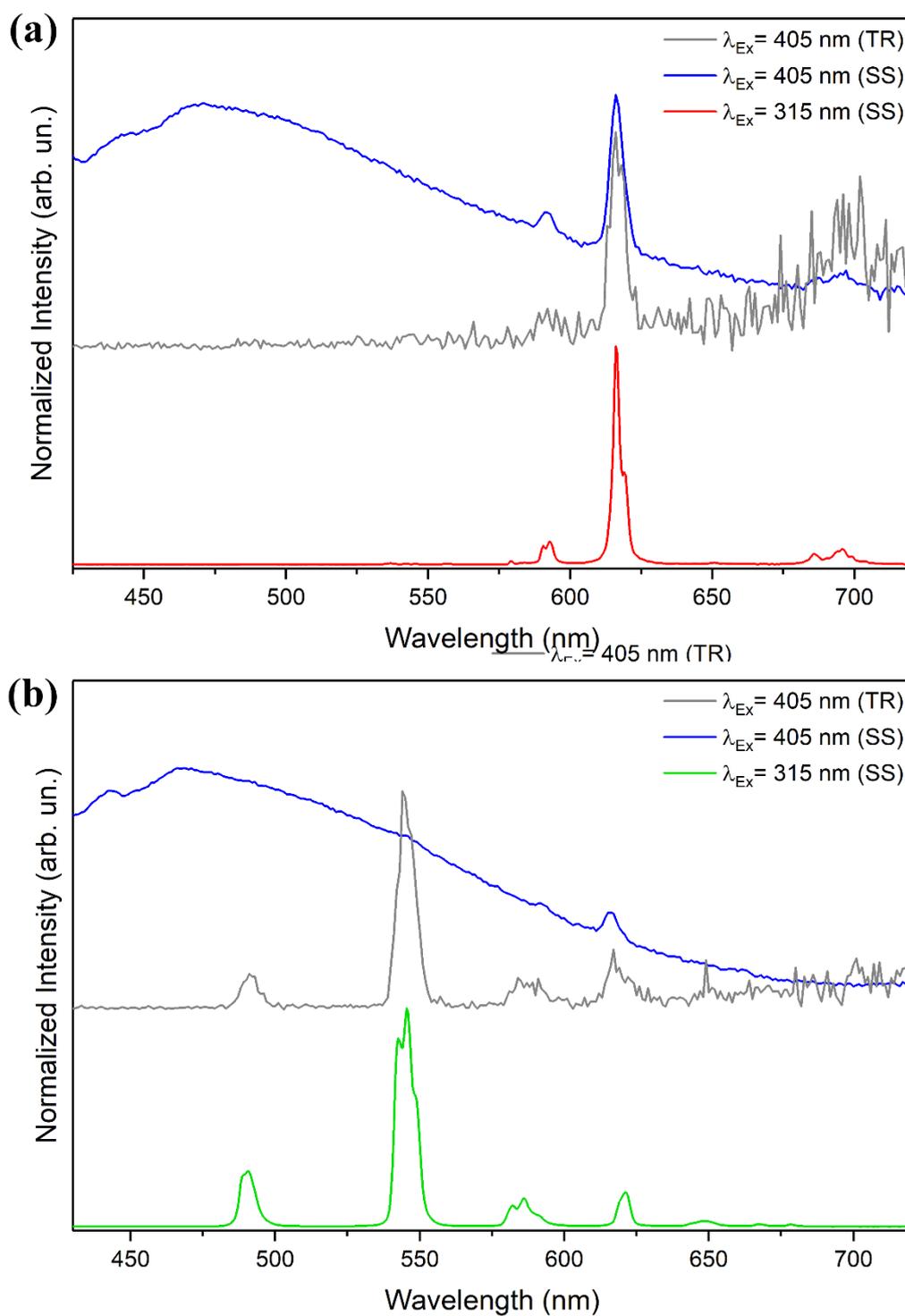


Figura C6 - Espectros de emissão do biohíbrido Pm/Eu-MOF(a) e Pm/Tb-MOF (b) obtidos sob regime contínuo (linha azul) e pulsado (linha cinza) de excitação em 405 nm, e espectros de emissão de Eu-MOF (linha vermelha) e Tb-MOF (linha verde) obtidos sob regime contínuo de excitação em 315 nm.

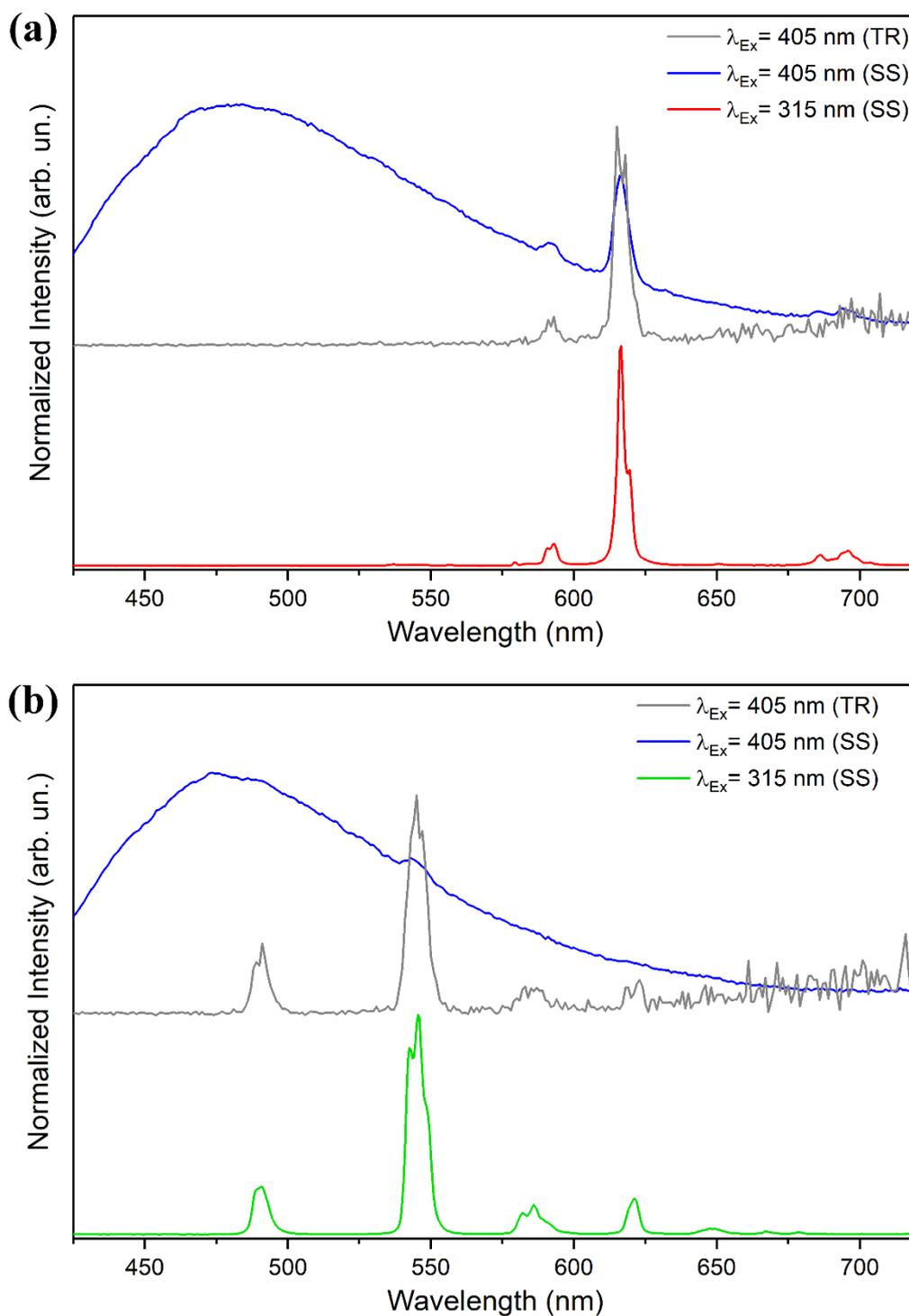


Figura C7 - Espectros de emissão do biohíbrido Trich/Eu-MOF(a) e Trich/Tb-MOF (b) obtidos sob regime contínuo (linha azul) e pulsado (linha cinza) de excitação em 405 nm, e espectros de emissão de Eu-MOF (linha vermelha) e Tb-MOF (linha verde) obtidos sob regime contínuo de excitação em 315 nm.

APÊNDICE D - CURRÍCULUM

Nome Leonis Lourenço da Luz
e-mail: leonisll@yahoo.com.br; leonis.luz@ufpe.br;

Formação acadêmica/titulação

- 2014-2019** Doutorado em Química.
 Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil
 Orientador: Severino Alves Júnior
 Co-orientador: Marcelo Oliveira Rodrigues
 Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco
- 2012 - 2014** Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Química.
 Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil
 Título: Uso de Epitaxia em Fase Líquida na Obtenção de Redes de Coordenação Heteroestruturadas Contendo Íons Lantanídeos, Ano de obtenção: 2014
 Orientador: Severino Alves Júnior
 Co-orientador: Marcelo Oliveria Rodrigues
 Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2004 - 2011** Graduação em Licenciatura.
 Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil
 Título: Estudo Sistemático de Parâmetros Experimentais e sua Influência na Estrutura de Compostos de Coordenação
 Orientador: Severino Alves Júnior

Formação complementar

- 2013 - 2013** Curso de curta duração em X-ray Crystallography on Monocrystals. (Carga horária: 8h).
 Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil
- 2012 - 2012** Curso de curta duração em Neutrons and X-rays, two powerful probes for mate. (Carga horária: 4h).
 Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil
- 2012 - 2012** Curso de curta duração em Modelagem de nanopartículas através de técnica de. (Carga horária: 4h).
 Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil
- 2012 - 2012** Curso de curta duração em Epitaxial thin films obtained by polymer assisted. (Carga horária: 4h).
 Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

- MILANI, RAQUEL; **DA LUZ, LEONIS L.**; DE ARAÚJO, ANA CLÁUDIA V.; RODRIGUES, NAILTON M.; FALCÃO, EDUARDO H.L.; DE AZEVEDO, WALTER M.; DA COSTA, NIVAN B.; CARDOSO, MATEUS B.; FREIRE, RICARDO O.; JÚNIOR, SEVERINO A.
Improving the Quantum Efficiency of the Lanthanide-Organic Framework [Eu²⁺(MELL)(H₂O)₆] by Heating: A Simple Strategy to Produce Efficient Luminescent Devices. JOURNAL OF LUMINESCENCE. , v.00, p.00 - , 2017.
- SILVA, JOSÉ YAGO RODRIGUES; **DA LUZ, LEONIS LOURENÇO**; MAURICIO, FILIPE GABRIEL MARTINEZ; VASCONCELOS ALVES, IANE BEZERRA; FERRO, JAMYLLÉ NUNES DE SOUZA; BARRETO, EMILIANO; WEBER, INGRID TAVORA; DE AZEVEDO, WALTER MENDES; JÚNIOR, SEVERINO ALVES
Lanthanide-Organic Gels (LOGs) as a Multifunctional Supramolecular Smart Platform. ACS Applied Materials & Interfaces. , v.00, p.00 - , 2017.
- SANTOS, GUILHERME DE C.; BARROS, AMANDA L.; DE OLIVEIRA, CARLOS A. F.; **DA LUZ, LEONIS L.**; DA SILVA, FAUSTHON F.; DEMETS, GRÉGOIRE J.-F.; ALVES JÚNIOR, SEVERINO
New Composites LnBDC@AC and CB[6]@AC: From Design toward Selective Adsorption of Methylene Blue or Methyl Orange. Plos One. , v.12, p.e0170026 - , 2017.
- AZEVEDO, LEANDRO ARAÚJO; **DA LUZ, LEONIS L.**; SOUZA FERRO, JAMYLLÉ NUNES; BARRETO, EMILIANO OLIVEIRA; SILVA, RICARDO OLIVEIRA; JÚNIOR, SEVERINO ALVES; ALVES, IANE VASCONCELOS BEZERRA VASCONCELOS
New Supramolecular Nano-aggregate of Curcumin-Curcubit[7]uril: Synthesis, photophysical properties and biocompatibility evaluation. Photochemical & Photobiological Sciences (Print). , v.00, p.00 - 00, 2017.
- BARBOSA, C. D. E. S.; **DA LUZ, L. L.**; PAZ, F. A. ALMEIDA; MALTA, O. L.; RODRIGUES, M. O.; JÚNIOR, S. A.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.
Site-selective Eu(III) spectroscopy of highly efficient luminescent mixed-metal Pb(II)/Eu(III) coordination polymers. RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences. , v.7, p.6093 - 6101, 2017.
- SOUZA, ADELMO SATURNINO; NUNES, LUIZ ANTONIO OLIVEIRA; SILVA, IVAN GUIDE NUNES; OLIVEIRA, FERNANDO A. M.; **DA LUZ, LEONIS L.**; BRITO, HERMI FELINTO; FELINTO, MARIA CLÁUDIA F. C.; FERREIRA, RUTE; ALVES JR, SEVERINO; CARLOS, LUIS ANTONIO DIAS; MALTA, OSCAR
High-sensitive Eu³⁺ ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. Nanoscale. , v.8, p.5327 - 5333, 2016.
- DE MELO, RONALDO P.; OLIVEIRA, NATHALIA TALITA C.; DOMINGUEZ, CHRISTIAN TOLENTINO; GOMES, ANDERSON S. L.; FALCÃO, EDUARDO H. L.; ALVES, SEVERINO; **DA LUZ, LEONIS L.**; CHASSAGNON, REMI; DE ARAÚJO, CID B.; SACILOTTI, MARCO
Urchin-like artificial gallium oxide nanowires grown by a novel MOCVD/CVD-based route for random laser application. Journal of Applied Physics. , v.119, p.163107 - , 2016.
- DE JESUS, ROBERTA ANJOS; **DA LUZ, LEONIS LOURENÇO**; SANTOS, DANILO OLIVEIRA; COSTA, JOSÉ ARNALDO SANTANA; NAVICKIENE, SANDRÓ; GATTO, CLAUDIA CRISTINA; JÚNIOR, SEVERINO ALVES; DE MESQUITA, MARIA ELIANE
Dual emission tunable in the near-infrared (NIR) and visible (VIS) spectral range by mix-LnMOF. Dalton Transactions (2003. Print). , v.44, p.17318 - 17325, 2015.

9. **DA LUZ, LEONIS L.**; MILANI, RAQUEL; FELIX, JORLANDIO F.; RIBEIRO, IGOR R. B.; TALHAVINI, MÁRCIO; NETO, BRENNO A. D.; CHOJNACKI, JAROSLAW; RODRIGUES, MARCELO O.; JÚNIOR, SEVERINO A.

Inkjet Printing of Lanthanide-Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications. ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES (ONLINE). , v.7, p.27115 - 27123, 2015.

10. OLIVEIRA, CRISTIANE K.; DE SOUZA, VIVIANE P.; **DA LUZ, LEONIS L.**; DE MENEZES VICENTI, JULIANO R.; BURROW, ROBERT A.; SEVERINO ALVES; LONGO, RICARDO L.; MALVESTITI, IVANI
Synthesis, crystal structure and luminescent properties of lanthanide extended structure with asymmetrical dinuclear units based on 2-(methylthio)benzoic acid. Journal of Luminescence. , v.x, p.x - x, 2015.

11. BARROS, BRÁULIO SILVA; CHOJNACKI, JAROSLAW; MACÊDO SOARES, ANTONIA ALICE; KULESZA, JOANNA; **DA LUZ, LEONIS L.**; JÚNIOR, SEVERINO ALVES

Thermostability and photophysical properties of mixed-ligand carboxylate/benzimidazole Zn(II)-coordination polymers. Materials Chemistry and Physics. , v.x, p.1 - 1, 2015.

12. **DA LUZ, LEONIS L.**; LUCENA VIANA, BÁRBARA F.; DA SILVA, GABRIEL C. OLIVEIRA; GATTO, CLAUDIA C.; FONTES, ADRIANA M.; MALTA, MARCOS; WEBER, INGRID T.; RODRIGUES, MARCELO O.; JÚNIOR, SEVERINO ALVES

Controlling the energy transfer in lanthanide-organic frameworks for the production of white-light emitting materials. CrystEngComm (Cambridge. Online). , v.16, p.6914 - , 2014.

13. DA SILVA, FAUSTHON FRED; JÚNIOR, SEVERINO ALVES; LIRA, FERNANDA; **DA LUZ, LEONIS L.** Supramolecular Luminescent Hydrogels Based on α -Amino Acid and Lanthanide Ions Obtained by Self-Assembled Hydrothermal Reactions. New Journal of Chemistry (1987). , v.38, p.893 - 896, 2014.

14. RODRIGUES, CARIME V.; **LUZ, LEONIS L.**; DUTRA, JOSÉ DIOGO L.; JUNIOR, SEVERINO A.; MALTA, OSCAR L.; GATTO, CLAUDIA C.; STREIT, HUAYNA C.; FREIRE, RICARDO O.; WICKLEDER, CLAUDIA; RODRIGUES, MARCELO OLIVEIRA

Unusual photoluminescence properties of the 3D mixed-lanthanide-organic frameworks induced by dimeric structures: a theoretical and experimental approach. PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics (Print). , v.16, p.14858 - 14866, 2014.

Orientações e Supervisões

Orientações e supervisões concluídas

Trabalhos de conclusão de curso de graduação

1. Jean Alberto dos Santos. **Materiais Metal-Orgânicos Full-Colour: Epitaxia em Fase Líquida Associada a Metodologias Hidrotérmicas**. 2013. Curso (Licenciatura) - Universidade Federal de Pernambuco

Orientações e supervisões em andamento

Iniciação científica

1. Suelen Catherine Farias Pereira. **IMPRESSOS DE SEGURANÇA LUMINESCENTES CRIPTOGRAFADOS EM 3D A PARTIR DE HÍBRIDOS NPI/MOFs**. 2018. Iniciação científica (Química) - Universidade Federal de Pernambuco

2. Ilária Martina Silva Lins. **USO DE CALIX[4]ARENOS MODIFICADOS NO DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS HÍBRIDOS LUMINESCENTES**. 2018. Iniciação científica (Química) - Universidade Federal de Pernambuco

Participação em bancas

Participação em banca de trabalhos de conclusão

1. Participação em banca de Miriam Késia Nicolau Gregório de Oliveira. **Éter 18-Coroa-6 como estratégia para aumentar a luminescência de complexos de tetrakis de Eu (III)**, 2017
(Química) Universidade Federal de Pernambuco
2. Participação em banca de Lizandra Letícia Lopes de Souza Melo. **Síntese, Caracterização e Propriedades Luminescentes de Complexos Tetrakis e Líquidos Iônicos de Samário**, 2017
(Química) Universidade Federal de Pernambuco
3. Participação em banca de Rafael Vasconcelos de Melo Freire. **Aplicação de Rede Metal-orgânica ZIF-8 no Carreamento de Euphol Extraído de Euphorbia Tirucalli**, 2016
(Química) Universidade Federal de Pernambuco