

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Emprego de um MOF de íon  $Tb^{3+}$  fotoluminescente como  
sensor para metanol em etanol combustível**

**Photoluminescent  $Tb^{3+}$ -based metal-organic framework as a sensor for  
detection of methanol in ethanol fuel**

**Ramon Raoni Ferreira da Fonseca**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2018**

Ramon Raoni Ferreira da Fonseca

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre.

**Área de Concentração:** Química

**Linha de Pesquisa:** Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Priscilla Paiva Luz

**VITÓRIA  
2018**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP) (Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

F676e Fonseca, Ramon Raoni Ferreira da, 1987-  
Emprego de um MOF de íon Tb<sup>3+</sup> fotoluminescente como sensor para metanol em etanol combustível / Ramon Raoni Ferreira da Fonseca. – 2018.  
77 f. : il.

Orientador: Priscilla Paiva Luz.  
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Metais de terras raras. 2. Luminescência. 3. Álcool como combustível - Adulteração e inspeção. I. Luz, Priscilla Paiva. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

---

Elaborado por Perla Rodrigues Lôbo – CRB-6 ES-527/O

Emprego de um MOF de íon  $Tb^{3+}$  fotoluminescente como sensor para metanol em etanol combustível.

Ramon Raoni Ferreira da Fonseca

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado em 30/05/2018 por:



Profa. Dra. Priscilla Paiva Luz  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientadora



Profa. Dra. Ana Maria Pires<sup>1</sup>  
Universidade Estadual de São Paulo  
Examinadora Externa



Prof. Dr. Marcos Antônio Ribeiro  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Examinador Interno

Universidade Federal do Espírito Santo  
Vitória, maio de 2018

<sup>1</sup> Em conformidade com as normas prescritas na Portaria Normativa PRPPG/ UFES nº 02/2016, a assinatura do membro externo (Prof. Dr. Ana Maria Pires) é representada neste documento pela respectiva assinatura da Presidente da comissão julgadora, a Prof. Dr. Priscila Paiva Luz.

A Julieta e Maria José, minha avó e minha mãe.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha mãe, vó e demais familiares por ser meu porto seguro durante minha vida.

Aos amigos, Eduardo Arruda, Fabio Vanzo, Matheus Sobreira, Ramony Ramos, Romulo Alcântara, Victor Ricas e Vinicius Leopoldino pelos trabalhos fora da UFES (Universidade Federal do Espírito Santo).

À professora Priscilla Paiva Luz pela oportunidade de trabalho.

Aos professores, Agostinho Lelis Teixeira, Anderson Fuzer Mesquita, Eloi Alves da Silva Filho, Geovane de Lopes de Sena, Luiz Carlos Machado, Marcos B. J. G de Freitas, Maria de Fátima Fontes Lelis, Rafael de Queiroz Ferreira, Sandra Aparecida Duarte Ferreira, Sandro José Greco por contribuir de maneira significativa a minha formação acadêmica. À UFES, pela formação acadêmica.

Aos colegas de curso, Ângelo, Bruno, Carol, Dedel, Fernando, Francine, Jéssica, Johann, Júlia, Leonnam, Nathália, Rohne, Vitor, Samara, Tereza, Thalles, Vitor e Zeca pela ajuda nas tarefas acadêmicas.

Aos colegas da pós-graduação Ana Kelly, Bárbara, Carlos Vinicius, Cleverton Fabricio, Juliana, Karina, Laura, Luma, Maiara, Natã, Renan, Samira, Stêner e Vagne.

Ao laboratório de pesquisa em química inorgânica pela infraestrutura.

Aos laboratórios de Instrumentação e Raios X – NCQP (Núcleo de Competência em Química do Petróleo) UFES e equipe.

Ao laboratório de Instrumentação-IFES (Instituto Federal do Espírito Santo)-Vitória pela caracterização espectroscópica.

Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Rendis (LUCCAR) (MCT/FINEP/CT-INFRA – PROINFRA 01/2006).

Ao pesquisador Dr. Rafael Di Lazaro Gaspar e ao Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Junior por colaboração produtiva.

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) pelos estudos luminescentes

Ao grupo de pesquisa Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LabSCaM).

À FAPES (Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo) pelo suporte financeiro.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1:</b> Bloco de construção $\{\text{Cu}_2(\text{TMA})_4\}$ do HKUST-1. Átomos de hidrogênio dos ligantes aqua não são mostrados. <sup>1</sup> .....   | 16 |
| <b>Figura 2:</b> Estrutura tridimensional do HKUST-1 visto na direção [100]. Átomos de hidrogênio e as moléculas de água desordenadas nos poros não são mostrados. <sup>1</sup> .....   | 17 |
| <b>Figura 3:</b> Remoção de ligantes auxiliares para expor os sítios catalíticos. <sup>10</sup> .....   | 18 |
| <b>Figura 4:</b> Modificação do ligante para incorporar o sítio catalítico antes da reação de síntese do MOF. <sup>10</sup> .....   | 19 |
| <b>Figura 5:</b> Exemplos de SBU. Código de cores: preto, C; vermelho, O; verde, N; amarelo, S; poliedros azuis, íons metálicos. Átomos de hidrogênio foram omitidos para uma maior clareza. <sup>2</sup> .....   | 20 |
| <b>Figura 6:</b> Ligantes lineares dicarboxílicos. ....   | 20 |
| <b>Figura 7:</b> Estruturas cristalinas do IRMOF. Código de cores: poliedros azuis, Zn; vermelho, O; preto, C; verde, Br; azul, grupos amino. As grandes esferas amarelas representam as maiores esferas de van der Waals que ficam nas cavidades sem tocar as estruturas. Todos os átomos de hidrogênio foram omitidos, e apenas uma orientação dos átomos desordenados é mostrada para maior clareza. <sup>16,17</sup> .....  | 21 |
| <b>Figura 8:</b> Quantidade de publicações por ano. Busca feita utilizando a palavra-chave “ <i>metal-organic framework</i> ” no banco de dados da Web of Science. ....   | 22 |
| <b>Figura 9:</b> Ambiente de coordenação do íon Cd(II). <sup>29</sup> Desenha utilizado o <i>software</i> Mercury 3.10 e o arquivo 761777.cif. Visão ao longo do eixo cristalográfico a. ....   | 24 |
| <b>Figura 10:</b> $[\text{Cd}(2\text{-PTZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ representado em rede 3D. <sup>29</sup> Desenha utilizado o <i>software</i> Mercury 3.10 e o arquivo 761777.cif. Visão ao longo do eixo cristalográfico b. ....  | 24 |
| <b>Figura 11:</b> Estrutura do MOF-74. <sup>32</sup> .....  | 26 |
| <b>Figura 12:</b> (a) Representação da unidade de construção secundária, (b) mostrando $\text{Tb}^{3+}$ como poliedro e (c) visão da rede cristalina das unidades de construção secundária conectadas via TMA. As moléculas de DMF e $\text{H}_2\text{O}$ foram omitidas para maior clareza. $\text{Tb}^{3+}$ : azul, O: vermelho e C: preto. <sup>35</sup> .....   | 28 |
| <b>Figura 13:</b> Representação da Tabela Periódica, com destaque para os grupos de elementos classificados como Lantanídeos e Terras Raras. <sup>49</sup> .....  | 30 |
| <b>Figura 14:</b> Variação do raio iônico dos $\text{Ln}^{3+}$ . <sup>52</sup> .....  | 31 |
| <b>Figura 15:</b> Diagrama parcial de energia para os íons $\text{Ln}^{3+}$ dopado em um cristal de baixa simetria ( $\text{LaF}_3$ ). <sup>62</sup> .....  | 33 |
| <b>Figura 16:</b> Diagrama parcial de níveis de energia do íon $\text{Tb}^{3+}$ com destaque para as suas principais transições. ....   | 36 |
| <b>Figura 17:</b> Ligantes orgânicos utilizados na síntese de MOFs. <sup>35</sup> .....   | 37 |
| <b>Figura 18:</b> Estrutura do ácido trimésico ( $\text{H}_3\text{TMA}$ ). ....   | 37 |
| <b>Figura 19:</b> Possíveis modos de coordenação do TMA. <sup>65</sup> .....  | 38 |
| <b>Figura 20:</b> Representação esquemática de processos de absorção de energia, emissão (setas simples) e dissipação (setas pontilhadas) em um complexo de lantanídeo. $^1\text{S}^*$ ou S = singleto, $^3\text{T}^*$ ou T = tripleto, A = absorção, F = fluorescência, P = fosforescência, k = constante, r = radiativa, nr = não-radiativa, IC = conversão interna, ISC = cruzamento intersistema, ILCT (índice IL) = transferência de carga intraligante, LMCT (índice LM) = transferência de carga ligante-metal. Processos de Retrotransferência não são desenhados por uma questão de clareza. <sup>62</sup> ..... | 39 |
| <b>Figura 21:</b> Estruturas química dos saborizantes empregados no trabalho de Lee e colaboradores. <sup>38</sup> .....  | 41 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 22:</b> Representação esquemática da reação (a) e reator solvotermal utilizado na síntese do MOF-76 (b).  | 47 |
| <b>Figura 23:</b> Padrão de DRX do simulado da estrutura depositada do MOF-76 e sintetizado.  | 49 |
| <b>Figura 24:</b> Modo de coordenação do ligante TMA <sup>3-</sup> e ambiente de coordenação do íon Tb <sup>3+</sup> . Tb <sup>3+</sup> (esfera ciano), O (esfera vermelha) e C (esfera cinza). (átomos de H foram omitidos para uma maior clareza). Visão ao longo do eixo cristalográfico a. Desenhada utilizando o <i>software</i> Mercury 3.10. <sup>82</sup> | 50 |
| <b>Figura 25:</b> Visão tridimensional da rede cristalina do MOF-76. (H <sub>2</sub> O e DMF e átomos de H foram omitido para uma maior clareza). Tb <sup>3+</sup> (esfera ciano), O (esfera vermelha) e C (esfera cinza). Visão ao longo do eixo cristalográfico b. Desenhada utilizando o <i>software</i> Mercury 3.10. <sup>82</sup>                           | 50 |
| <b>Figura 26:</b> Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H <sub>3</sub> TMA, do seu composto iônico Na <sub>3</sub> TMA e do MOF-76.   | 51 |
| <b>Figura 27:</b> Ampliação na faixa de 4000 a 1750 dos espectros no IV.  | 52 |
| <b>Figura 28:</b> Ampliação na faixa de 1850 a 650 dos espectros no IV.   | 53 |
| <b>Figura 29:</b> TGA do MOF-76 feita com taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> , em uma faixa de 20-800 °C em atmosfera oxidante de ar sintético.   | 54 |
| <b>Figura 30:</b> Imagens de MEV do MOF-76 com magnificação de 500x (a), 3000x (b) e 10000x (c), respectivamente.   | 54 |
| <b>Figura 31:</b> Avaliação fotoluminescente do TbTMA no estado sólido: em linha tracejada é apresentado o espectro de excitação em temperatura ambiente ( $\lambda_{em} = 543$ nm) e em linha cheia o espectro de emissão ( $\lambda_{ex} = 282$ nm).  | 55 |
| <b>Figura 32:</b> Espectro de emissão do H <sub>3</sub> TMA. ( $\lambda_{ex} = 282$ nm).  | 56 |
| <b>Figura 33:</b> Coordenadas de cromaticidade obtidas a partir do espectro de emissão do TbTMA confirmando a cor verde emitida por este MOF. Obtida pelo <i>software</i> Spectra Lux 2.0. <sup>78</sup>  | 57 |
| <b>Figura 34:</b> Transição <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub> do TbTMA emulsionado em EHC (linha cheia), EtOH (linha tracejada) e MeOH (linha pontilhada) ( $\lambda_{ex} = 282$ nm).   | 58 |
| <b>Figura 35:</b> Influência da quantidade de água na intensidade de emissão do TbTMA centrado na transição <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (543 nm).   | 59 |
| <b>Figura 36:</b> Espectros de resposta emissiva da suspensão de TbTMA em EHC com diferentes concentrações de MeOH. Foi monitorada a transição <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub> ( $\lambda_{ex} = 282$ nm).  | 60 |
| <b>Figura 37:</b> Dependência da intensidade de luminescência do TbTMA em função da concentração de MEOH em suspensões de EHC.  | 61 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1:</b> MOFs e suas aplicações.....  | 17 |
| <b>Tabela 2:</b> Condições de síntese para o método hidro/solvotermal. ....   | 23 |
| <b>Tabela 3:</b> Vantagens (↑) e desvantagens (↓) que devem ser levadas em consideração antes da preparação dos MOFs. <sup>33</sup> .....   | 27 |
| <b>Tabela 4:</b> Condições de síntese do MOF-76 pelo método solvotermal.....  | 29 |
| <b>Tabela 5:</b> Exemplos de compostos e suas respectivas aplicações.....   | 34 |
| <b>Tabela 6:</b> Diferentes formas de luminescência. ....   | 34 |
| <b>Tabela 7:</b> Regras de seleção para transições f-f entre níveis espectroscópicos. <sup>62</sup> ...   | 36 |
| <b>Tabela 8:</b> Principais bandas (em $\text{cm}^{-1}$ ) presentes nos espectros no IV do ligante $\text{H}_3\text{TMA}$ , do seu composto iônico $\text{Na}_3\text{TMA}$ e do MOF-76, juntamente com as respectivas atribuições. <sup>82,83</sup> ..... | 51 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2-PTZ – 2-piridiltetrazolato

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustível

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ATR – Reflectância total atenuada

BDC<sup>2-</sup> - Tereftálato

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl – Clorobenzeno

CEN – *Comité Européen de Normalisation*

CIS – Conversão intersistema

DEF – Dietilformamida

dhtp<sup>2-</sup> – 2,5-dihidroxitereftálato

DMF – Dimetilformamida

DRX – Difração de Raio-X

EHC – Etanol hidratado combustível

EtOH – Etanol

Espectroscopia no IV - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

FAPES – Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo

FL – Fotoluminescência

$\gamma$  – deformação

H<sub>2</sub>BDC – Ácido tereftálico

H<sub>2</sub>BDC-NH<sub>2</sub> – Ácido 2-aminotereftálico

H<sub>3</sub>CIP – *(5-(4-carboxybenzylideneamino)-isophthalic acid*

H<sub>3</sub>pcoip - *4-(2-carboxyphenoxy)isophthalic acid*

H<sub>3</sub>TMA – Ácido trimésico

HKUST – *Hong Kong University of Science and Technology*

IFES – Instituto Federal do Espírito Santo

IRMOF – *Isorecticular metal-organic frameworks*

ISO – *International Organization for Standardization*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IV – Infravermelho

J – Número quântico de momento angular total

L – Número quântico de momento angular orbital total  
LabSCaM - Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais  
LED – *Light-emitting diodes*  
Ln – lantanóide  
LnOF – *Lanthanide-organic framework*  
LUCCAR - Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Rendis  
M/L – Relação metal-ligante  
MeOH – Metanol  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
MIL – *Materials of Institute Lavoiser*  
MIM – Metilimidazolato  
MOFs – *Metal-organic frameworks*  
NBR – Normas Brasileiras  
NCQP – Núcleo de Competência em Química do Petróleo  
OLED – *Organic light-emitting diodes*  
Pc - Ftalocianina  
PMC – Produtos de marcação compulsória  
R. – Rendimento de reação  
Ref. – Referência  
S – Número quântico de spin total  
SBU - *Secondary building unit*  
SP – São Paulo  
TEA – Trietilamina  
TGA – Análise termogravimétrica  
THF – Tetraidrofurano  
TMA<sup>3-</sup> - Trimesato  
TR – Terras raras  
UFES – Universidade Federal do Espírito Santo  
UiO – *Universitetet i Oslo*  
UV – Luz ultravioleta  
UV-Vis – Ultravioleta-visível  
 $\nu_{\text{ass}}$  – Estiramento assimétrico  
 $\nu_{\text{s}}$  – Estiramento simétrico  
Z – Número atômico

ZIF – *Zeolitic imidazolate framework*

## LISTA DE SÍMBOLOS

A – Ampere

Å – Ångström

Hz – Hertz

K – Kelvin

m – Metro

°C – Grau Celsius

ppm – Parte por milhão

T – Temperatura

T – Tempo

V – Volume

W – Watts

$\theta$  – Ângulo de difração de Bragg

$\lambda$  – Comprimento de onda

## RESUMO

A capacidade de detecção de uma rede metalorgânica de  $Tb^{3+}$ , com base na sua fotoluminescência, foi utilizada para a detecção de metanol em etanol combustível. O MOF-76 foi sintetizado utilizando o térbio e o ácido trimésico como íon metálico central e ligante, respectivamente. A difração de raios-X em pó, a espectroscopia na região do infravermelho, a análise termogravimétrica e a microscopia eletrônica de varredura foram empregadas para caracterizar estruturalmente o MOF-76 sintetizado. De acordo com os resultados, o MOF-76 foi obtido com sucesso com pequenas modificações na rota sintética e sua forma ativada (denominada TbTMA) foi testada como um sensor para o metanol, um dos adulterantes do etanol combustível. A intensidade da luminescência do íon  $Tb^{3+}$  aumentou à medida que a concentração de metanol em etanol combustível também aumentou e a quantidade de água não afetou essa resposta. Os resultados indicaram que o TbTMA atuou como um sensor apropriado para avaliar a adulteração de etanol combustível pela adição de metanol acima do limite permitido regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível.

**Palavras-chave:** Lantanóide; Rede metalorgânica; Luminescência; Etanol combustível; Sensor; Adulteração.

## ABSTRACT

The sensing capability of a Tb<sup>3+</sup>-metal-organic framework, based on its photoluminescence was used for detection of methanol in ethanol fuel. It was synthesized using terbium and trimesic acid as a metal ion center and ligand, respectively. Powder x-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy were employed to characterize the synthesized MOF-76 structural features. According to the results, MOF-76 was successfully obtained with minor synthetic modification and its activated form (named TbTMA) was tested as a sensor for methanol, one of the ethanol fuel adulterants. Tb<sup>3+</sup> ion luminescence intensity increased as the methanol concentration in ethanol fuel also increased and the water content did not affect this response. Our findings indicated TbTMA as an appropriate sensor for evaluating ethanol fuel adulteration by methanol addition above the allowed limit regulated by Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuel.

**Keyword:** Lanthanide; Metal-organic frameworks; Luminescence; Ethanol fuel; Sensor; Adulteration.

## SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1.    | INTRODUÇÃO .....   | 16 |
| 1.1   | <i>Metal-organic frameworks</i> : Surgimento, Características e aplicações ..... | 16 |
| 1.2   | Métodos de sínteses dos MOFs .....   | 22 |
| 1.3   | MOF-76 .....   | 27 |
| 1.4   | Lantanóides .....  | 29 |
| 1.5   | Fotoluminescência.....   | 31 |
| 1.6   | Ligante Ácido Trimésico .....  | 36 |
| 1.7   | Efeito antena .....  | 38 |
| 1.8   | MOF-76 aplicado na detecção de átomos e pequenas moléculas .....                 | 39 |
| 1.9   | Métodos regulamentados para quantificar adulterantes em combustíveis .....       | 42 |
| 2.    | OBJETIVOS.....   | 43 |
| 2.1   | Objetivos gerais.....  | 43 |
| 2.2   | Objetivos específicos.....   | 44 |
| 3.    | METODOLOGIA .....  | 44 |
| 3.1   | Reagentes .....  | 44 |
| 3.2   | Medidas instrumentais.....   | 44 |
| 3.2.1 | Difração de Raios-X .....  | 45 |
| 3.2.2 | Espectroscopia no infravermelho .....  | 45 |
| 3.2.3 | Análise termogravimétrica .....  | 45 |
| 3.2.4 | Microscopia eletrônica de varredura.....   | 45 |
| 3.2.5 | Espectroscopia de fotoluminescência .....  | 45 |
| 3.2.6 | Softwares .....  | 46 |
| 3.3   | Síntese do MOF-76 .....  | 46 |
| 3.4   | Ativação térmica do MOF-76.....  | 47 |
| 3.5   | Determinação de metanol em etanol combustível.....                               | 47 |
| 4.    | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 48 |
| 4.1   | Síntese do MOF-76 .....  | 48 |

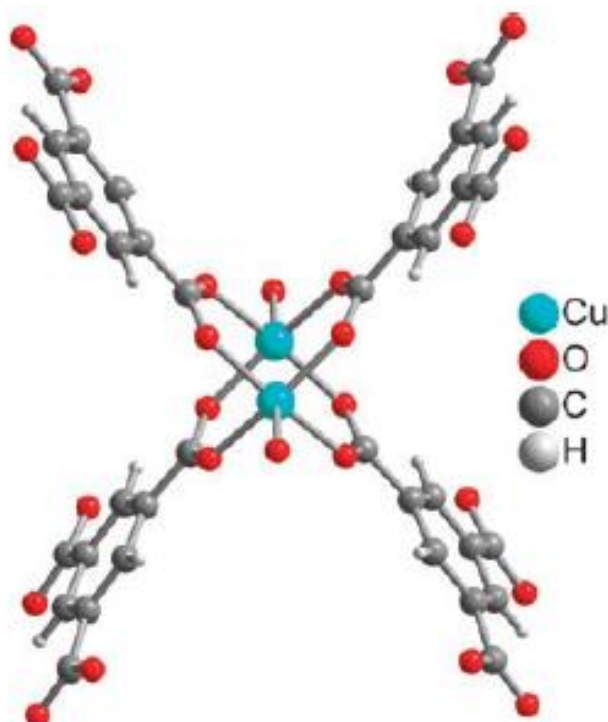
|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.2   | Caracterizações do MOF-76.....   | 48 |
| 4.2.1 | DRX de pó.....   | 48 |
| 4.2.2 | Espectroscopia no Infravermelho .....                                      | 51 |
| 4.2.3 | Análise termogravimétrica .....  | 53 |
| 4.2.4 | Microscopia eletrônica de varredura.....                                   | 54 |
| 4.3   | Determinação de metanol em etanol combustível.....                         | 55 |
| 5.    | CONCLUSÃO .....  | 62 |
| 6.    | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 63 |
| 7.    | APÊNDICE.....  | 71 |
| 7.1   | Síntese do MOF-76(Eu) .....  | 71 |
| 7.2   | Caracterização do MOF-76(Eu) por Difração de Raios X.....                  | 72 |
| 7.3   | Glicólise de Polietileno tereftalato (PET) catalisado por MOF-76(Eu) ..... | 72 |
| 8.    | ANEXO .....  | 74 |

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 *Metal-organic frameworks*: Surgimento, Características e aplicações

Os *Metal-organic frameworks* (MOFs) são materiais cristalinos e porosos que têm atraído a atenção da academia nas últimas duas décadas devido à sua enorme diversidade estrutural e química. O termo MOF foi criado por Yaghi e colaboradores em 1995 como definição de polímero de coordenação poroso tridimensional.<sup>1</sup>

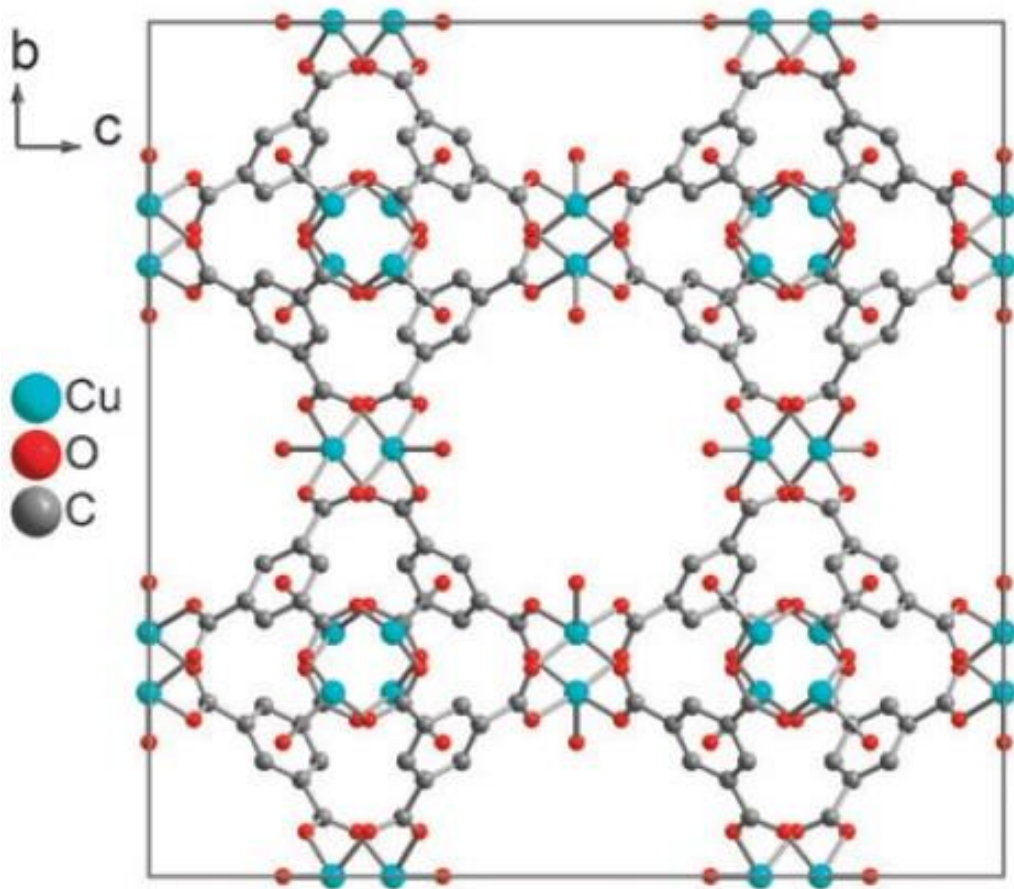
Um dos primeiros MOFs sintetizados foi o  $[\text{Cu}_3(\text{TMA}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , onde TMA é o íon trimesato, também conhecido como HKUST-1.<sup>1</sup> Seu bloco de construção consiste em quatro moléculas de TMA coordenadas em ponte com dois íons  $\text{Cu}^{2+}$  além de duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  completando a esfera de coordenação, adotando a estrutura de “lanterna chinesa”, como mostrado na Figura 1.<sup>1</sup>



**Figura 1:** Bloco de construção  $\{\text{Cu}_2(\text{TMA})_4\}$  do HKUST-1. Átomos de hidrogênio dos ligantes aqua não são mostrados.<sup>1</sup>

A estrutura tridimensional foi obtida conectando cada bloco com outras unidades por meio do anel benzênico do TMA, como é mostrado na Figura 2.<sup>1</sup> Este

material possui canais de  $9 \times 9 \text{ \AA}$ , volume total potencial de área de solvente por célula unitária  $18281 \text{ \AA}^3$  e é termicamente estável até  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>1</sup>



**Figura 2:** Estrutura tridimensional do HKUST-1 visto na direção  $[100]$ . Átomos de hidrogênio e as moléculas de água desordenadas nos poros não são mostrados.<sup>1</sup>

As principais propriedades dos MOFs são as elevadas estabilidades térmicas e químicas, as grandes áreas superficiais e as baixas densidades.<sup>2</sup> Já as potenciais aplicações são: estocagem de gás,<sup>3</sup> separação de gases,<sup>4</sup> catálise heterogênea,<sup>5</sup> distribuição de fármaco,<sup>6</sup> entre outras. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de MOFs e suas respectivas aplicações.

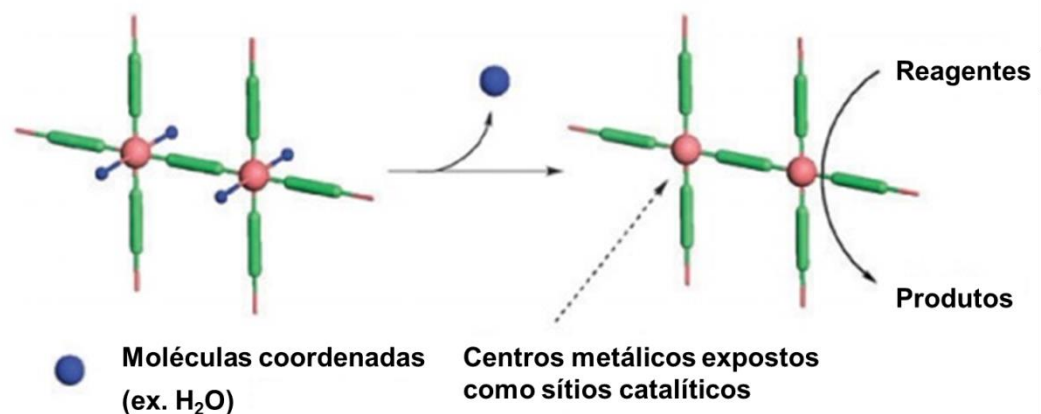
**Tabela 1:** MOFs e suas aplicações.

| Designação | Fórmula  | Aplicação               | Ref. |
|------------|--|-------------------------|------|
| HKUST-1    | $[\text{Cu}_3(\text{TMA}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$                                | Estocagem de gás        | 3    |
| HKUST-1    | $[\text{Cu}_3(\text{TMA}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$                                | Separação de gases      | 4    |
| MIL-53     | $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})]_n$   | Separação de gases      | 4    |
| ZIF-8      | $[\text{Zn}(\text{MIM})_2]_n$  | Separação de gases      | 4    |
| HKUST-1    | $[\text{Cu}_3(\text{TMA}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$                                | Catálise heterogênea    | 5    |
| MIL-100    | $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})(\text{F})_2(\text{TMA})_2]_n$ | Distribuição de fármaco | 6    |

Novos materiais que podem separar e armazenar grandes quantidades de gases a temperatura ambiente em pressões relativamente baixas com velocidades rápidas para recarga são de importância ambiental para aplicações em energia limpa e remoção de gases que agravam o efeito estufa.<sup>3,4</sup> Os MOFs podem reter gases por adsorção física. Uma vez que a adsorção física é um processo não ativado, a cinética rápida e a reversibilidade podem ser esperadas (como regra geral) e estas são as principais características favoráveis dos adsorventes físicos.<sup>7,8</sup> A principal desvantagem é que a adsorção física é causada pelas forças fracas de van der Waals. Uma maneira de contornar isso é com materiais que possuem uma área superficial grande composta de poros estreitos.<sup>8</sup> O aumento da energia de interação e o aprisionamento cinético de moléculas ajudam a aproximar a adsorção e a dessorção a temperatura ambiente.<sup>8</sup> Além disso, aumentar a concentração de centros de adsorção pode aumentar a quantidade de gás adsorvido.<sup>8</sup> Também deve-se levar em consideração os números de sítios tanto no metal como no ligante na arquitetura do MOF.<sup>7</sup>

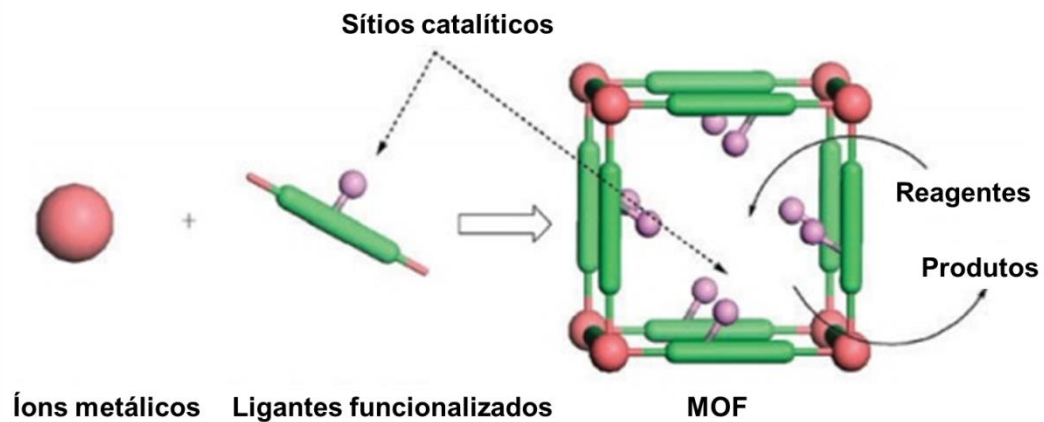
Os MOFs, como já mencionado, apresentam uma porosidade substancialmente alta, que oferece espaços adequados para a incorporação de grupos funcionais. Estratégias de síntese para esses materiais podem resultar em catalisadores promissores para várias reações.<sup>9</sup> Essas estratégias podem ser:

- Remoção de ligantes auxiliares como as moléculas de solventes por tratamento térmico pós-síntese para gerar sítios metálicos insaturados que podem ser utilizados para catalisar reações, como mostra a Figura 3.<sup>10</sup>



**Figura 3:** Remoção de ligantes auxiliares para expor os sítios catalíticos.<sup>10</sup>

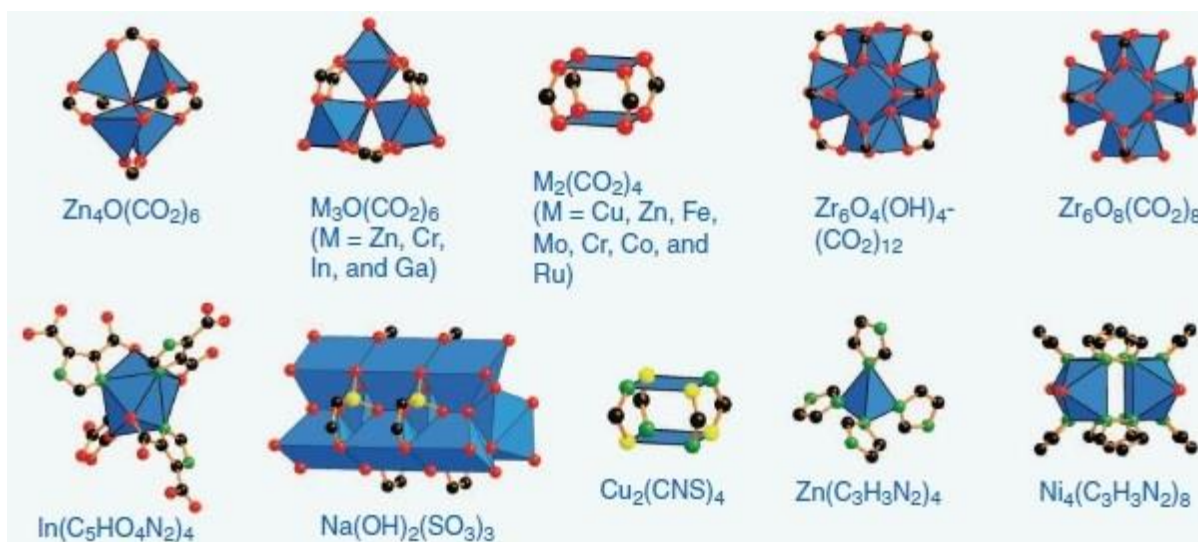
- Ou Incorporar sítios catalíticos diretamente nos ligantes utilizados para sintetizar o MOF, exemplificado na Figura 4.<sup>10</sup>



**Figura 4:** Modificação do ligante para incorporar o sítio catalítico antes da reação de síntese do MOF.<sup>10</sup>

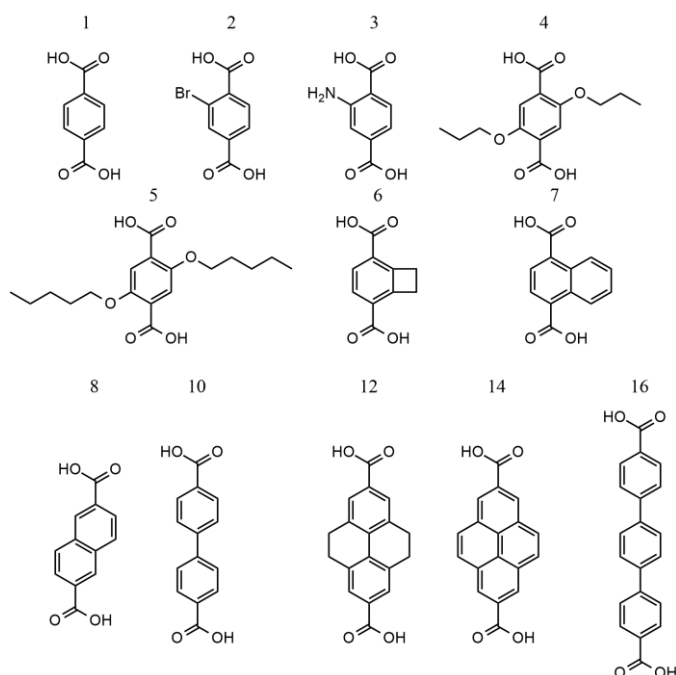
Embora ainda em fase inicial, vários estudos<sup>11-14</sup> surgiram para esses materiais como potenciais candidatos a transportadores de fármacos, devido à sua alta capacidade de carga e capacidade de controlar a liberação do fármaco confinado a eles.<sup>6</sup> Muito provavelmente, essas características podem ser atribuídas às suas grandes áreas de superficiais, altas porosidades, a presença de grupos funcionais dos ligantes que interagem com os medicamentos neles hospedados e a sua boa biocompatibilidade.<sup>6</sup>

Os MOFs consistem em redes tridimensionais híbridas inorgânicas-orgânicas formadas por nós metálicos, íon ou *cluster*, ligados em ponte por ligantes orgânicos multidentados, majoritariamente por ligações covalentes coordenadas.<sup>2</sup> Devido às ligações coordenadas, os MOFs são estruturas geometricamente e cristalograficamente bem definidas. Com isso, eles podem ser projetados sistematicamente baseados na natureza do ligante orgânico, na variedade do ambiente de coordenação do metal e como os *secondary building units* (SBU), unidades secundárias de construção, se unem para formar a rede.<sup>2</sup> Exemplos de SBU são o  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C}-)_4$  e o  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}-)_6$ , quadrado e octaédrico, respectivamente.<sup>15</sup> Outros exemplos de SBU são mostrados na Figura 5.<sup>2</sup>



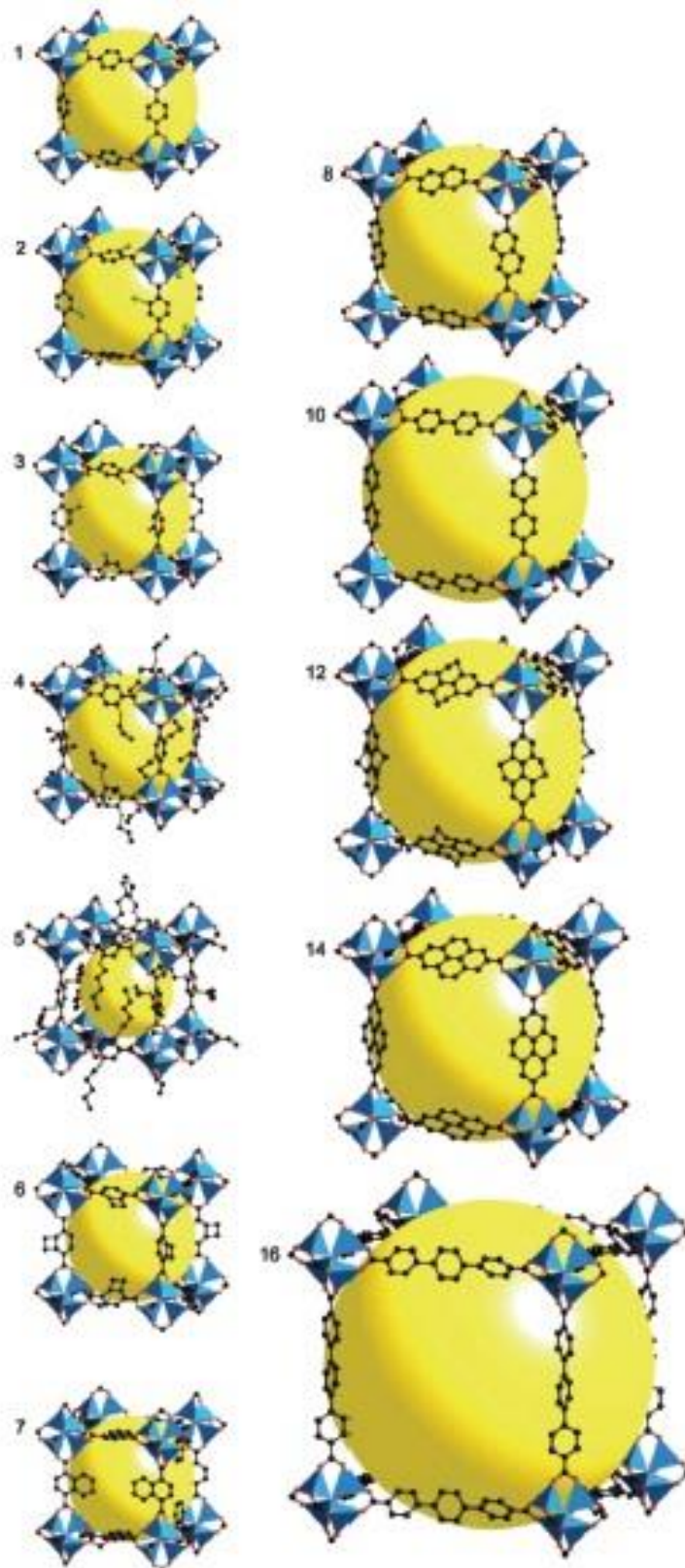
**Figura 5:** Exemplos de SBU. Código de cores: preto, C; vermelho, O; verde, N; amarelo, S; poliedros azuis, íons metálicos. Átomos de hidrogênio foram omitidos para uma maior clareza.<sup>2</sup>

A conectividade da SBU octaédrica  $Zn_4O(O_2C^-)_6$  com um grande variedade de ligantes lineares dicarboxilato (Figura 6) gerou o mesmo tipo de estruturas com diversos tamanhos de poros e funcionalidades.<sup>17</sup>



**Figura 6:** Ligantes lineares dicarboxílicos.

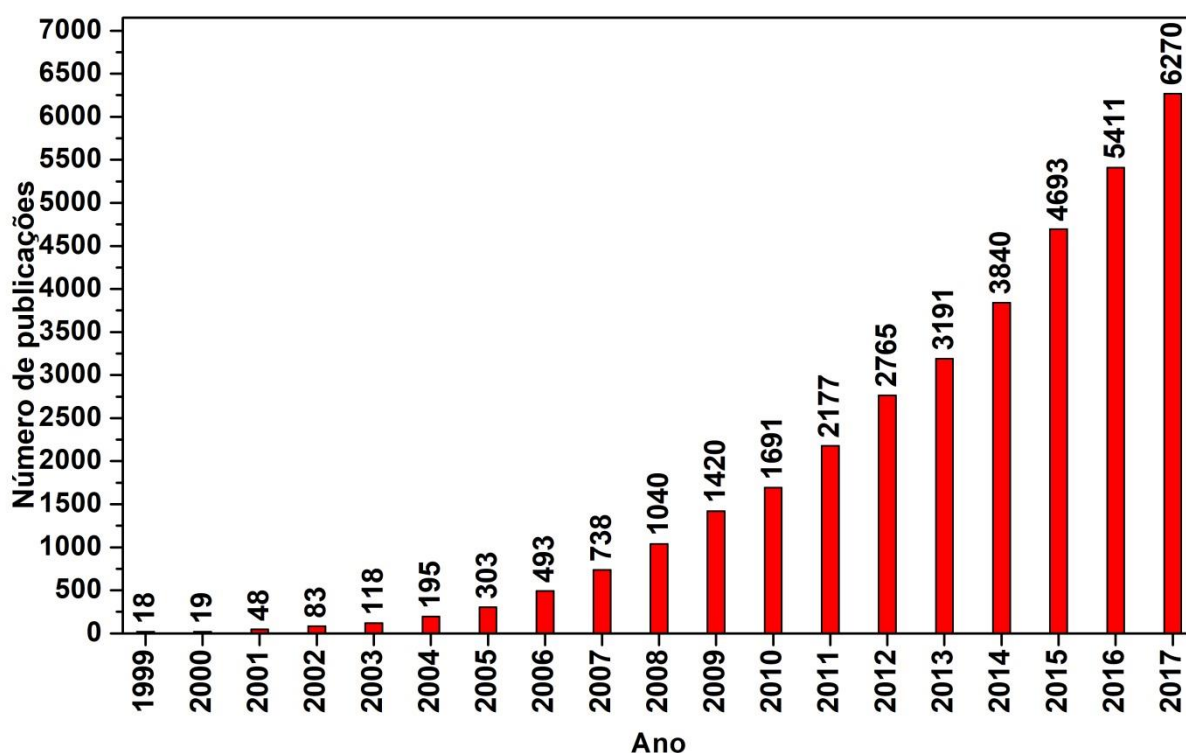
Isso levou à formação de uma série chamada de MOFs isoreticulares (IRMOFs) com as estruturas cúbicas padrão, como mostrado na Figura 7.<sup>16,17</sup> Os poros do MOF (representados por esferas amarelas na Figura 7) são ocupados pelos solventes do meio reacional os quais são mantidos lá por adsorção física e por interações intermoleculares.<sup>1,8,17</sup>



**Figura 7:** Estruturas cristalinas do IRMOF. Código de cores: poliedros azuis, Zn; vermelho, O; preto, C; verde, Br; azul, grupos amino. As grandes esferas amarelas representam as maiores esferas de van der Waals que ficam nas cavidades sem tocar as estruturas. Todos os átomos de hidrogênio foram omitidos, e apenas uma orientação dos átomos desordenados é mostrada para maior clareza.<sup>16,17</sup>

## 1.2 Métodos de sínteses dos MOFs

Um grande avanço na química dos MOFs ocorreu em 1999, quando a síntese, a determinação da estrutura por difração de raios X de monocristal e as propriedades de adsorção de gás em baixa temperatura e baixa pressão foram reportadas por Li e colaboradores para o primeiro robusto e altamente poroso MOF, MOF-5.<sup>2,18</sup> Há alguns anos inúmeros MOFs foram sintetizados e seus métodos de preparação e síntese são bastante similares. A maioria destes compostos é sintetizada empregando a mistura do precursor do metal e ligante apropriado sob condições brandas para gerar a rede porosa.<sup>19</sup> A Figura 8 mostra o número de ocorrências do termo “*metal-organic framework*”.



**Figura 8:** Quantidade de publicações por ano. Busca feita utilizando a palavra-chave “*metal-organic framework*” no banco de dados da Web of Science.

A principal metodologia de síntese para esses compostos é a síntese solvotermal. O método consiste na reação em fase heterogênea em autoclaves colocadas em muflas programáveis sob condições de elevada temperatura e pressão na presença de solventes orgânicos.<sup>20</sup> Quando o solvente é a água, o processo é denominado hidrotermal. Inicialmente, foram utilizados métodos

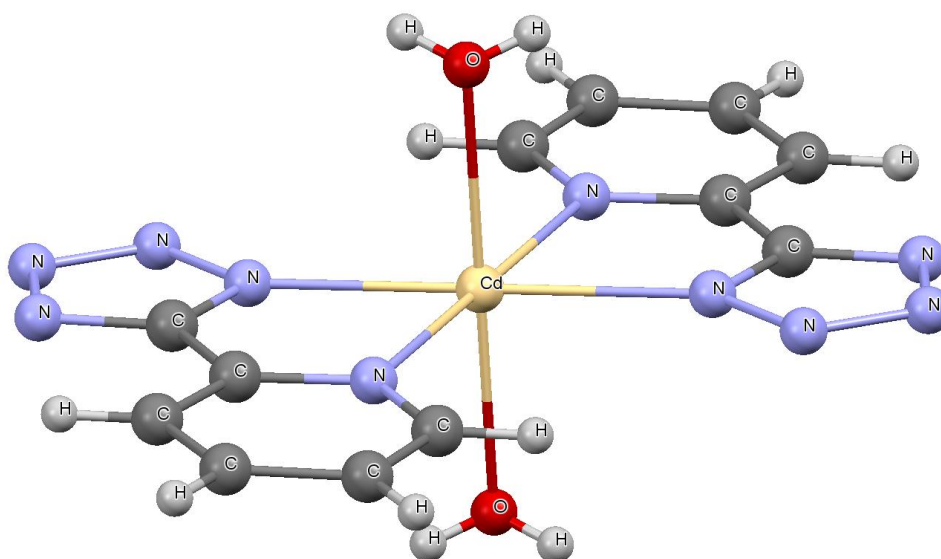
hidrotérmicos durante a extração de metais e para crescimento de cristais, mas nos últimos anos, como os avanços da técnica, foi mais aplicada à engenharia de cristal.<sup>20</sup> As vantagens desse procedimento são: diminuição do problema de solubilidade das moléculas orgânicas grandes e rápido processo de nucleação, com formação de intermediários instáveis.<sup>20</sup> Entretanto, algumas desvantagens são o longo tempo de síntese, gasto energético e alto custo dos solventes.<sup>19</sup> A Tabela 2 apresenta alguns MOFs sintetizados pelo método hidro/solvotermal.

**Tabela 2:** Condições de síntese para o método hidro/solvotermal.

| Amostra | Precursor metálico                | Ligante                            | Solvente                             | T (°C) | T (h) | Ref. |
|---------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------|-------|------|
| MOF-5   | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> BDC                 | DMF/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | 120    | 24    | 21   |
| UiO-66  | ZrCl <sub>4</sub>                 | H <sub>2</sub> BDC                 | DMF                                  | 120    | 24    | 22   |
| MIL-101 | Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> BDC                 | H <sub>2</sub> O                     | 220    | 8     | 23   |
| IRMOF-3 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> BDC-NH <sub>2</sub> | DEF                                  | 85     | 96    | 24   |
| MIL-53  | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> BDC-NH <sub>2</sub> | DMF                                  | 130    | 120   | 25   |
| HKUST-1 | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H <sub>3</sub> TMA                 | H <sub>2</sub> O/EtOH                | 180    | 12    | 26   |
| MIL-100 | Fe                                | H <sub>3</sub> TMA                 | H <sub>2</sub> O                     | 150    | 144   | 27   |
| ZIF-8   | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | HMelm                              | DMF                                  | 85     | 72    | 28   |

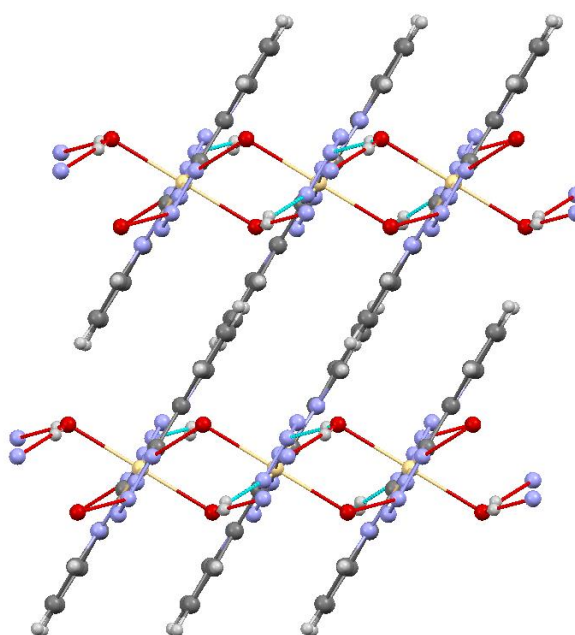
Uma alternativa para contornar o problema de longos tempos de síntese para o método hidro/solvotermal é utilizar a síntese assistida por micro-ondas. Micro-ondas são ondas eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda variando de 1 mm até 1 m.<sup>19</sup> As micro-ondas interagem com o momento de dipolo das moléculas de solvente fazendo-as rotacionar. Essa rotação causa fricção gerando calor que aumenta a energia cinética das moléculas, resultando em um maior número de colisões efetivas para acelerar a reação.<sup>20</sup> Chouhan e colaboradores reportaram o MOF [Cd(2-PTZ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (2-PTZ = 2-piridiltetrazolato) e compararam as metodologias de síntese solvotérmica e por micro-ondas para aplicar na fotocatalise do azul de metileno.<sup>29</sup> O MOF foi sintetizado a partir do Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2-cianopiridina e azida de sódio que foram dissolvidos em uma mistura de dimetilformamida (DMF) e água (H<sub>2</sub>O).<sup>29</sup> Para síntese solvotermal, a reação foi processada a 160 °C por 24 h, enquanto a reação por micro-ondas foi realizada a 160 °C por 8 min.<sup>29</sup> Na estrutura cristalina, o Cd<sup>2+</sup> possui geometria octaédrica com duas moléculas de água nas posições axiais e duas moléculas de 2-PTZ coordenadas de forma bidentada através dos átomos de nitrogênio do grupo piridil e

tetrazolil nas posições equatoriais, resultando em um complexo de  $\text{Cd}^{2+}$  monomérico e centrossimétrico, conforme ilustrado na Figura 9.<sup>29</sup>



**Figura 9:** Ambiente de coordenação do íon  $\text{Cd(II)}$ .<sup>29</sup> Desenha utilizado o *software* Mercury 3.10 e o arquivo 761777.cif. Visão ao longo do eixo cristalográfico a.

Os grupos tetrazolil vizinhos a unidade monomérica  $[\text{Cd}(2\text{-PTZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e as moléculas de água coordenadas formam uma camada contínua por ligação de hidrogênio que constroem uma estrutura tridimensional, conforme Figura 10.<sup>29</sup>

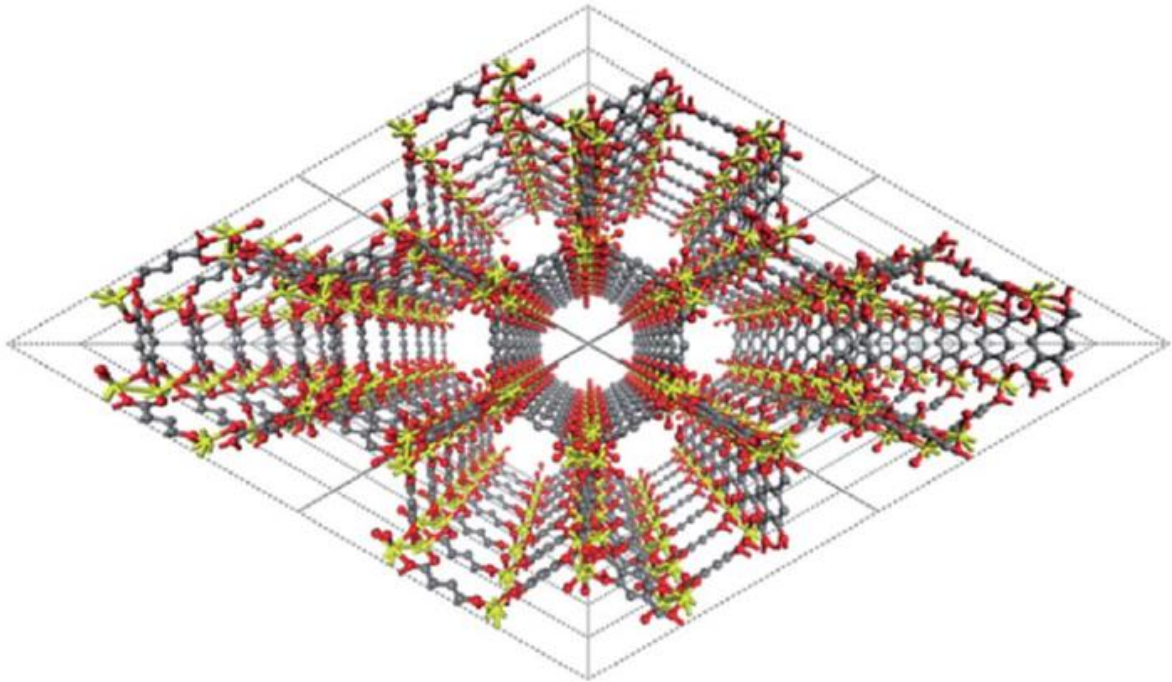


**Figura 10:**  $[\text{Cd}(2\text{-PTZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  representado em rede 3D.<sup>29</sup> Desenha utilizado o *software* Mercury 3.10 e o arquivo 761777.cif. Visão ao longo do eixo cristalográfico b.

As análises de área superficial, tamanho de cristalito, porcentagem de degradação do azul de metileno foram feitas a fim de comparar os métodos de síntese.<sup>29</sup> A morfologia do MOF obtido por solvotérmica (1) foi de micro blocos enquanto a síntese assistida por micro-onda (2) foi micro tubos.<sup>29</sup> Os tamanhos médios de cristalitos de (1) e (2) calculados foram de 92 e 38 nm, respectivamente.<sup>29</sup> Estudos de adsorção revelaram que o (2) tinha uma adsorção de N<sub>2</sub> dez vezes maior do que (1), logo uma maior área superficial.<sup>29</sup> A atividade fotocatalítica foi estudada sobre a degradação do corante orgânico azul de metileno em sua absorção característica próximo de 655 nm.<sup>29</sup> Após 60 min exposto à luz UV-vis, a eficiência percentual da fotodegradação do azul de metileno alcançou 91% para o fotocatalisador (2), mas para (1) foi de apenas 63%.<sup>29</sup> Esses resultados mostraram que as diferenças em seus tamanhos médios de partículas, morfologias e áreas superficiais específicas levaram à alteração no valor de *band-gap*, sendo o motivo de suas diferentes atividades fotocatalíticas.<sup>29</sup> Assim sendo, o método de síntese assistido por micro-ondas foi o que gerou partículas menores.<sup>29</sup>

Uma outra alternativa é o método sonoquímico, que consiste em utilizar ondas mecânicas de frequência variando de 20 kHz a 1 MHz.<sup>30</sup> Essas ondas originam um fenômeno chamado cavitação acústica, que é a geração, crescimento e colapso de micro bolhas liberando grande quantidade de energia em um local pequeno.<sup>31</sup> Esse colapso faz com que a temperatura varie 5000 °C e a pressão cerca de 500 atm em um intervalo de poucos microsegundos.<sup>20</sup> Yang e colaboradores reproduziram o MOF [Mg<sub>2</sub>(dhtp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 8H<sub>2</sub>O também conhecido como MOF-74 e compararam as metodologias de síntese solvotérmica e sonoquímica para adsorção de CO<sub>2</sub> e cicloadição de CO<sub>2</sub> ao óxido de estireno.<sup>32</sup> O MOF-74 foi sintetizado a partir do MgNO<sub>3</sub> e ácido 2,5-dihidroxitereftálico e foram dissolvidos em uma mistura de DMF, H<sub>2</sub>O e etanol (EtOH). Para a síntese sonoquímica, diferentes quantidades de trietilamina (TEA) foram adicionadas lentamente à solução, que foi então rapidamente transferida para um reator de 100 mL do tipo *horn* e instalado em uma barra sonicadora.<sup>32</sup> A síntese foi feita em atmosfera de hélio e sem resfriamento externo.<sup>32</sup> O sonicador tinha uma potência ajustável de 30 a 100% (máximo 500 W a 20 kHz).<sup>32</sup> Para a síntese solvotermal, a solução foi levada à um reator de Teflon de 100 mL e aquecida a 398 K por 24 h. Os cristais amarelos escuros, obtidos tanto na síntese sonoquímica quanto na solvotermal, de Mg-MOF-74 foram lavados com DMF e, então, o solvente foi retirado com um tratamento térmico a 523 K por 6 h,

tornando-os amarelos claros.<sup>32</sup> Na estrutura, cada *cluster* metálico está coordenado a seis átomos, sendo provenientes dos grupos tereftalato e hidroxí do ligante orgânico e um das moléculas de solvente.<sup>32</sup> Esses clusters estão nos vértices do hexágono e o ligante em suas arestas, formando canais em uma dimensão com diâmetro aproximado de 1,1 nm, conforme Figura 11.<sup>32</sup>



**Figura 11:** Estrutura do MOF-74.<sup>32</sup>

A medição de área superficial específica dos materiais pelo método de BET foi feita a fim de comparar os métodos de síntese. O MOF-74 obtido pelo método sonoquímico exibiu área de superfície  $1640 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  que é semelhante à de uma amostra MOF sintetizada em 24 h pelo método solvotérmico que é de  $1525 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .<sup>32</sup> Entretanto, mesoporos foram formados provavelmente devido à ligação competitiva de íons  $\text{Mg}^{2+}$  a TEA e o tamanho médio de partícula do primeiro (cerca de 0,6  $\mu\text{m}$ ) foi significativamente menor que o do segundo (cerca de 14  $\mu\text{m}$ ).<sup>32</sup>

Um resumo das principais vantagens e desvantagens de cada método de síntese está disposto na Tabela 3.

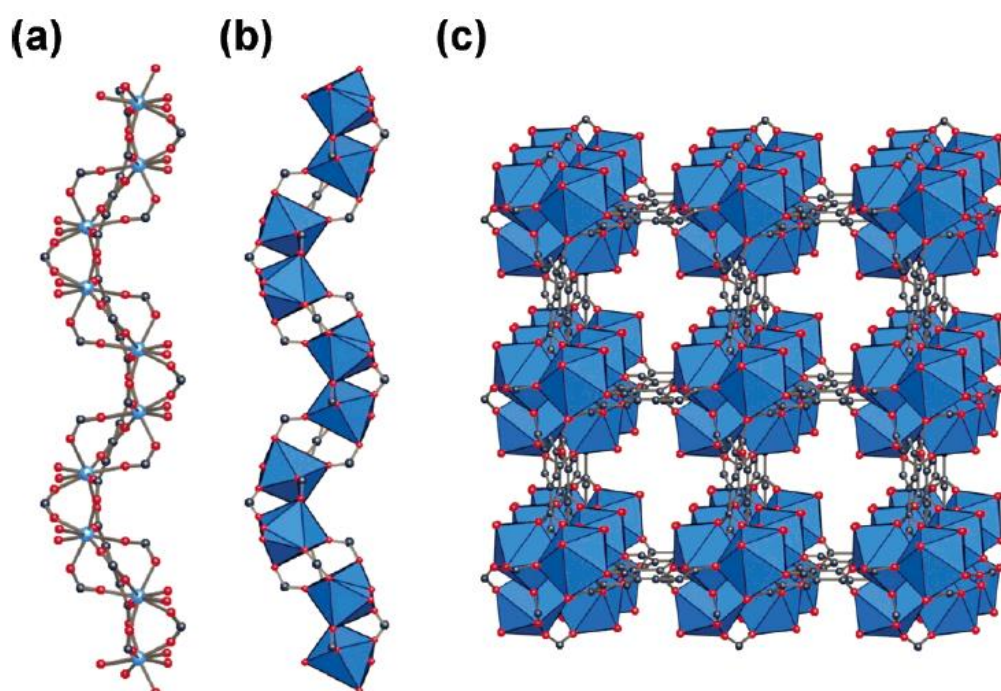
**Tabela 3:** Vantagens (↑) e desvantagens (↓) que devem ser levadas em consideração antes da preparação dos MOFs.<sup>33</sup>

| Método de síntese | Vantagem/desvantagem   |
|-------------------|--|
| Solvotermal       | ↑ Grande faixa de temperatura;<br>↑ Possibilidade de realizar rampas de temperatura de aquecimento e resfriamento para ajudar no crescimento de cristais;<br>↑ Fácil de aplicar na indústria;<br>↓ Implica altos custos na compra de reatores seláveis e fornos de aquecimento;<br>↓ Alto consumo de energia;<br>↓ As reações duram de poucos a vários dias.     |
| Por microondas    | ↑ Abordagem simples e eficiente em energia;<br>↑ Redução dos tempos de cristalização e melhoria dos rendimentos;<br>↑ Possibilidade de controlar morfologia, seletividade de fase e distribuição de partículas;<br>↑ Fácil controle e variação dos parâmetros de síntese;<br>↓ Dificuldade em isolar monocristais;<br>↓ Dificuldade na implementação industrial. |
| Sonoquímico       | ↑ Eficiente no isolamento de fase pura do material;<br>↑ Tamanho de partícula homogêneo e morfologia em curtos períodos de tempo;<br>↑ Método adequado para a preparação de nanoMOFs;<br>↓ Ondas de ultrassom podem quebrar cristais impedindo a formação de monocristais para estudos de difração de raios X.   |

### 1.3 MOF-76

O MOF-76 representa o conjunto de compostos isoestrutural que consiste, predominantemente, em íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) e o ligante benzeno-1,3,5-tricarboxilato (TMA).<sup>34</sup> O primeiro desses compostos foi sintetizado por Rosi e

colaboradores utilizando o método de síntese solvotermal.<sup>35</sup> Em um reator foram adicionados ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , DMF, EtOH e  $\text{H}_2\text{O}$ . Então, o recipiente foi selado, aquecido a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , a uma taxa de  $2\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  durante 24 h e depois resfriado até à temperatura ambiente a uma taxa de  $1\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Em seguida, os cristais incolores semelhantes a agulha foram filtrados. O rendimento da reação foi de 78% baseado no TMA e o produto era estável no ar e insolúvel em  $\text{H}_2\text{O}$  e solventes orgânicos comuns, tais como EtOH, acetonitrila, acetona, clorofórmio e DMF.<sup>35</sup> A unidade assimétrica é composta por 1 átomo de térbio, 6 átomos de carbono, 2 átomos de hidrogênios e 3 átomos de oxigênios do ligante, além de 5,5 átomos de oxigênios e desordenados dos solventes. A célula unitária completa é gerada pela simetria do grupo espacial  $\text{P4}_322$ .<sup>35</sup> Além disso, este possui canais de  $6,6 \times 6,6\text{ \AA}^2$ . A Figura 12 (a) mostra a representação da unidade de construção secundária, Figura 12 (b) exibe o íon  $\text{Tb}^{3+}$  como poliedro e Figura 12 (c) representa a rede cristalina das SBUs conectadas via TMA.



**Figura 12:** (a) Representação da unidade de construção secundária, (b) mostrando  $\text{Tb}^{3+}$  como poliedro e (c) visão da rede cristalina das unidades de construção secundária conectadas via TMA. As moléculas de DMF e  $\text{H}_2\text{O}$  foram omitidas para maior clareza.  $\text{Tb}^{3+}$ : azul, O: vermelho e C: preto.<sup>35</sup>

Na literatura são encontrados trabalhos que utilizam praticamente todos os elementos do bloco f como centro metálico para a série do composto denominado MOF-76. A Tabela 4 resume alguns exemplos destes trabalhos e as respectivas condições de síntese utilizadas para o método solvotermal.

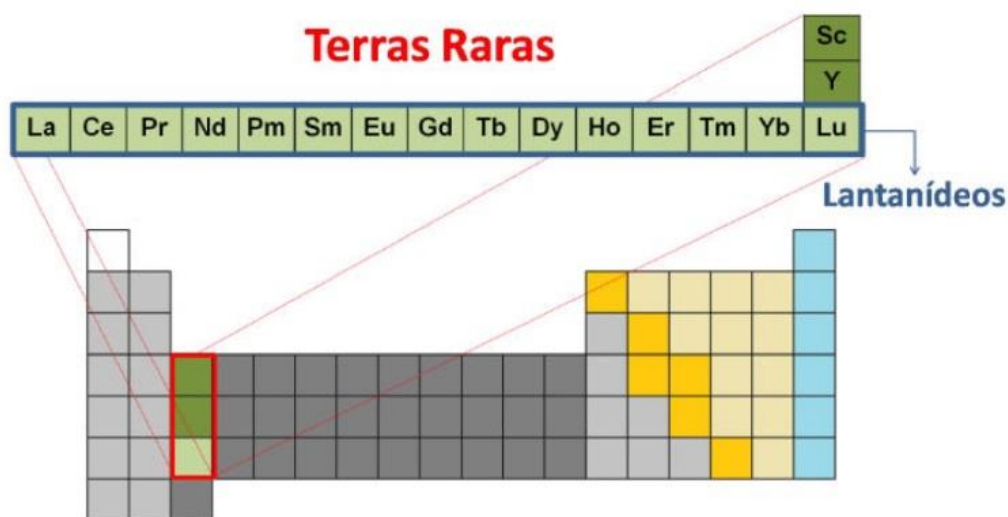
**Tabela 4:** Condições de síntese do MOF-76 pelo método solvotermal.

| Precursor metálico                | t (h) | M/L*  | Solventes (mL)                             | T (°C) | R. (%) | Cristal | Ref.            |
|-----------------------------------|-------|-------|--|--------|--------|---------|-----------------|
| Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 24    | 2,8/1 | 4 DMF/<br>4 EtOH/<br>3,2 H <sub>2</sub> O  | 80     | 78     | Sim     | 35,36<br>,37,38 |
| Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 24    | 1/1   | 3 DMF/<br>3 EtOH/<br>2 H <sub>2</sub> O    | 80     | 57     | Sim     | 39              |
| EuCl <sub>3</sub>                 | 120   | 1/1   | 10 DMF                                     | 85     | 39     | Sim     | 40              |
| Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 24    | 2/1   | 4 DMF/<br>4 H <sub>2</sub> O               | 105    | 49     | Sim     | 41              |
| GdCl <sub>3</sub>                 | 72    | 1/1,2 | 18 DMF/<br>6 H <sub>2</sub> O              | 80     | 97     | Sim     | 42              |
| Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | 24    | 2,8/1 | 4 DMF/<br>3,2 H <sub>2</sub> O             | 80     | -      | Não     | 43              |
| Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 24    | 2,8/1 | 16 DMF/<br>8 H <sub>2</sub> O              | 80     | -      | Não     | 44              |
| Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 12    | 2,4/1 | 3 DMF/<br>3 EtOH/<br>2,4 H <sub>2</sub> O  | 80     | 98     | Sim     | 45              |
| Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | 18    | 2,7/1 | 20 DMF/<br>20 EtOH/<br>20 H <sub>2</sub> O | 90     | -      | Não     | 46              |

\*M/L = proporção metal (M)/ligante(L)

## 1.4 Lantanóides

As terras raras (TR) são um grupo relativamente abundante de 17 elementos composto de escândio (Sc), ítrio (Y) e lantanóides (Ln).<sup>47</sup> Estes são mostrados em destaque na Figura 13. A configuração eletrônica neutra no estado fundamental dos Ln apresenta a forma [Xe] 4f<sup>n</sup>, 6s<sup>2</sup>, 5d<sup>x</sup>, onde 0 ≤ n ≤ 14, x=1 para lantânio (La), gadolínio (Gd) e lutécio (Lu) e x=0 para os demais Ln.<sup>48</sup>



**Figura 13:** Representação da Tabela Periódica, com destaque para os grupos de elementos classificados como Lantanídeos e Terras Raras.<sup>49</sup>

Os MOFs de lantanídeos são aplicados devido às suas propriedades únicas de luminescência, como alto rendimento quântico, longos tempos de vida, grandes deslocamentos Stokes e linhas de emissões de características. Além disso, a intensidade de luminescência dos íons lantanídeos é muito sensível ao ambiente de coordenação, proporcionando, assim, uma plataforma eficaz para a detecção química. Essas características luminescentes intrínsecas dos lantanídeos, juntamente com as vantagens exclusivas dos MOFs, oferecem excelentes perspectivas para o planejamento de novos materiais luminescentes com funcionalidades aprimoradas e altos valores agregados para aplicações específicas.<sup>48</sup>

Como pode ser visto na Figura 14, à medida que o número atômico aumenta, há uma diminuição progressiva do raio iônico, com o Lu sendo 16% menor do que o La, conceito conhecido como contração lantanídica. A causa desta contração é o aumento da carga nuclear efetiva experimentada pelos elétrons externos, causada principalmente pela blindagem incompleta dos elétrons 5s e 5p pelos elétrons 4f.<sup>50,51</sup>



**Figura 14:** Variação do raio iônico dos Ln<sup>3+</sup>.<sup>52</sup>

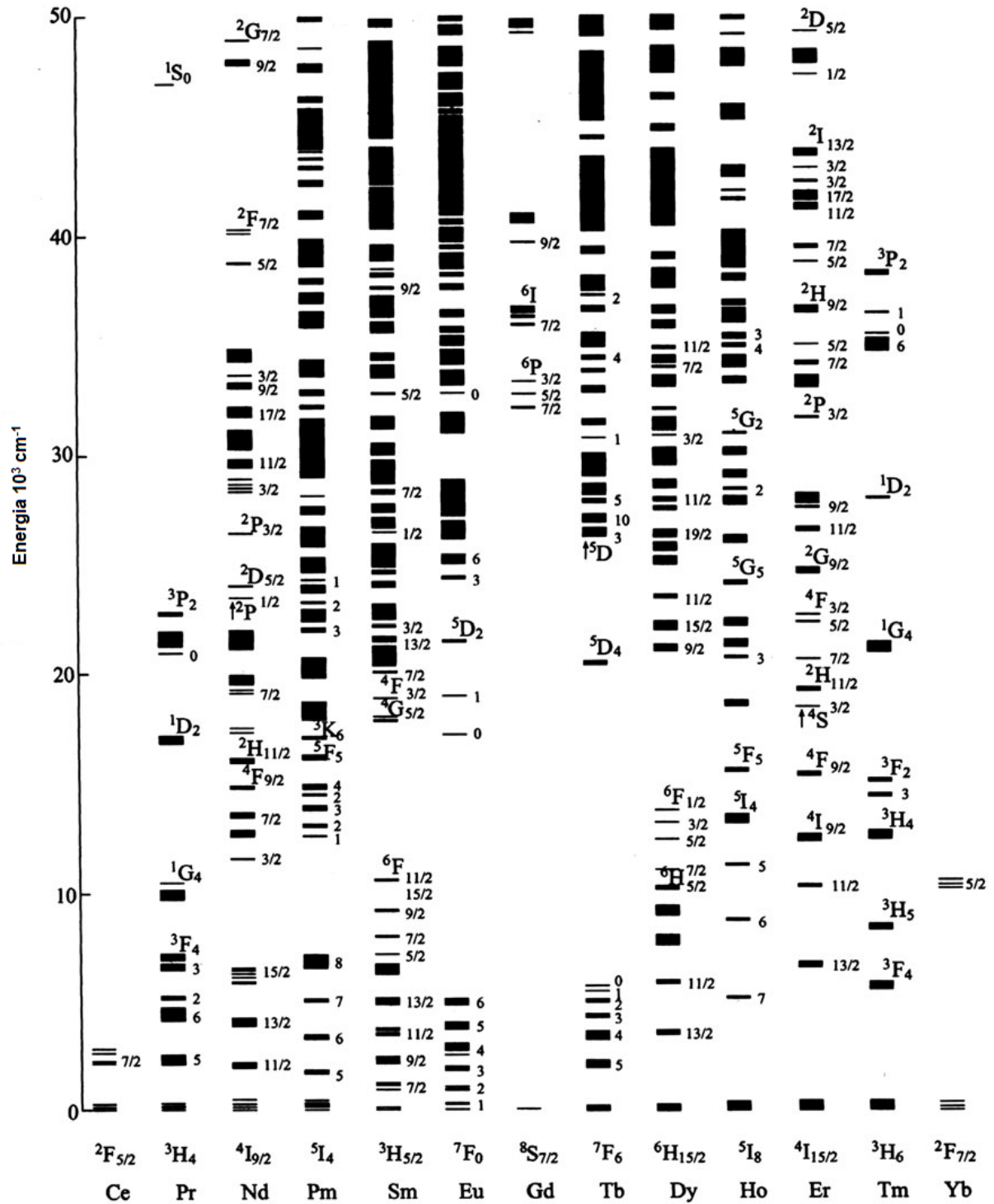
A contração lantanídica manifesta-se de várias maneiras. Por exemplo, o aumento da densidade de carga com o aumento de número atômico ( $Z$ ) significa que, em geral, há um aumento na estabilidade dos complexos formados de La<sup>3+</sup> para Lu<sup>3+</sup>, aumentando o caráter iônico da ligação metal-ligante. Além disso, há diminuição do número de coordenação em compostos binários simples no estado sólido, de acordo com o que seria previsto por um modelo simples baseado no empacotamento de íons esféricos.<sup>50,51</sup>

## 1.5 Fotoluminescência

Quando ionizados, a configuração eletrônica dos íons Ln<sup>3+</sup> passa a ser [Xe] 4f<sup>n-1</sup>, gerando uma grande variedade de níveis eletrônicos de energia, resultando em propriedades luminescentes fascinantes. A fotoluminescência (FL) é o termo usado para descrever o processo em que a luz é produzida pela absorção de fótons.<sup>53</sup> Os elétrons 5s e 5p blindam os elétrons 4f do ambiente químico externo por estes serem mais internos, com isso os elétrons 4f são pouco afetados por efeitos do campo ligante. Por consequência, há o surgimento de linhas de absorção e de

emissão oriundas das transições f-f.<sup>47</sup>

Com os dados experimentais dos espectros de compostos contendo  $\text{Ln}^{3+}$  é possível quantificar as energias dos estados fundamentais e excitados destes íons. Com isso, pode-se planejar a síntese de compostos altamente fotoluminescentes, tendo em mente as diferenças dos estados excitados do íon e dos níveis excitados dos ligantes.<sup>53</sup> Na Figura 15 está disposto o diagrama de energia parcial para os íons lantanídeos.<sup>62</sup>



**Figura 15:** Diagrama parcial de energia para os íons  $\text{Ln}^{3+}$  dopado em um cristal de baixa simetria ( $\text{LaF}_3$ ).<sup>62</sup>

Os íons  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  apresentam luminescência na faixa do visível porque a diferença de energia dos níveis eletrônicos excitados e fundamentais destes íons corresponde à energia da radiação da luz vermelha, verde, laranja e azul, respectivamente. Suas diversas funcionalidades e aplicações em iluminação, displays, como LEDs (light-emitting diodes) e OLEDs (organic light-emitting diodes).

Já os íons  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  emitem preferencialmente energia na região do infravermelho próximo e suas potenciais aplicações são em dispositivos ópticos como guias de onda, fabricação de lasers e lentes especiais.<sup>16,47</sup> Na Tabela 5 estão dispostos alguns compostos e suas respectivas aplicações.

**Tabela 5:** Exemplos de compostos e suas respectivas aplicações.

| Composto   | Aplicação             | Ref. |
|--|-----------------------|------|
| $\text{Eu}_x\text{Li}_3\text{Gd}_{3(1-x)}\text{Te}_2\text{O}_{12}$ | Luminóforo vermelho   | 54   |
| $\text{TbNaGd}(\text{WO}_4)_2$                                     | Luminóforo verde      | 55   |
| $\text{SmNaLa}(\text{WO}_4)_2$                                     | Luminóforo alaranjado | 56   |
| $\text{Tm}_x\text{LiIn}_{(1-x)}(\text{WO}_4)_2$                    | Luminóforo azul       | 57   |
| $\text{YbTa}_2\text{O}_5$  | Guia de onda          | 58   |
| $\text{NdLi}_2\text{B}_4\text{O}_7$                                | Lentes                | 59   |
| $[\text{Dy}(\text{Pc})_2]$   | Dispositivo óptico    | 60   |
| $\text{ErLiYF}_4$  | Laser                 | 61   |

Pc= Ftalocianina

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define a luminescência como a emissão espontânea de radiação eletromagnética por uma espécie eletronicamente excitada que não está em equilíbrio térmico com seu ambiente.<sup>63</sup> Vários tipos de luminescência podem ser distinguidos dependendo da fonte de excitação, como mostra a Tabela 6.

**Tabela 6:** Diferentes formas de luminescência.

| Tipo de luminescência | Fonte de excitação           | Aplicação                           |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| Catodoluminescência   | Elétrons                     | Televisor, monitor                  |
| Fotoluminescência     | Fótons                       | Lampa fluorescente                  |
| Radioluminescência    | Raios X                      | Amplificador de Raio X              |
| Eletroluminescência   | Campo elétrico               |                                     |
| Sonoluminescência     | Ultrassom                    | -                                   |
| Quimiluminescência    | Energia de reação química    | Detectores, dispositivos analíticos |
| Bioluminescência      | Energia de reação bioquímica | Química analítica                   |
| Triboluminescência    | Energia mecânica             | -                                   |

Os processos de luminescência são classificados com relação às transições eletrônicas envolvidas. Para isso, há regras de seleção que são requisitos para ocorrência de uma transição entre dois estados eletrônicos. Os termos espectroscópicos são notações para facilitar visualização das regras de seleção para tipos diferentes de transições eletrônicas. Um termo espectroscópico é caracterizado por  $(2S+1)L_J$  e denota uma configuração eletrônica única de um sistema multieletrônico consistindo por números quânticos de momento angular envolvidos neste. Os números quânticos de momento angular incluem o número quântico de momento angular orbital total (L) que assume valores de 0, 1, 2, 3 etc., sendo representado pelas letras maiúsculas S, P, D, F, etc.. O segundo número quântico de momento angular é o número quântico de spin total (S) que são valores múltiplos de  $\frac{1}{2}$ , sendo que, na representação do termo espectroscópico, utiliza-se a multiplicidade do sistema (2S+1), que são, necessariamente, valores inteiros maiores que zero. Portanto, quando a multiplicidade é igual a 1, tem-se o sistema sendo um estado singleto, a 2 tem-se o estado dubleto, a 3 tem-se o estado tripleto, etc. Por fim, o terceiro número quântico representado é o número quântico de momento angular total (J), que é a combinação do momento angular orbital total (L) com o momento angular de spin total (S). Essa combinação também é conhecida como acoplamento spin-orbital (LS), do qual o número quântico J assume valores de (L+S) a (|L-S|).<sup>64</sup>

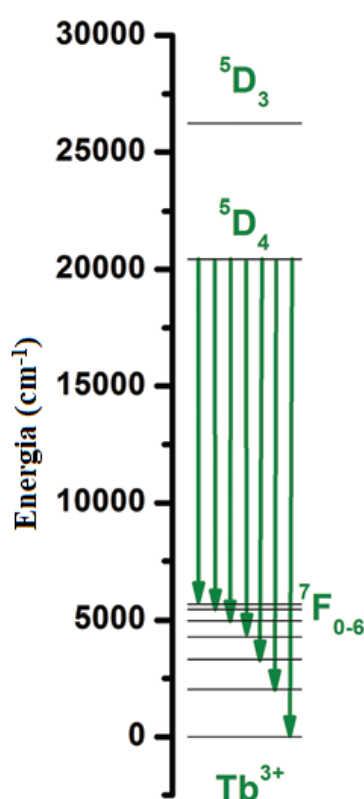
A absorção de luz por um elétron movendo-se em torno de um núcleo ocorre graças a operadores relacionados à natureza da luz: o operador de dipolo elétrico (ED) de paridade ímpar, o operador de dipolo magnético (MD) de paridade par e o operador de quadrupolo elétrico (EQ). Nem todas as transições são permitidas, uma vez que elas devem obedecer às regras de seleção. Uma delas é a chamada regra de Laporte ou regra de paridade, que exige que, para as transições de ED, a soma do momento angular dos elétrons nos estados inicial e final seja alterada por um inteiro ímpar. As outras regras de seleção que se aplicam aos números quânticos S, L e J para transições f-f entre estados espectroscópicos estão listadas na Tabela 7. Elas são derivadas assumindo que as funções de onda dos elétrons 4f são descritas por funções  $f^n[SL]J$ , onde o esquema de acoplamento spin-orbital é válido.<sup>62</sup>

**Tabela 7:** Regras de seleção para transições f-f entre níveis espectroscópicos.<sup>62</sup>

| Operador | Paridade | $\Delta S$ | $\Delta L$           | $\Delta J^a$                      |
|----------|----------|------------|----------------------|-----------------------------------|
| ED       | Oposta   | 0          | $\leq 6$             | $\leq 6$ (2, 4, 6 se J ou J' = 0) |
| MD       | Mesma    | 0          | 0                    | 0, $\pm 1$                        |
| EQ       | Mesma    | 0          | 0, $\pm 1$ , $\pm 2$ | 0, $\pm 1$ , $\pm 2$              |

<sup>a</sup> transições J = 0 para J' = 0 são sempre proibidas.

A Configuração eletrônica do íon  $Tb^{3+}$  no estado fundamental é  $[Xe] 4f^8$  com  $S=3$ ,  $L=3$  e  $J=3$ . Na Figura 16 está o diagrama parcial de níveis de energia do íon  $Tb^{3+}$ .

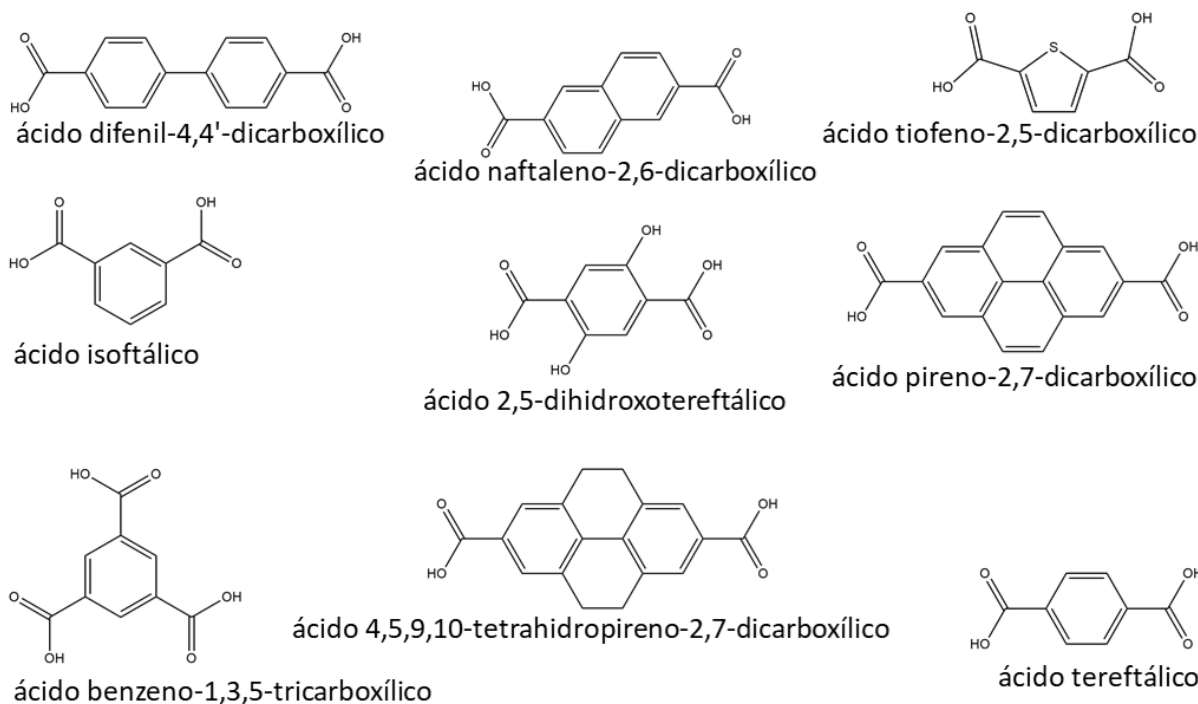


**Figura 16:** Diagrama parcial de níveis de energia do íon  $Tb^{3+}$  com destaque para as suas principais transições.

## 1.6 Ligante Ácido Trimésico

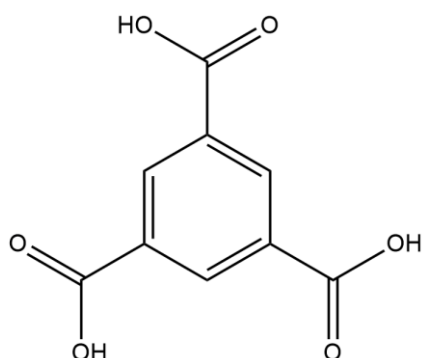
Os ligantes orgânicos multicarboxílicos rígidos podem ser usados para construir novas estruturas devido aos seus variados modos de coordenação, depois de serem desprotonados, e diferentes posições de seus grupos carboxilatos.<sup>65</sup> Além disso, o anel aromático e seu sistema de ligações deslocalizadas podem facilitar a

luminescência dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  devido ao efeito antena. Na Figura 17 é mostrado alguns ligantes orgânicos que já foram utilizados para formar MOFs.



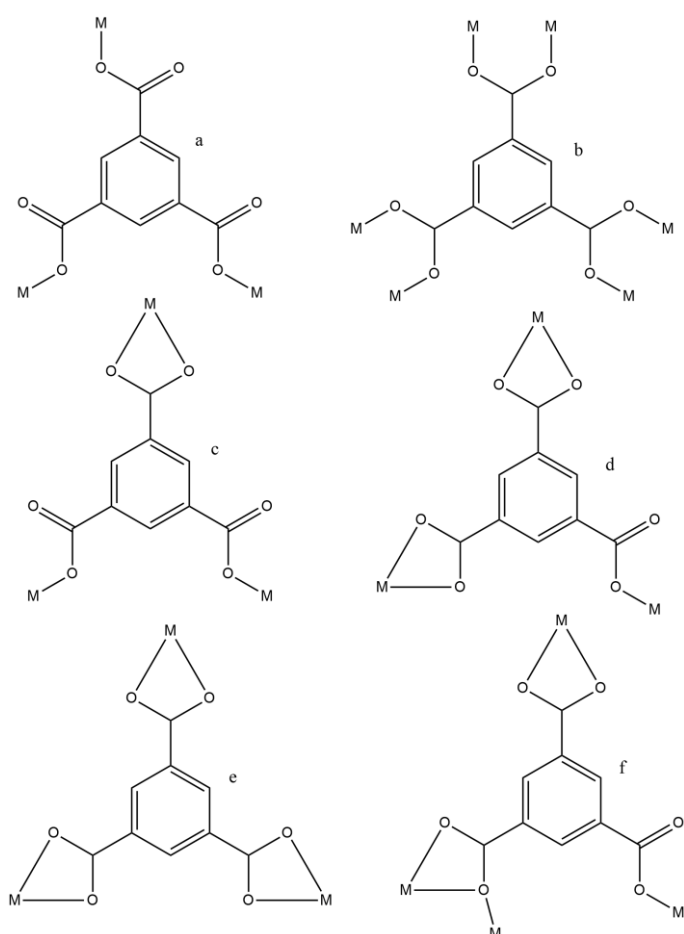
**Figura 17:** Ligantes orgânicos utilizados na síntese de MOFs.<sup>35</sup>

O ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico ou ácido trimésico ( $\text{H}_3\text{TMA}$ ) é um composto aromático que possui três grupos carboxila com seis átomos de oxigênio potencialmente doadores de elétrons, conforme demonstrado na Figura 18.



**Figura 18:** Estrutura do ácido trimésico ( $\text{H}_3\text{TMA}$ ).

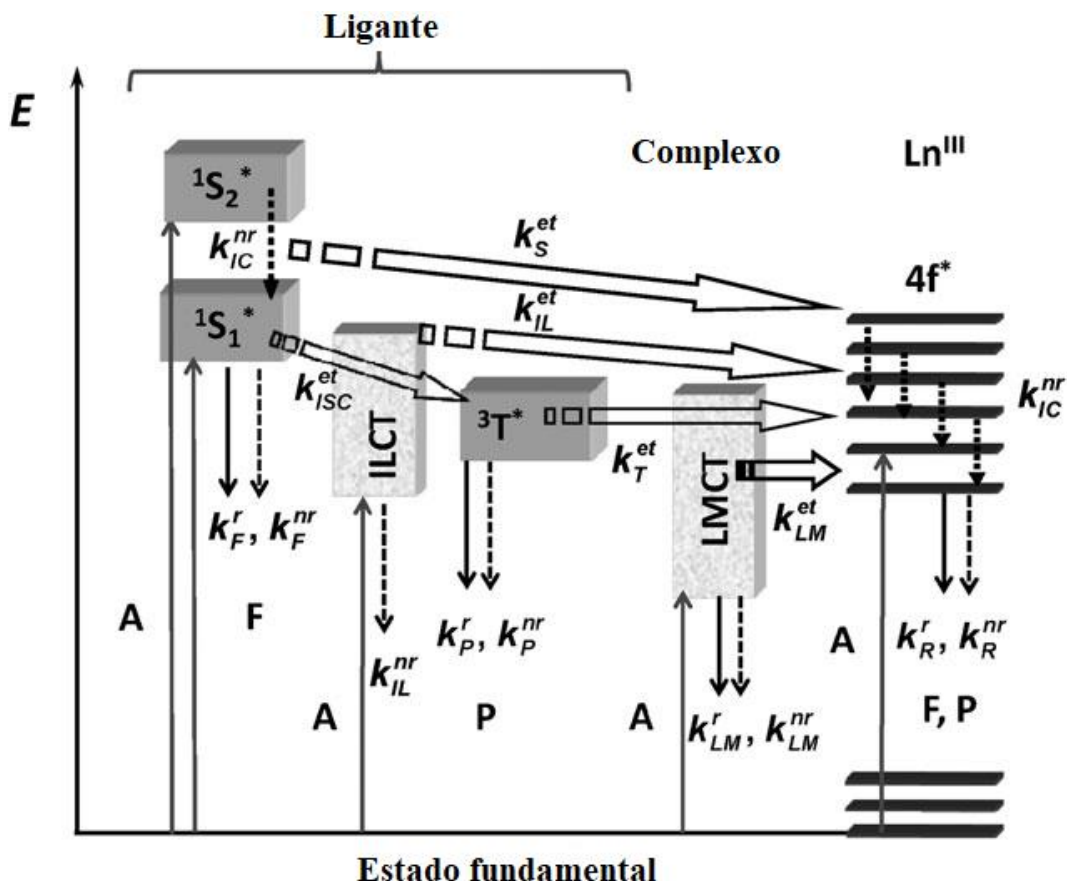
Os grupos carboxilatos do TMA podem se coordenar a um íon metálico de vários modos possíveis: (a) tris-monodentado; (b) tris-bidentado; (c) quelante bidentado e bis-monodentado; (d) quelante bis-bidentado e monodentado; (e) quelante tris-bidentado; (f) quelante/em ponte bidentado e monodentado, conforme demonstrado na Figura 19. Essas estruturas foram elucidadas por análise de difração de raios-X.<sup>65</sup>



**Figura 19:** Possíveis modos de coordenação do TMA.<sup>65</sup>

## 1.7 Efeito antena

Os íons lantanídeos sofrem de fraca absorção de luz devido às transições f-f proibidas, tornando a excitação direta dos metais muito ineficiente, a não ser que seja utilizada excitação a laser de alta potência.<sup>47,53</sup> Este problema pode ser superado através do acoplamento de espécies que podem participar de processos de transferência de energia, conhecido como efeito antena. Neste efeito, o estado excitado do ligante transfere energia para um estado excitado do metal e, subsequente, a emissão do centro metálico é intensificada. Um dos principais caminhos de migração de energia implica absorção de radiação eletromagnética permitida por spin e por Laporte pelo ligante seguido por cruzamento intersistema ( $^1S^* \rightarrow ^3T^*$ ,  $k_{ISC}$ ), transferência de energia  $^3T^* \rightarrow Ln^*$  ( $k_{et}$ ) e emissão de energia pelo metal.<sup>62</sup> O Esquema do efeito antena pode ser visto na Figura 20, a qual traz um Diagrama de Jablonski adaptado.



**Figura 20:** Representação esquemática de processos de absorção de energia, emissão (setas simples) e dissipação (setas pontilhadas) em um complexo de lantanídeo.  $1S^*$  ou S = singleto,  $3T^*$  ou T = tripleto, A = absorção, F = fluorescência, P = fosforescência, k = constante, r = radiativa, nr = não-radiativa, IC = conversão interna, ISC = cruzamento intersistema, ILCT (índice IL) = transferência de carga intraligante, LMCT (índice LM) = transferência de carga ligante-metal. Processos de Retrotransferência não são desenhados por uma questão de clareza.<sup>62</sup>

## 1.8 MOF-76 aplicado na detecção de átomos e pequenas moléculas

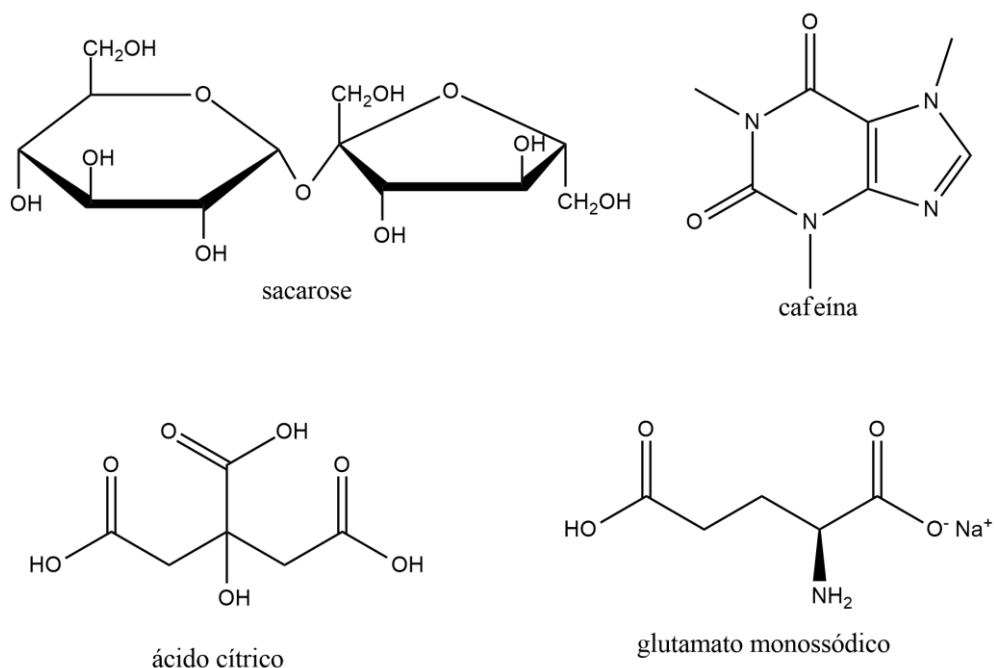
Vários registros apresentam MOFs de lantanídeos, denominados LnOFs, como sensores de espécies como átomos e pequenas moléculas.<sup>36,37,39</sup> Chen e colaboradores citaram o MOF-76 utilizado como sensor para ânions.<sup>36</sup> O respectivo MOF foi sintetizado de acordo com a literatura prévia.<sup>36</sup> Após sintetizado, o MOF foi ativado a 150 °C em pressão reduzida para obter o composto [Tb(TMA)]. Como este composto é termicamente estável, a rede tridimensional do LnOF não foi rompida e a remoção de moléculas de água deixou sítios de coordenação livres no  $Tb^{3+}$ . O composto [Tb(TMA)] foi imerso em solução de metanol contendo diferentes quantidades de NaX (X =  $F^-$ ,  $Cl^-$  e  $Br^-$ ) e  $Na_2X$  (X =  $CO_3^{2-}$  e  $SO_4^{2-}$ ) e, em seguida, as propriedades fluorescentes dessas soluções foram avaliadas. A troca aniônica de

rede tridimensional foi estudada para elucidar o efeito do ânion na luminescência. As soluções exibiram as emissões características do íon  $Tb^{3+}$  em 492, 548, 584 e 620 nm, que são atribuídas às transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ , respectivamente. A incorporação dos ânions na rede aumentou a intensidade da luminescência do íon  $Tb^{3+}$ , em especial no caso do íon  $F^-$ , pois as contribuições para luminescência foram atribuídas à diminuição da supressão por moléculas de solvente.<sup>36</sup> A intensidade de luminescência para o caso do  $F^-$  na rede do  $[Tb(TMA)]_n$  em solução metanólica foi 4 vezes maior do que para os outros ânions, logo este sensor é seletivo para o fluoreto.<sup>36</sup>

Em outro trabalho, Chen e colaboradores empregaram o MOF-76 como sensor de pequenas moléculas, mas utilizaram  $Eu^{3+}$  como íon emissor.<sup>39</sup> O mesmo procedimento experimental descrito anteriormente foi seguido, com exceção da substituição do  $Tb(NO_3)_3$  por  $Eu(NO_3)_3$ . Em seguida, a ativação foi feita para obter a fase livre de solvente  $[Eu(TMA)]$ . Com o composto ativado, soluções foram preparadas em 9 solventes diferentes: acetona, acetonitrila, clorofórmio, DMF (dimetilformamida), etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol e THF (tetraidrofurano). Posteriormente, as propriedades fluorescentes dessas 9 soluções foram medidas. As soluções exibiram as emissões características do íon  $Eu^{3+}$  em 590, 616 e 698 nm, que são atribuídas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , respectivamente. As intensidades fluorescentes das soluções decresceram na seguinte ordem: DMF, acetonitrila, clorofórmio, 2-propanol, 1-propanol, metanol, THF, etanol, acetona. Logo, o espectro de fotoluminescência foi dependente da molécula de solvente, em especial, DMF e acetona, que exibem, respectivamente, o aumento e a supressão de luminescência mais significativos.<sup>39</sup> Em vista disso, a avaliação do efeito da concentração desses dois solventes a partir de um solvente padrão foi estudada. Como solvente padrão foi escolhido o 1-propanol por possuir efeito intermediário em relação aos outros solventes utilizados no estudo. Os autores concluíram que um aumento da concentração de DMF aumenta a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , enquanto um aumento da concentração de acetona diminui a intensidade desta transição.<sup>39</sup>

Lee e colaboradores testaram a capacidade do MOF-76 para a detecção de sabores, como uma "língua biométrica", através das respostas de FL deste MOF em soluções aquosas de cinco saborizantes básicos, sendo eles sacarose (doce), cafeína (amargo), ácido cítrico (azedo), cloreto de sódio (salgado) e glutamato

monossódico (umami).<sup>37</sup> As estruturas estão dispostas na Figura 21.



**Figura 21:** Estruturas químicas dos saborizantes empregados no trabalho de Lee e colaboradores.<sup>38</sup>

Neste trabalho, Lee e colaboradores adaptaram a síntese do MOF-76 a partir do trabalho de Rosi e colaboradores.<sup>35</sup> Os microcristais de MOF-76 adsorvidos com saborizante foram excitados a 300 nm e a intensidade da transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  em 553 nm do íon  $Tb^{3+}$  foi monitorada. Na presença dos saborizantes houve aumento da intensidade de emissão, pois os grupos  $-OH$ ,  $C=O$  e  $Cl^-$  dos saborizantes interagiram com o grupo  $-OH$  da água por ligação de hidrogênio, evitando a desativação não-radiativa do estado  $^5D_4$  por acoplamento com os osciladores  $OH$  da água. Assim, os autores concluíram que o MOF-76 foi capaz de distinguir os cinco sabores básicos de doce, amargo, azedo, salgado e umami derivados dos cinco saborizantes correspondentes a sacarose, a cafeína, o ácido cítrico, o cloreto de sódio e o glutamato monossódico por existir uma relação linear entre o logaritmo da intensidade de emissão de luminescência a 553 nm e o logaritmo da concentração dos saborizantes.<sup>37</sup>

Neste contexto, os LnOFs, notadamente o MOF-76, poderiam ser aplicados como sensores na identificação de adulterante em combustíveis automotivos, uma vez que a adulteração mais comum destes é através da adição de outros solventes às suas composições.<sup>66</sup>

## 1.9 Métodos regulamentados para quantificar adulterantes em combustíveis

A qualidade dos combustíveis é responsabilidade de cada país.<sup>67</sup> No Brasil, essa responsabilidade é da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que regula as características dos produtos derivados de petróleo e dos biocombustíveis por meio de regras estabelecidas em resoluções, portarias e instruções normativas, conforme a legislação e a Política Energética Nacional. Quando esses produtos não atendem às especificações estabelecidas, pode-se dizer que foram adulterados.<sup>66</sup> A utilização do termo adulterado pressupõe a adição de alguma substância ao produto originalmente especificado, podendo ou não tirá-lo de especificação.

De acordo com a ANP, a adulteração dos combustíveis se caracteriza pela adição irregular de qualquer substância, sem recolhimento de impostos, com vistas à obtenção de lucro. A gasolina pode ser adulterada adicionando uma quantidade de etanol anidro combustível acima de 27%,<sup>68</sup> quantidade essa determinada pela Portaria nº 75/2015 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, seguindo os preceitos estabelecidos pela Lei nº 8.723/1993,<sup>69</sup> alterada pela Lei nº 13.033/2014,<sup>70</sup> ou mistura irregulares de solventes. O etanol anidro combustível é o etanol que adicionado à gasolina A forma a gasolina C, e essa sim é combustível automotor.<sup>68</sup> Por outro lado, o etanol hidratado combustível é o álcool combustível, o qual é permitido 5,5% de água.<sup>68</sup>

Para coibir a adulteração do etanol hidratado, a ANP aprovou a Resolução ANP nº 19/2015, que contempla um compilado de métodos das NBR (Normas Brasileiras) da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), normas internacionais da ASTM (*American Society for Testing and Materials*), do CEN (*Comité Européen de Normalisation*) e da ISO (*International Organization for Standardization*).<sup>71</sup>

A adição de metanol é uma forma de adulteração do etanol combustível, que não é permitida em concentrações superiores a 0,5% (v/v), de acordo com a lei brasileira. A prática de adulteração pode causar sérios problemas tanto para a economia quanto para a saúde dos consumidores.<sup>72</sup> Para isso, a ANP utiliza o método ABNT NBR 16041 para a determinação dos teores de metanol em etanol

hidratado combustível (EHC) por cromatografia gasosa,<sup>71</sup> que é amplamente aplicado por possuir alto poder de resolução, sensibilidade e necessitar pequenas quantidades de amostra. Contudo, este método requer grandes equipamentos, preparo da amostra e que as substâncias não sejam voláteis e instáveis termicamente, além do elevado custo e tempo de análise.<sup>73</sup>

Na literatura há alguns métodos alternativos para quantificar adulterantes em combustíveis.<sup>74-77</sup> Silva e colaboradores utilizaram a espectroscopia no infravermelho associado a métodos supervisionados de reconhecimento de padrões em amostras de EHC, EHC contaminado com água e EHC adulterado com metanol.<sup>74</sup> Os resultados obtidos neste estudo indicaram que o método proposto foi uma alternativa promissora para identificar a adulteração nas amostras estudadas.<sup>74</sup> Em 2013, esse mesmo grupo de pesquisa aplicou uma técnica eletroquímica para medir adulteração em EHC, obtendo, novamente, bons resultados.<sup>75,76</sup> Já a técnica de ressonância magnética nuclear de próton foi empregada por Neto e colaboradores para identificar e quantificar adulteração de EHC com metanol utilizando calibração univariada e multivariada, permitindo assim certificar a qualidade do combustível com alta confiabilidade.<sup>77</sup>

Até o momento da conclusão deste trabalho, a forma ativada do MOF-76 de térbio ainda não foi utilizada na detecção de adulterante de combustíveis automotivos, o que abre um leque de possibilidades de investigação e proposição de sistemas sensores baseados neste composto.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos gerais**

Sintetizar e ativar o MOF-76 contendo o íon  $Tb^{3+}$  como espécie emissora e explorar as propriedades luminescentes deste íon para sensor de metanol (adulterante) em etanol combustível.

## 2.2 Objetivos específicos

- Empregar o método solvotermal para a síntese do MOF-76.
- Caracterizar estruturalmente o MOF-76 por difração de Raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (espectroscopia no IV), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Caracterizar as propriedades óticas do MOF-76 ativado (denominado TbTMA), tais como excitação, emissão, por meio da espectroscopia de fotoluminescência (FL).
- Aplicar a propriedade de detecção química do MOF-76 ativado para a identificação de metanol em etanol combustível.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Reagentes

Todos os reagentes e solventes utilizados estavam comercialmente disponíveis e foram utilizados sem purificação adicional. Os reagentes foram nitrato de térbio(III) pentahidratado ( $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (99,9%, Sigma Aldrich<sup>®</sup>), ácido trimésico ( $\text{H}_3\text{TMA}$ ) (95%, Sigma Aldrich<sup>®</sup>), etanol (EtOH) (99,8%, Vetec<sup>®</sup>), metanol (MeOH) (99,8%, Dinâmica<sup>®</sup>) e N'N-dimetilformamida (DMF) (99,8%, Êxodo<sup>®</sup>). O EHC foi obtido de um posto de combustíveis localizado em Campinas, SP, Brasil.

### 3.2 Medidas instrumentais

O composto MOF-76 obtido foi caracterizado por DRX de pó, espectroscopia IV, TGA e MEV. Já o TbTMA foi caracterizado por espectroscopia de FL.

### 3.2.1 Difração de Raios-X

As análises de DRX da amostra pulverizada foi realizada em temperatura ambiente em um difratômetro de raios-X de pó da SHIMADZU, modelo XRD-6000, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com o ângulo de difração ( $2\theta$ ) variado de 4 a 40° em intervalos de 0,01°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

### 3.2.2 Espectroscopia no infravermelho

As análises no IV foram feitas em um espectrofotômetro modelo Spectrum 400 FTIR, do fabricante Perkin Elmer. Os espectros foram obtidos como a média de 16 varreduras consecutivas, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e adquiridos em um intervalo de número de onda na região de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  em modo de Reflectância Total Atenuada (ATR).

Para discutir o modo de coordenação do TMA ao íon  $\text{Tb}^{3+}$ , o sal de sódio do  $\text{H}_3\text{TMA}$ , o  $\text{Na}_3\text{TMA}$ , foi sintetizado e também analisado por espectroscopia no IV.

### 3.2.3 Análise termogravimétrica

A curva TGA foi registrada em uma termobalança modelo SDTQ 600 da TA Instruments, com aquecimento da amostra em um cadinho de alumina numa razão de 10  $^\circ\text{C min}^{-1}$ , em uma faixa de 20-800  $^\circ\text{C}$  em atmosfera oxidante de ar sintético.

### 3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico da JEOL JSM-6610, sob alto vácuo, com tensão de aceleração 20 kV. As amostras foram revestidas por pulverização com uma película de ouro de 500  $\text{\AA}$  de espessura.

### 3.2.5 Espectroscopia de fotoluminescência

A análise das propriedades luminescentes foi realizada em um espectrofluorímetro da marca Horiba Scientific modelo Horiba FL3-22-iHR320Fluorog IHR 320 no estado sólido em temperatura ambiente. A largura das

fendas de excitação e emissão foi correspondente a 5 e 10 nm de comprimento de onda, respectivamente, e a uma faixa de varredura de 400 a 700 nm. O equipamento está equipado com uma lâmpada de xenônio de 450 W. Os espectros de excitação foram obtidos no intervalo de 230-450 nm e corrigidos de acordo com a intensidade da lâmpada e o sistema óptico do monocromador de excitação. Os espectros de emissão do estado sólido e suspensão em solvente foram registados à temperatura ambiente variando de 450-700 nm. As propriedades luminescentes das suspensões do TbTMA em etanol anidro e água adicionada em etanol anidro em diferentes quantidades foram investigadas. As medidas de emissão foram registradas em um espectrofluorômetro Cary Eclipse usando uma lâmpada de xenônio de 150 W como fonte de radiação, e os espectros de emissão foram corrigidos de acordo com a diluição.

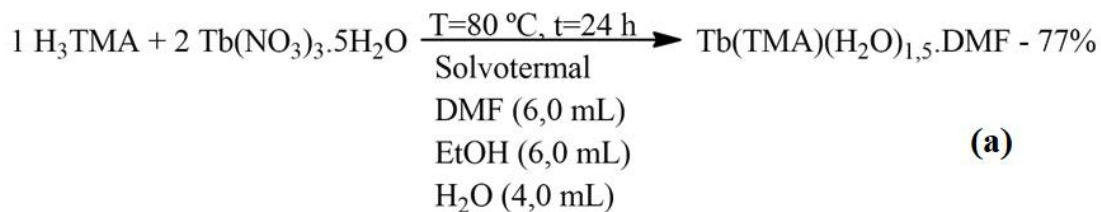
### 3.2.6 Softwares

A cromaticidade e as coordenadas de emissão do composto TbTMA foram obtidos por meio do software Spectra Lux 2.0 a partir dos respectivos espectros de emissão a temperatura ambiente.<sup>78</sup> O modo de coordenação do ligante TMA<sup>3-</sup>, o ambiente de coordenação do íon Tb<sup>3+</sup> e a visão tridimensional da rede cristalina do MOF-76 foram obtidos utilizando o software Mercury 3.10.

### 3.3 Síntese do MOF-76

O MOF-76 foi preparado de acordo com procedimentos sintéticos publicados com algumas modificações.<sup>35,39</sup> O Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (100,00 mg, 0,230 mmol) e H<sub>3</sub>TMA (24,15 mg, 0,115 mmol) foram adicionados em um copo de teflon com capacidade para 40 mL. Posteriormente, uma mistura de solventes composta por DMF (6,0 mL), EtOH (6,0 mL) e H<sub>2</sub>O (4,0 mL) foi adicionada aos reagentes. O reator contendo a mistura reacional foi fechado e levado à mufla (EDG<sup>®</sup> W-One), que foi aquecida até 80 °C com uma taxa de 2 °C·min<sup>-1</sup>, mantida nessa temperatura por 24 h e resfriado a uma taxa de resfriamento de ~0,15 °C·min<sup>-1</sup>. Depois do resfriamento, o produto foi filtrado sob vácuo e lavado com a mistura de solventes por 3 vezes. Finalmente, o sólido cristalino foi seco em estufa a vácuo a 70 °C por 24 h. A fórmula molecular foi atribuída como Tb(TMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>1,5</sub>DMF ou C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>8,5</sub>Tb e foi usada

para calcular o rendimento da reação (77%).<sup>35</sup> Na Figura 22 está disposta uma representação esquemática da reação de síntese do MOF-76.



(b)

**Figura 22:** Representação esquemática da reação (a) e reator solvothermal utilizado na síntese do MOF-76 (b).

### 3.4 Ativação térmica do MOF-76

O composto MOF-76 foi ativado termicamente em estufa vácuo (Thoth® 530) a 150 °C, -760 mmHg, por 24 h para remover as moléculas de água coordenadas e as moléculas de DMF retidas na rede metalorgânica, produzindo o TbTMA.

### 3.5 Determinação de metanol em etanol combustível

As emulsões de TbTMA foram preparadas introduzindo 2,00 mg de TbTMA em 3,00 mL de cada solvente: MeOH, EtOH, EHC e EHC contendo diferente quantidades de MeOH (0,30; 0,60; 1,20; 2,50; 4,00; 5,50% V/V). A concentração de Tb<sup>3+</sup> foi mantida constante em todas as emulsões. As emulsões foram agitadas vigorosamente durante 24 h em frascos de vidro tampados e analisadas por FL. Cada emulsão foi preparada em triplicada e os espectros de emissão foram lidos três vezes por cada amostra. Além disso, foi estudado o efeito do teor de H<sub>2</sub>O na

supressão de luminescência das suspensões de TbTMA, e neste caso as emulsões foram preparadas adicionando 2,00 mg de TbTMA em 3,00 mL totais de EtOH contendo 2,0%, 4,0% e 6,0% V/V de H<sub>2</sub>O.

O limite de detecção (LOD) foi calculado de acordo com a Eq. 1.

$$LOD = \frac{3 \times SD_{branco}}{a} \quad Eq. 1$$

Onde  $SD_{branco}$  é o desvio padrão do branco e  $a$  é a inclinação da curva de calibração.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese do MOF-76

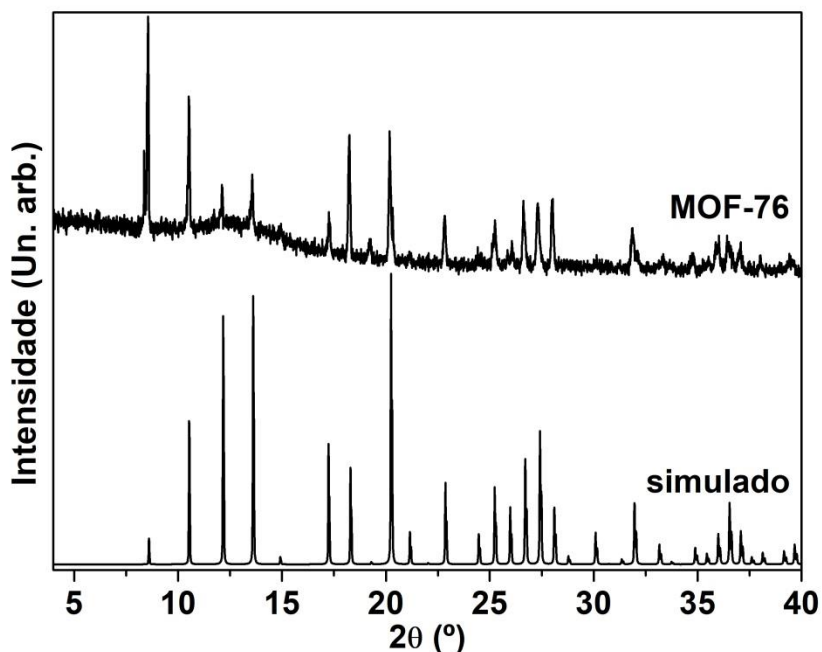
Conforme mencionado na parte experimental, item 3.3, a síntese do MOF-76 foi realizada com pequenas modificações de procedimentos já publicados por Rosi e colaboradores e Chen e colaboradores. As modificações realizadas objetivaram a obtenção de um monocristal utilizando uma mínima quantidade Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Rosi e colaboradores<sup>35</sup> utilizaram uma razão metal/ligante de 2,8/1 e um volume de solvente de 11,2 mL (4 mL DMF:4 mL EtOH: 3,2 mL H<sub>2</sub>O), enquanto Chen e colaboradores<sup>39</sup> empregaram uma razão metal/ligante de 1/1 e um volume de solvente de 8 mL (3 mL DMF:3 mL EtOH: 2 mL H<sub>2</sub>O) em um reator de volume de 20 mL. Então, neste trabalho foi diminuída a razão metal/ligante para 2/1 e dobrado o volume de solvente para 16 mL (6 mL DMF:6 mL EtOH: 4 mL H<sub>2</sub>O) em um reator de volume de 40 mL em relação aos trabalhos supracitados. Apesar das modificações, não foi possível a obtenção do monocristal, mas sim de um material policristalino.

### 4.2 Caracterizações do MOF-76

#### 4.2.1 DRX de pó

Rosi e colaboradores<sup>35</sup> depositaram a estrutura cristalográfica do MOF-76 e esta foi usada para simular o padrão teórico de DRX utilizando o *software* VESTA.<sup>79</sup> O padrão de DRX do composto sintetizado é similar ao padrão simulado (teórico),

indicando uma síntese bem sucedida do MOF-76, conforme mostrado na Figura 22.<sup>35</sup> Os principais picos de difração do MOF-76 em  $2\theta = 8,6^\circ$ ,  $10,5^\circ$ ,  $18,3^\circ$  e  $20,1^\circ$  relatados por Liu e colaboradores foram observados nos difratogramas obtidos mostrados na Figura 23.<sup>80</sup>

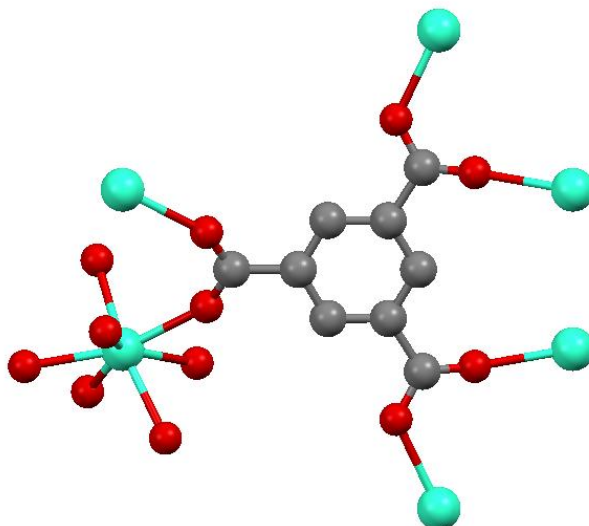


**Figura 23:** Padrão de DRX do simulado da estrutura depositada do MOF-76 e sintetizado.

O padrão simulado considera todos os fatores (multiplicidade dos planos de Bragg, o fator de Lorentz, extinção, absorção, microabsorção, polarização do monocromador) que afetam a intensidade relativa das difrações produzidas pelos planos de rede da estrutura cristalina e resulta em um padrão de difração para um material virtualmente cristalino. Neste sentido, a diferença de intensidade relativa para o MOF-76 sintetizado em comparação com o padrão simulado pode estar relacionada principalmente à variação do espalhamento e difração ao longo da estrutura cristalina, devido à orientação preferencial dos cristais em forma de bastão. Isto pode produzir extinções sistemáticas ou redução das intensidades dos picos de difração de certos planos de rede em detrimento de outros, modificando as intensidades dos picos observados no difratograma experimental.<sup>81</sup>

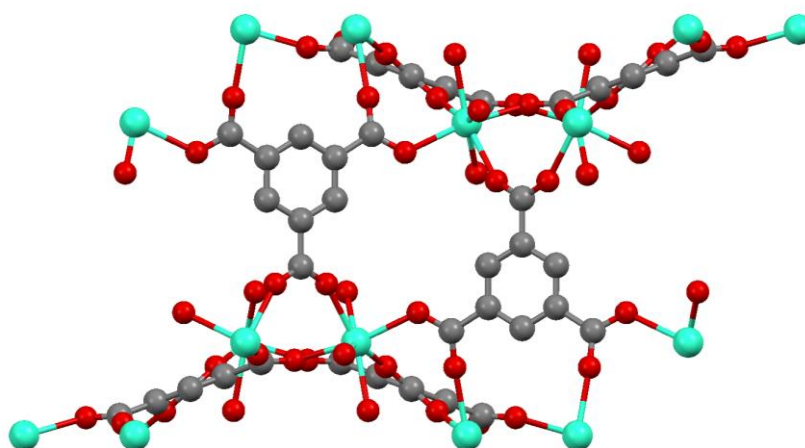
O MOF-76 cristaliza-se em sistema cristalino tetragonal, grupo espacial  $P4_322$ .<sup>35</sup> A unidade assimétrica do MOF-76 é composta por 1 átomo de térbio, 6 átomos de carbono, 2 átomos de hidrogênios e 3 átomos de oxigênios do ligante,

além de 5,5 átomos de oxigênios desordenados dos solventes. Como descrito por Rosi e colaboradores<sup>35</sup>, o metal é heptacoordenado e seu poliedro de coordenação corresponde a uma bipirâmide pentagonal distorcida, como mostrado na Figura 24.



**Figura 24:** Modo de coordenação do ligante  $\text{TMA}^{3-}$  e ambiente de coordenação do íon  $\text{Tb}^{3+}$ .  $\text{Tb}^{3+}$  (esfera ciano), O (esfera vermelha) e C (esfera cinza). (átomos de H foram omitidos para uma maior clareza). Visão ao longo do eixo cristalográfico a. Desenhada utilizando o *software* Mercury 3.10 e o arquivo 265098.cif.<sup>82</sup>

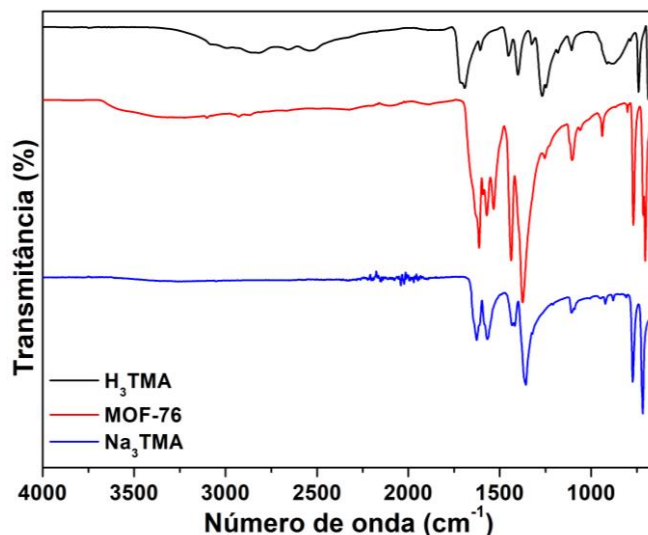
Ainda com relação a estrutura cristalina do MOF-76, cada íon  $\text{Tb}^{3+}$  é ligado a outro íon  $\text{Tb}^{3+}$  por 3 grupos  $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$  de 3 diferentes TMAs e 3 grupos  $-\text{O}-\text{C}-\text{benzeno}-\text{C}-\text{O}-$  de outros 3 TMAs. O ambiente de coordenação é completado por uma molécula de água.<sup>38</sup> Na Figura 25 é mostrado a visão tridimensional da rede cristalina do MOF-76.



**Figura 25:** Visão tridimensional da rede cristalina do MOF-76. ( $\text{H}_2\text{O}$  e DMF e átomos de H foram omitido para uma maior clareza).  $\text{Tb}^{3+}$  (esfera ciano), O (esfera vermelha) e C (esfera cinza). Visão ao longo do eixo cristalográfico b. Desenhada utilizando o *software* Mercury 3.10 e o arquivo 265098.cif.<sup>82</sup>

#### 4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 26 apresenta os espectros no IV do H<sub>3</sub>TMA, Na<sub>3</sub>TMA e do MOF-76.



**Figura 26:** Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H<sub>3</sub>TMA, do seu composto iônico Na<sub>3</sub>TMA e do MOF-76.

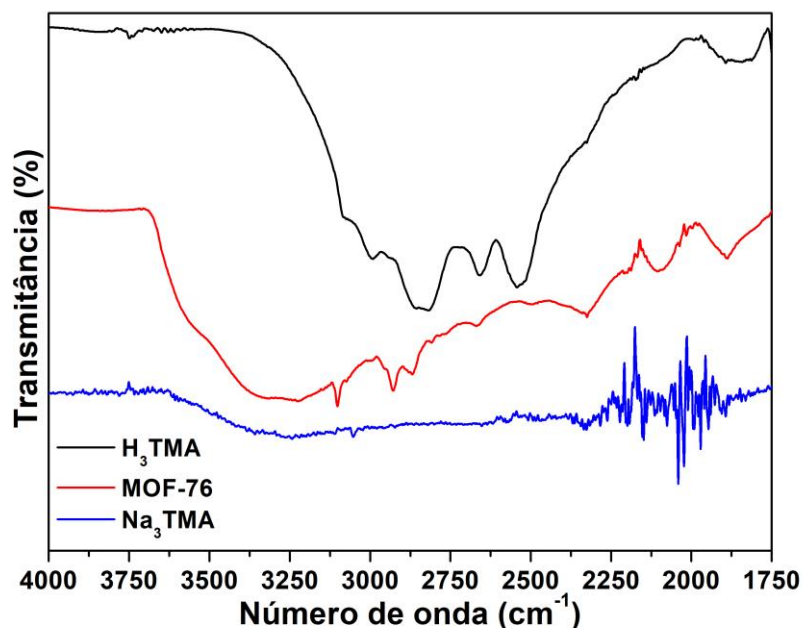
As principais bandas presentes nos espectros no IV do ligante H<sub>3</sub>TMA, do seu composto iônico Na<sub>3</sub>TMA e do MOF-76 estão listadas na Tabela 8, bem como as respectivas atribuições.

**Tabela 8:** Principais bandas (em cm<sup>-1</sup>) presentes nos espectros no IV do ligante H<sub>3</sub>TMA, do seu composto iônico Na<sub>3</sub>TMA e do MOF-76, juntamente com as respectivas atribuições.<sup>83,84</sup>

| Bandas                           | H <sub>3</sub> TMA | Na <sub>3</sub> TMA | MOF-76 |
|----------------------------------|--------------------|---------------------|--------|
| Dímero                           | 3380 - 2325        | -                   | -      |
| $\nu$ C=O                        | 1692               | -                   | -      |
| $\gamma$ C-O-H (no plano)        | 1400               | -                   | -      |
| $\nu$ C-OH                       | 1268               | -                   | -      |
| $\gamma$ C-O-H (fora do plano)   | 891                | -                   | -      |
| $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ | -                  | 1567                | 1533   |
| $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$   | -                  | 1357                | 1375   |
| $\Delta\nu$                      | -                  | 210                 | 158    |

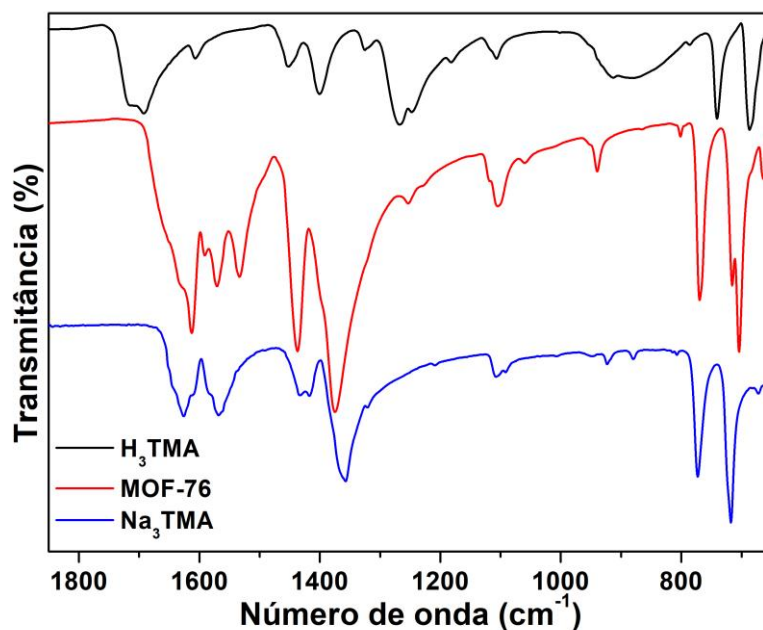
As bandas entre 2669 e 2538 cm<sup>-1</sup> correspondem ao estiramento da ligação OH, proveniente da hidroxila dos grupos carboxílicos do H<sub>3</sub>TMA, sendo isto uma condição característica de existência de dímeros.<sup>83,84</sup> Contudo, nos espectros do Na<sub>3</sub>TMA e do MOF-76, não houve a ocorrência desta banda na faixa, indicando que a forma dimérica foi perdida nos compostos Na<sub>3</sub>TMA e MOF-76, sugerindo o rompimento das interações intermoleculares do ligante e possível coordenação ao

metal, como mostra a Figura 27.<sup>83,84</sup>



**Figura 27:** Ampliação na faixa de 4000 a 1750 dos espectros no IV.

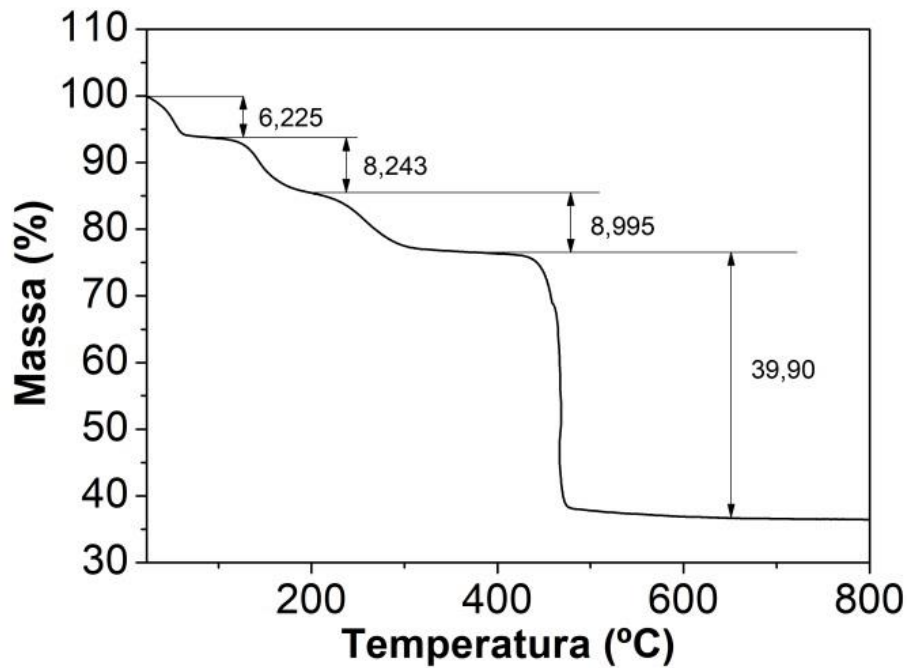
Após a coordenação, as bandas de estiramento  $\nu$  relativas ao grupo C=O ( $1692\text{ cm}^{-1}$ ) e C-OH ( $1268\text{ cm}^{-1}$ ) e a deformação  $\gamma$  no plano do C-O-H ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ) e fora do plano ( $891\text{ cm}^{-1}$ ) do H<sub>3</sub>TMA desaparecem nos espectros do Na<sub>3</sub>TMA e do MOF-76 e verifica-se a presença de duas bandas para o modo assimétrico  $\nu_{\text{ass}}$  do grupo COO<sup>-</sup>, uma em  $1567\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo iônico (ligado ao Na<sup>+</sup>) e outra em  $1533\text{ cm}^{-1}$  (coordenado ao Tb<sup>3+</sup>).<sup>83,84</sup> Para o modo simétrico  $\nu_s$  do grupo COO<sup>-</sup> aparecem duas bandas, uma em  $1357\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo iônico e outra em  $1375\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo ponte (coordenado ao Tb<sup>3+</sup>), como observado na Figura 28.<sup>83,84</sup> A diferença entre as frequências de estiramento simétrico e assimétrico ( $\Delta\nu$ ) para o MOF-76 é de  $158\text{ cm}^{-1}$  enquanto para o Na<sub>3</sub>TMA é de  $210\text{ cm}^{-1}$  indicando que a coordenação possivelmente ocorreu pelo grupo CO<sub>2</sub><sup>-</sup> em modo ponte, uma vez que apresentam valores  $\Delta\nu$  próximos como sugerem Deacon e Phillips em seu trabalho<sup>85</sup> e como proposto por Lee e colaboradores<sup>38</sup> para o poliedro de coordenação do MOF-76.



**Figura 28:** Ampliação na faixa de 1850 a 650 dos espectros no IV.

### 4.2.3 Análise termogravimétrica

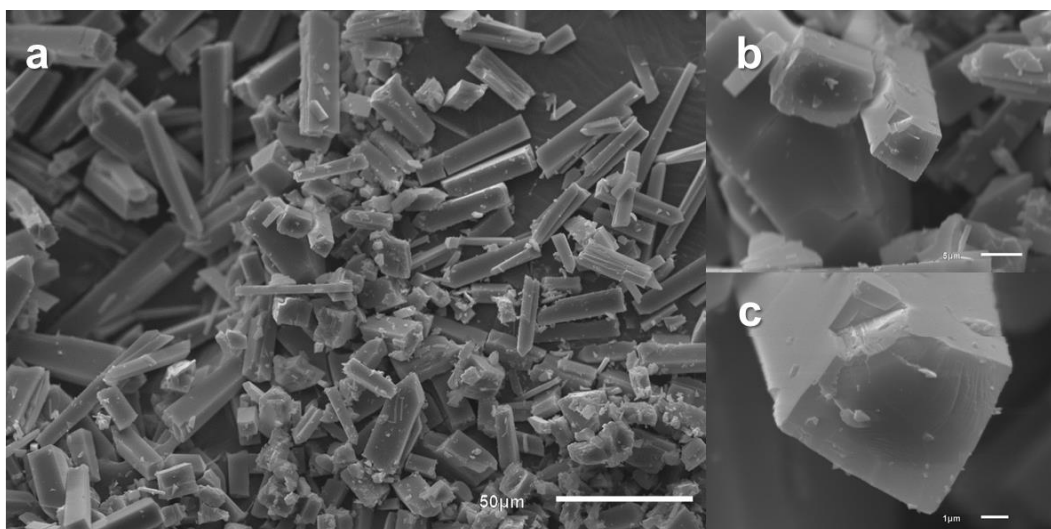
A estabilidade térmica do MOF-76 ( $466,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) foi investigada, desde que é um importante aspecto dos MOFs e indica o quão fácil é remover os solventes coordenados em temperatura moderada aumentando a acidez de Lewis do composto.<sup>35</sup> Como mostrado na Figura 29, o MOF-76 exibe 3 perdas de massa de 20 a 350 °C totalizando 23,46%, que está de acordo com resultado calculado para 1,5 H<sub>2</sub>O e 1 DMF (21,48%),<sup>37</sup> com erro relativo de 0,09%. Acima de 400 °C há uma única perda de massa (39,90%) devido à degradação da rede tridimensional.<sup>41</sup> O resíduo formado é composto por Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, conforme mencionado por Dai e colaboradores.<sup>86</sup>



**Figura 29:** TGA do MOF-76 feita com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em uma faixa de 20-800  $^{\circ}\text{C}$  em atmosfera oxidante de ar sintético.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

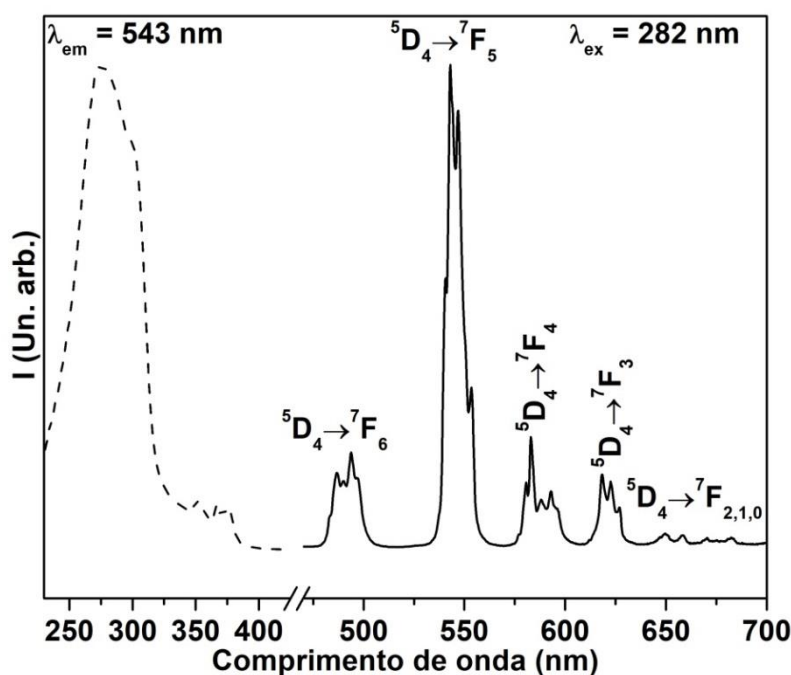
A morfologia dos cristais do MOF-76 foi avaliada por MEV. Como observado na Figura 30a, a estrutura é do tipo bastão e as imagens ampliadas (Figuras 30b e c) indicam que os cristais são um prisma quadrado regular ou tetragonal, que também estão de acordo com Lee e Duan e colaboradores.<sup>38,43</sup>



**Figura 30:** Imagens de MEV do MOF-76 com magnificação de 500x (a), 3000x (b) e 10000x (c), respectivamente.

### 4.3 Determinação de metanol em etanol combustível

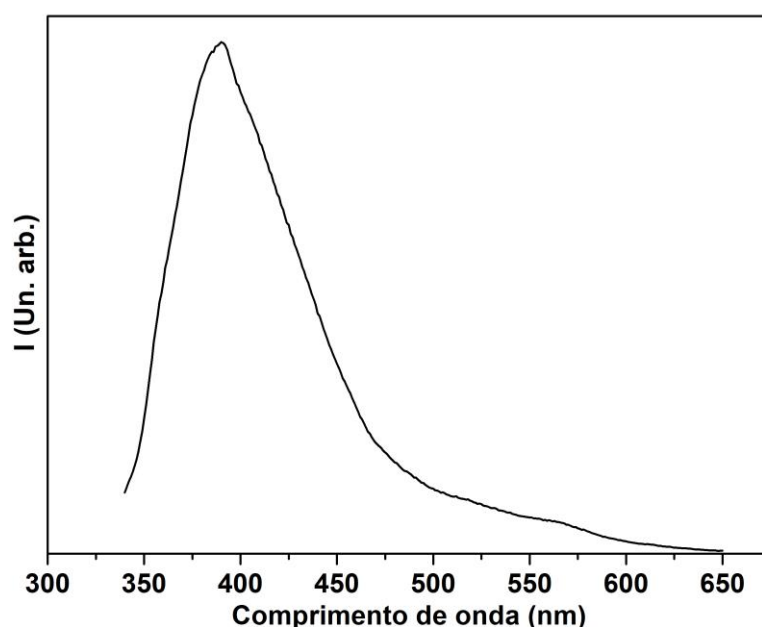
Os espectros de excitação e de emissão do sólido TbTMA são mostrados na Figura 31. Do espectro de excitação (linha tracejada) é possível observar uma banda larga entre 220 e 390 nm com máximo em 280 nm atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do grupo aromático do H<sub>3</sub>TMA, indicando uma transferência de energia do ligante para os estados eletrônicos do íon Tb<sup>3+</sup>. As bandas próximas a de 350 nm são atribuídas à transição intraconfiguracional do nível fundamental <sup>7</sup>F<sub>6</sub> para os níveis <sup>5</sup>L<sub>9</sub> (351 nm), <sup>5</sup>G<sub>5</sub> (358 nm), <sup>5</sup>L<sub>10</sub> (361 nm), <sup>5</sup>G<sub>6</sub> (374 nm) do íon Tb<sup>3+</sup> e sua presença pode indicar que a transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo não é efetiva. Já o espectro de emissão (linha cheia) exibe as bandas de emissão estreitas características de Tb<sup>3+</sup> decorrentes das transições <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0-6), sendo a <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> a banda mais intensa do íon Tb<sup>3+</sup>.



**Figura 31:** Avaliação fotoluminescente do TbTMA no estado sólido: em linha tracejada é apresentado o espectro de excitação em temperatura ambiente ( $\lambda_{em} = 543$  nm) e em linha cheia o espectro de emissão ( $\lambda_{ex} = 282$  nm).

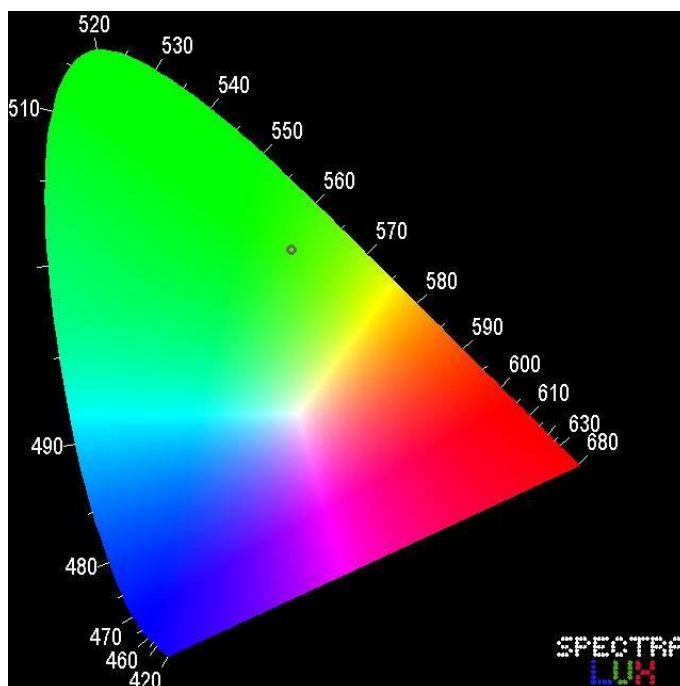
O espectro de fluorescência do H<sub>3</sub>TMA é mostrado na Figura 32 e apresenta uma banda larga de 340 a 650 nm com um máximo em 390 nm. Além disso, Souza e colaboradores<sup>83</sup> relataram os dados de fosforescência do complexo

[Gd(TMA)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] que apresentou uma banda larga de 370 a 550 nm atribuída à fosforescência do estado T<sub>1</sub> do H<sub>3</sub>TMA (25100 cm<sup>-1</sup>), T<sub>1</sub>→S<sub>0</sub>. As bandas de fluorescência e fosforescência do H<sub>3</sub>TMA estão ausentes no espectro de emissão de TbTMA, o que corrobora com a coordenação do H<sub>3</sub>TMA com o íon Tb<sup>3+</sup> e indicando uma transferência eficiente de energia do estado T<sub>1</sub> do H<sub>3</sub>TMA para o estado emissor do íon Tb<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>). Outra razão para o H<sub>3</sub>TMA ser um ligante adequado para sensibilizar a luminescência do íon Tb<sup>3+</sup> é a energia de seu estado emissor <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, que é em torno de 20400 cm<sup>-1</sup> de acordo com a transição de energia <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub> da Figura 31. A energia do nível <sup>5</sup>D<sub>4</sub> concorda com valores relatados por Souza e colaboradores<sup>83</sup> (20400 cm<sup>-1</sup>) e por Yanagisawa e colaboradores<sup>87</sup> (20500 cm<sup>-1</sup>).



**Figura 32:** Espectro de emissão do H<sub>3</sub>TMA. ( $\lambda_{ex} = 282$  nm).

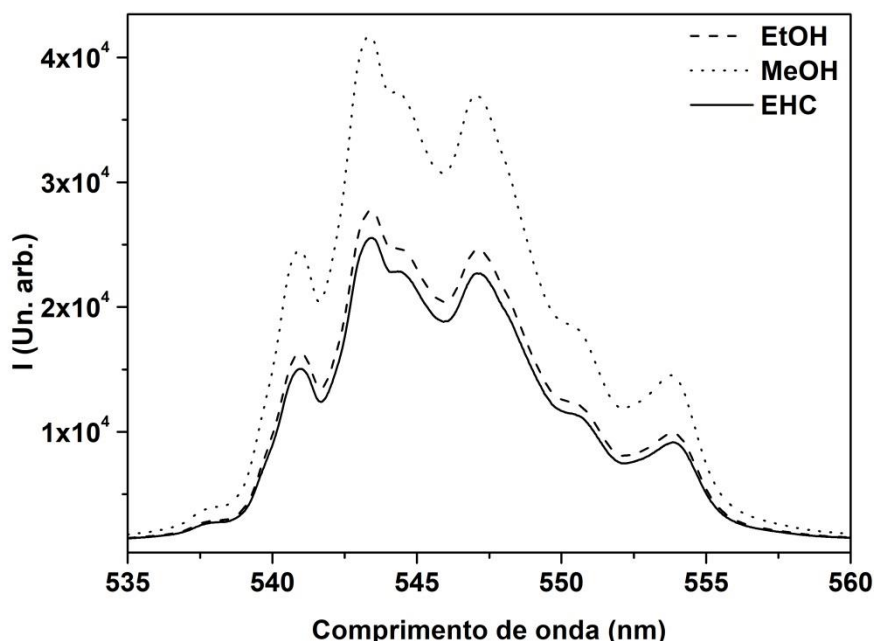
A cor associada à emissão do íon Tb<sup>3+</sup> foi calculada utilizando coordenadas de cromaticidade CIE (Commission Internationale de l'Éclairage), que foram geradas a partir do espectro de emissão do TbTMA usando Spectra Lux 2.0. Os valores encontrados foram  $x = 0,34$  e  $y = 0,56$  e correspondem à cor verde, conforme mostrado na Figura 33.



**Figura 33:** Coordenadas de cromaticidade obtidas a partir do espectro de emissão do TbTMA confirmando a cor verde emitida por este MOF. Obtida pelo *software* Spectra Lux 2.0.<sup>78</sup>

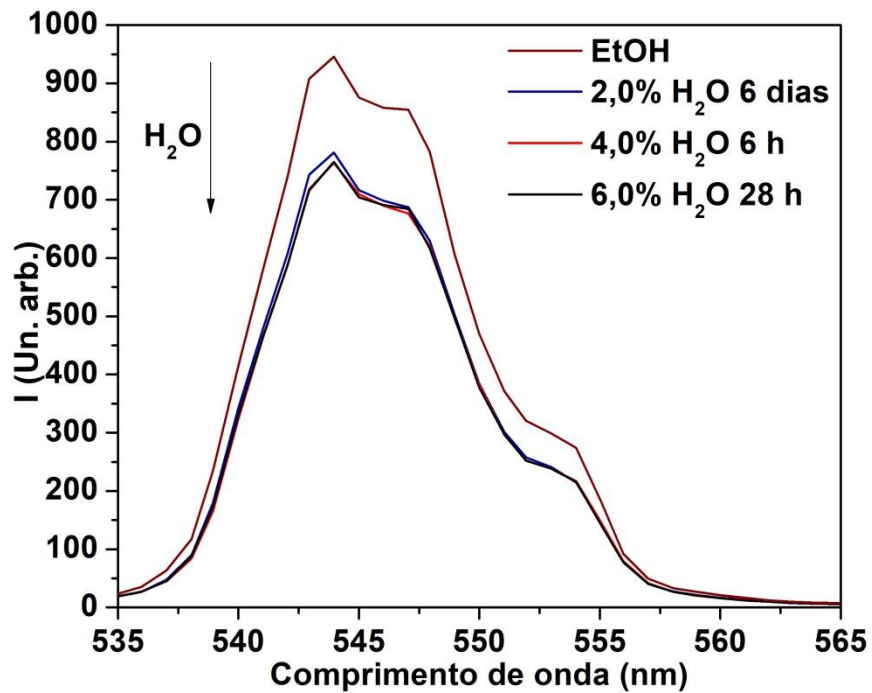
Para avaliar o potencial de TbTMA para detectar MeOH como adulterante em EHC, suas propriedades de fluorescência foram primeiramente investigadas em emulsões de EHC, EtOH e MeOH. A Figura 34 mostra a influência desses solventes na transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  do íon  $Tb^{3+}$ , podendo ser observado que o perfil da transição não é modificado, mas a intensidade da emissão é dependente do solvente utilizado, sendo EHC ligeiramente o melhor supressor de luminescência do íon  $Tb^{3+}$ , seguido por EtOH e MeOH. A explicação para tal comportamento não é clara neste momento, mas uma possível razão para os efeitos de incremento e supressão na intensidade de luminescência do íon  $Tb^{3+}$  advém da alta sensibilidade do estado do emissor do  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4$ ) para processos de relaxação não-radiativa, que são induzidos por harmônicos vibracionais de alta frequência do tipo X-H (com X = O, N, C).<sup>88</sup> Como consequência, a intensidade de emissão do TbTMA em emulsão de EHC é provavelmente suprimida (mais eficientemente) não apenas por osciladores de O-H<sup>89</sup> da  $H_2O$ , MeOH e EtOH, mas também pelos osciladores C-H<sup>88</sup> do MeOH e do EtOH, uma vez que a legislação brasileira permite alguma quantidade de  $H_2O$  e MeOH no EHC.<sup>71</sup> Substituindo o EHC por EtOH anidro na suspensão, o número de osciladores X-H que interagem com  $Tb^{3+}$  aparentemente diminuiu, desde que um pequeno aumento na intensidade de luminescência é observado comparado à suspensão de EHC. Quando MeOH anidro foi utilizado para formar a suspensão

com TbTMA, o número de osciladores O-H e C-H interagindo com  $Tb^{3+}$  diminuiu, o que pode explicar a maior intensidade de emissão entre as suspensões estudadas. O aumento da intensidade de emissão do EtOH para o MeOH está de acordo com Chen e colaboradores que testaram um MOF-76 de  $Eu^{3+}$  como sensor para moléculas pequenas. Em seu trabalho, a intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do MOF-76 de  $Eu^{3+}$  introduzido em vários solventes puros, incluindo EtOH e MeOH, foi avaliada e foi maior para MeOH.<sup>39</sup>



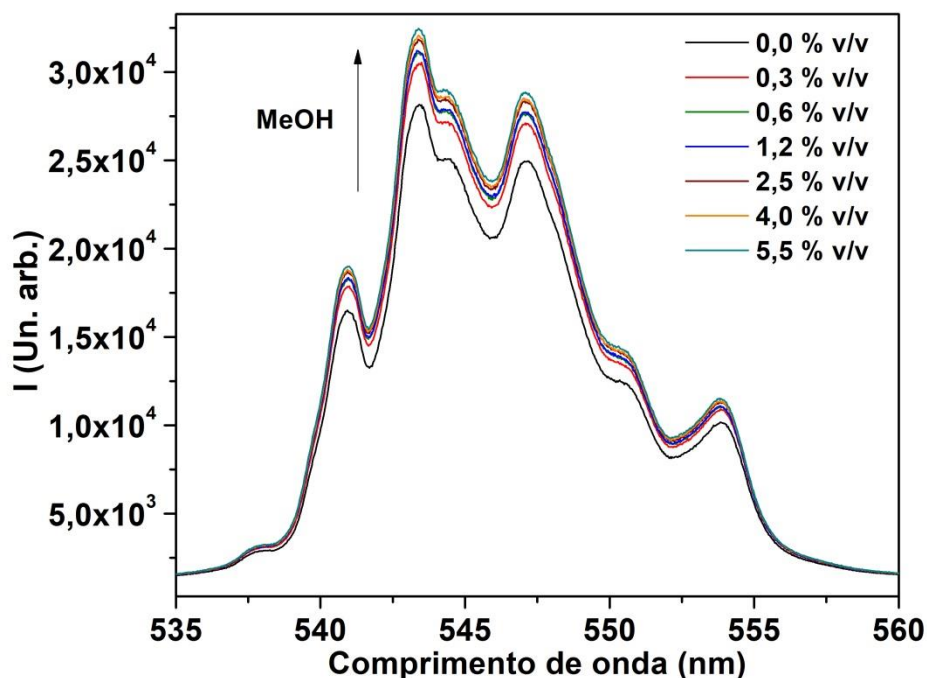
**Figura 34:** Transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  do TbTMA emulsionado em EHC (linha cheia), EtOH (linha tracejada) e MeOH (linha pontilhada) ( $\lambda_{ex} = 282$  nm).

Para estudar o efeito do teor de  $H_2O$  na supressão de luminescência das suspensões de TbTMA, a intensidade de emissão da transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  em 543 nm foi monitorada na presença de 2,0%, 4,0% e 6,0% V/V de  $H_2O$  em EtOH. Como pode ser visto na Figura 35, não há diferença significativa na intensidade de emissão do TbTMA nas porcentagens de água avaliadas, o que pode indicar uma saturação da interação da  $H_2O$  com o íon  $Tb^{3+}$  da suspensão de TbTMA. Este fato atesta que a  $H_2O$  não interfere na detecção de MeOH em EtOH, então o teor de MeOH pode ser determinado mesmo em EHC que foi adulterado com  $H_2O$ .



**Figura 35:** Influência da quantidade de água na intensidade de emissão do TbTMA centrado na transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (543 nm).

Para testes de detecção de MeOH, o TbTMA foi suspenso em EHC e, em seguida, a quantidade de MeOH foi gradualmente aumentada para monitorar a resposta emissiva da transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , conforme mostrado na Figura 36. Como pode ser visto, a intensidade de emissão das suspensões de TbTMA em EHC aumenta gradualmente à medida que a concentração de MeOH aumenta, e o teor de H<sub>2</sub>O não afeta esse aumento de intensidade.

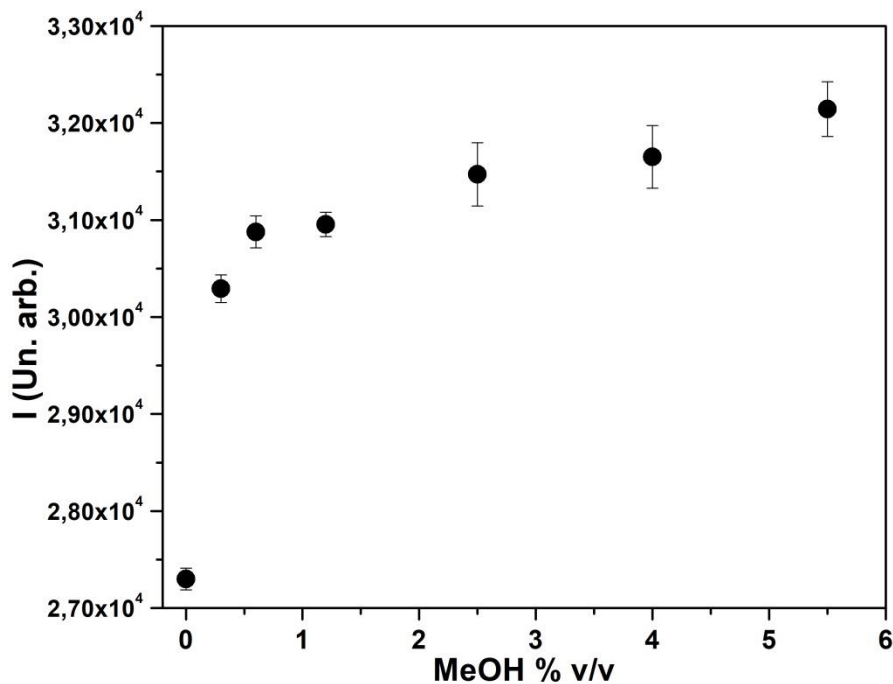


**Figura 36:** Espectros de resposta emissiva da suspensão de TbTMA em EHC com diferentes concentrações de MeOH. Foi monitorada a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  ( $\lambda_{ex} = 282$  nm).

Possíveis razões para os aumentos da intensidade observados na Figura 32 são, novamente, relacionados à desativação não radiativa do estado emissor do  $Tb^{3+}$  devido ao seu acoplamento com osciladores C-H e O-H. Cada molécula de  $H_2O$  contida no EHC contribui com dois osciladores O-H e cada molécula de EtOH contribui com cinco osciladores C-H.<sup>88,89</sup> Ambas quantidades de solventes diminuem à medida que a concentração de MeOH aumenta e, como conseqüências, a quantidade de supressores de luminescência diminui e a intensidade da transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  aumenta. Além disso, Efthymiou e colaboradores<sup>90</sup> relataram estudos de adsorção competitiva EtOH/MeOH em um MOF de lantanídeo similar utilizando como ligante o ácido tricarboxílico semirrígido  $H_3CIP$  (5-(4-carboxybenzylideneamino)-isophthalic acid). Foi observado a preferência da coordenação da molécula de MeOH com  $Ln^{3+}$  sobre a molécula de EtOH, que foi atribuído a um fator cinético devido à maior taxa de difusão do MeOH através dos canais e poros estreitos do respectivo MOF.<sup>90</sup> Este comportamento corrobora como aumento da intensidade de emissão do TbTMA em função do aumento da concentração de MeOH como mostrado na Figura 32. Um último motivo está relacionado com os resultados de Chen e colaboradores,<sup>39</sup> que observaram um

aumento na intensidade de luminescência devido à interação de ligação de hidrogênio entre o íon  $F^-$  e o MeOH, levando a uma diminuição na desativação não radiativa pelos osciladores O-H. Então, o estabelecimento da ligação de hidrogênio entre o grupo O-H de constituintes do EHC e as moléculas de MeOH adicionadas pode ter levado ao comportamento observado na Figura 32.<sup>36</sup>

O aumento da intensidade da transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  da suspensão TbTMA-EHC em função da concentração de MeOH mostra uma correlação não linear, como mostra a Figura 37. Esse comportamento pode revelar a saturação da interação do MeOH com os íons  $Tb^{3+}$  disponíveis na suspensão de TbTMA, uma vez que as moléculas de MeOH estão presentes em maior quantidade, mesmo em baixa concentração, quando comparado aos íons  $Tb^{3+}$  nas suspensões. Portanto, em concentrações mais altas o aumento de intensidade é menos pronunciado devido à saturação de moléculas de MeOH interagindo com íons  $Tb^{3+}$ .



**Figura 37:** Dependência da intensidade de luminescência do TbTMA em função da concentração de MeOH em suspensões de EHC.

O LOD de TbTMA é obtido na região linear da curva entre 0,6 e 5,5% v/v e o valor obtido é 0,82% v/v. Observando a Figura 37, é possível notar que o TbTMA fornece uma variação de, aproximadamente, 4000 unidades na intensidade de luminescência quando a concentração de MeOH é aumentada de zero para cerca de

1% em EHC. Comparando esta sensibilidade com o trabalho de Jin e colaboradores que relatam estudos de detecção competitiva EtOH/MeOH em um MOF de zinco utilizando como ligante o  $H_3pcoip$  (4-(2-carboxyphenoxy)isophthalic acid).<sup>91</sup> Os autores observaram que a intensidade de luminescência aumentou de 0 a 5000 unidades quando a concentração de MeOH é aumentada de 0 a 1% em EtOH, com um LOD de 0,01% v/v.<sup>91</sup> Portanto, pode-se concluir que as sensibilidades desses candidatos a sensores de MeOH são muito semelhantes. Além disso, a Figura An 1 mostra um espectro de luminescência de uma mistura de MeOH: EtOH: água (0,05: 250: 250 v/v), que simula uma bebida alcoólica contaminada com MeOH, cuja intensidade máxima é de cerca de 600 unidades. Assim, parece que o teor de água tem um efeito importante na luminescência do material, como também demonstrado pela Figura An 2. Além disso, o espectro mostrado na Figura An 1 não fornece nenhuma informação analítica, pois o espectro sem MeOH não foi apresentado. Em outras palavras, o efeito do MeOH na luminescência em tal mistura de EtOH:água não pode ser inferido. Portanto, a utilidade do material para detecção/determinação de MeOH em bebida alcoólica não é demonstrada. Outro detalhe importante é referente à quantidade de Zn-MOF utilizada em cada determinação: enquanto Jin e colaboradores<sup>91</sup> empregaram uma quantidade de 120 mg por 0,5 mL de amostra de EtOH (provavelmente parece uma pasta), este trabalho empregou apenas 2 mg por 3 mL de amostra. Por fim, pode-se ver na Figura An 3 que as medições não foram realizadas em replicata, o que é muito importante para fins analíticos. Vários trabalhos relatam MOFs de lantanóides com emissão dependente de MeOH, mas não forneceram esta figura de mérito analítica nem estudos de resposta luminescente em misturas de água:etanol ou em amostras reais.<sup>92,93</sup>

## 5. CONCLUSÃO

A síntese do MOF-76, com pequenas modificações, foi reproduzida com sucesso. O composto TbTMA funcionou como um sensor promissor para detecção de adulteração de etanol hidratado combustível com metanol, uma vez que a intensidade da luminescência aumentou à medida que a concentração de metanol aumentou e a quantidade de água não afetou esta resposta. Esse aumento na

intensidade de luminescência do íon  $Tb^{3+}$  foi acarretado pela diminuição da desativação não radiativa do estado emissor do  $Tb^{3+}$  devido ao seu acoplamento com osciladores C-H e O-H causados pela adição de metanol.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JANIÁK, C., VIETH, J. K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New J. Chem.*, **34**, 2366–2388, 2010.
2. FURUKAWA, H., CORDOVA, K. E., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Framework. *Science*, **341**, 974-991, 2013.
3. LIU, S., SUN, L., XU, F., ZHANG, J., JIAO, C., LI, F. LI, Z., WANG, S., WANG, Z., JIANG, X., ZHOU, H., YANGE, L., SCHICK, C. Nanosized Cu-MOFs induced by graphene oxide and enhanced gas storage capacity. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 818-823, 2013.
4. SHAHID, S., NIJMEIJER, K. Performance and plasticization behavior of polymer–MOF membranes for gas separation at elevated pressures. *J. Membr. Sci.*, **470**, 166-177, 2014.
5. ANBU, N., DHAKSHINAMOORTHY, A.  $Cu_3(BTC)_2$  as a viable heterogeneous solid catalyst for Friedel-Crafts alkylation of indoles with nitroalkenes. *J. Colloid Interface Sci.*, **494**, 282–289, 2017.
6. SINGCO, B., LI, L., CHEN, Y., SHIH, Y., HUANG, H., LIN, C. Approaches to drug delivery: Confinement of aspirin in MIL-100(Fe) and aspirin in the *de novo* synthesis of metal-organic frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.*, **223**, 254-260, 2016.
7. ROSI, N. L., ECKERT, J., EDDAOUDI, M., VODAK, D. T., KIM, J., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science*, **300**, 1127-1129, 2003.
8. BERG, A. W. C. V. D., AREÁN, C. O. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives. *Chem. Commun.*, **0**, 668–681, 2008.
9. WANG, C., LIU, X., DEMIR, N. K., CHEN, J. P., LI, K. Applications of water stable metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 5107-5134, 2016.

10. MA, L., ABNEY, C., LIN, W. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1248–1256, 2009.
11. TAHERZADE, S. D., SOLEIMANNEJAD, J., TARLANI, A. Application of Metal-Organic Framework Nano-MIL-100(Fe) for Sustainable Release of Doxycycline and Tetracycline. *Nanomaterials*, **7**, 215-229, 2017.
12. LI, X., LACHMANSKI, L., SAFI, S., SENE, S., SERRE, C., GRENÈCHE, J. M., ZHANG, J., GREF, R. New insights into the degradation mechanism of metal-organic frameworks drug carriers. *Sci. Rep.*, **7**, 13142-13153, 2017.
13. LUCENA, G. N., ALVES, R. C., ABUÇAFY, M. P., CHIAVACCI, L. A., SILVA, I. C., PAVAN, F. R., FREM, R. C. G. Zn-based porous coordination solid as diclofenac sodium carrier. *J. Solid State Chem.*, **260**, 67–72, 2018.
14. ROJAS, S., COLINET, I., CUNHA, D., HIDALGO, T., SALLES, F., SERRE, C., GUILLOU, N., HORCAJADA, P. Toward Understanding Drug Incorporation and Delivery from Biocompatible Metal–Organic Frameworks in View of Cutaneous Administration. *ACS Omega*, **3**, 2994–3003, 2018.
15. OCKWIG, N. W., DELGADO-FRIEDRICH, O., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks. *Acc. Chem. Res.*, **38**, 176-182, 2005.
16. CUI, Y., YUE, Y., QIAN, G., CHEN, B. Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.*, **112**, 1126–1162, 2012.
17. EDDAOUDI, M., KIM, J., ROSI, N., VODAK, D., WACHTER, J., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science*, **295**, 469-472, 2002.
18. LI, H., EDDAOUDI, M., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, **402**, 276-279, 1999.
19. ANDIROVA, D., COGSWELL, C. F., LEI, Y., CHOI, S. Effect of the structural constituents of metal organic frameworks on carbon dioxide capture. *Microporous Mesoporous Mater.*, **219**, 276-305, 2016.
20. GANGU, K. K., MADDILA, S., MUKKAMALA, S. B., SREEKANTHA B. JONNALAGADDA, S. B. A review on contemporary Metal–Organic Framework materials. *Inorg. Chim. Acta*, **446**, 61–74, 2016.

21. EDDAOUDI, M., KIM, J., ROSI, N., VODAK, D., WACHTER, J., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, **295**, 469-472, 2002.
22. ABID, H. R., TIAN, H., ANG, H. M., TADE, M. O., BUCKLEY, C. E., WANG, S. Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage. *Chem. Eng. J.*, **187**, 415-420, 2012.
23. FÉREY, G., DRAZNIEKES, C. M., SERRE, C., MILLANGE, F., DUTOUR, J., SURBLÉ, S. MARGIOLAKI, I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*, **309**, 2040-2042, 2005.
24. MILLWARD, A. R., YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17998-17999, 2005.
25. KIM, J., KIM, W. Y., AHN, W. S. Amine-functionalized MIL-53(Al) for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: Effect of textural properties. *Fuel*, **102**, 574-579, 2012.
26. CHUI, S. S., LO, S. M., CHARMANT, J. P., ORPEN, A. G., WILLIAMS, I. D. A chemically functionalizable nanoporous material. *Science*, **283**, 1148-1150, 1999.
27. HORCAJADA, P., SURBLÉ, S., SERRE, C., HONG, D. Y., SEO, Y. K., CHANG, J. S., GRENÈCHE, J. M, MARGIOLAKI, I., FÉREY, G. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. *Chem. Commun.*, **0**, 2820–2822, 2007.
28. BANERJEE, R., PHAN, A., WANG, B., KNOBLER, C., FURUKAWA, H., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture. *Science*, **319**, 939-943, 2008.
29. CHOUHAN, A., PILET, G., DANIELE, S., PANDEY, A. Shape Controllable Preparation of Submicronic Cadmium Tetrazole-Based Metal–Organic Frameworks via Solvothermal or Microwave-Assisted Methods and Their Photocatalytic Studies. *Chin. J. Chem.*, **35**, 209-216, 2017.
30. KHAN, N. A., JHUNG, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coord. Chem. Rev.*, **285**, 11–23, 2015.
31. ASGHARZADEHAHMADI, S., RAMAN, A. A. A., PARTHASARATHY, R., SAJJADI, B. Sonochemical reactors: Review on features, advantages and limitations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **63**, 302–314, 2016.

32. YANG, D., CHO, H., KIM, J., YANG, S., AHN, W. CO<sub>2</sub> capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6465, 2012.
33. SILVA, P., VILELA, S. M. F., TOMÉ, J. P. C., PAZ, F. A. A. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 6774-6803, 2015.
34. ALMÁSIA, M., ZELENÁK, V., KUCHÁR, J., BOURRELLY, S., LLEWELLYN, P. L. New members of MOF-76 family containing Ho(III) and Tm(III) ions: Characterization, stability and gas adsorption properties. *Colloids Surf., A*, **496**, 114–124, 2016.
35. ROSI, N. L., KIM, J., EDDAOUDI, M., CHEN, B., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1504-1518, 2005.
36. CHEN, B., WANG, L., ZAPATA, F., QIAN, G., LOBKOVSKY, E. B. A Luminescent Microporous Metal-Organic Framework for the Recognition and Sensing of Anions. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6718-6719, 2008.
37. XIAO, Y., WANG, L., CUI, Y., CHEN, B., ZAPATA, F., QIAN, G. Molecular sensing with lanthanide luminescence in a 3D porous metal-organic framework. *J. Alloys Compd.*, **484**, 601–604, 2009.
38. LEE, T., LEE, H. L., TSAI, M. H., CHENG, S., LEE, S., HU, J., CHEN, L. A biomimetic tongue by photoluminescent metal–organic frameworks. *Biosens. Bioelectron.* **43**, 56–62, 2013.
39. CHEN, B., YANG, Y., ZAPATA, F., LIN, G., QIAN, G., LOBKOVSKY, E. B. Luminescent Open Metal Sites within a Metal–Organic Framework for Sensing Small Molecules. *Adv. Mater.*, **19**, 1693–1696, 2007.
40. YANG, J., YUE, Q., LI, G. CAO, J., LI, G., CHEN, J. Structures, Photoluminescence, Up-Conversion, and Magnetism of 2D and 3D Rare-Earth Coordination Polymers with Multicarboxylate Linkages. *Inorg. Chem.*, **45**, 2857-2865, 2006.
41. JIANG, H., TSUMORI, N., XU, Q. A Series of (6,6)-Connected Porous Lanthanide-Organic Framework Enantiomers with High Thermostability and Exposed Metal Sites: Scalable Syntheses, Structures, and Sorption Properties. *Inorg. Chem.*, **49**, 10001-10006, 2010.

42. XIE, L., WANG, Y., LIU, X., LIN, J., ZHANG, J., CHEN, X. Crystallographic studies into the role of exposed rare earth metal ion for guest sorption. *CrystEngComm*, **13**, 5849-5857, 2011.
43. DUAN, T., YAN, B. Hybrids based on lanthanide ions activated yttrium metal-organic frameworks: functional assembly, polymer film preparation and luminescence tuning. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 5098-5104, 2014.
44. LIAN, X., YAN, B. A lanthanide metal-organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. *RSC Adv.*, **6**, 11570-11576, 2016.
45. ALMÁSIA, M., ZELENÁK, V., KUCHAR, J., BOURRELLY, S., LLEWELLYN, P. L. New members of MOF-76 family containing Ho(III) and Tm(III) ions: Characterization, stability and gas adsorption properties. *Colloids Surf., A*, **496**, 114-124, 2016.
46. AUCKETT, J. E., OGILVIE, S. H., DUYKER, S. G., SOUTHON, P. D., KEPERT, C. J., PETERSON, V. K. Flexible Yttrium Coordination Geometry Inhibits "Bare-Metal" Guest Interactions in the Metal-Organic Framework Y(btc). *Energies*, **9**, 836-847, 2016.
47. USGS Mineral  
<[https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare\\_earths/](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/)>, acessado em Fevereiro de 2018.
48. CUI, Y., CHEN, B., QIAN, G. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications. *Coord. Chem. Rev.*, **273**, 76-86, 2014.
49. FILHO, P. C. S., A. SERRA, O. A. TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS. *Quim. Nova*, **37**, 753-760, 2014.
50. COTTON, S. A., RAITHBY, P. R. Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.*, **340**, 220-231, 2017.
51. HUHEEY, JAMES E.; KEITER, ELLEN A.; KEITER, RICHARD L. Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity. 4th ed. New York: Harper Collins College, 1993.
52. ATKINS, P. W., OVERTON, T. L., ROURKE, J. P., WELLER, M.T., ARMSTRONG, F. A. Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry. 5th ed. Oxford University Press, 2010.

53. BÜNZLI, J. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **293**, 19–47, 2015.
54. DENG, H., GAO, Z., XUE, N., JEONG, J. H., YU, R. A novel Eu<sup>3+</sup>-doped garnet-type tellurate red-emitting phosphor with high thermal stability and color purity. *J. Lumin.*, **192**, 2017, 684–689, 2017.
55. LIAO, J., QIU, B., LAI, H. Synthesis and luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>:NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> novel green phosphors. *J. Lumin.*, **129**, 668–671, 2009.
56. WU, J., LI, M., WANG, M., LIU, Z., HUILING JIA, H. Preparation and luminescence properties of NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> orange phosphor. *J. Lumin.*, **197**, 219–227, 2018.
57. GUERBOUS, L., DERBAL, M., CHAMINADE, J. P. Photoluminescence and energy transfer of Tm<sup>3+</sup> doped LiIn(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> blue phosphors. *J. Lumin.*, **130**, 2469–2475, 2010.
58. AGHAJANI, A., MURUGAN, G. S., SESSIONS, N. P., APOSTOLOPOULOS, V., WILKINSON, J. S. Waveguide lasers in ytterbium-doped tantalum pentoxide on silicon. *OPTICS LETTERS*, **40**, 2549-2552, 2015.
59. PADLYAK, B. V., LISIECKI, R., PADLYAK, T. B., ADAMIV, V. T. Spectroscopy of Nd<sup>3+</sup> luminescence centres in Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Nd, LiCaBO<sub>3</sub>:Nd, and CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Nd glasses. *J. Lumin.*, **198**, 183–192, 2018.
60. PLEKHANOV, A.I., BASOVA, T. V., PARKHOMENKO, R. G., GÜREK, A. G. Nonlinear optical properties of lutetium and dysprosium bisphthalocyanines at 1550 nm with femto- and nanosecond pulse excitation. *Optical Materials*, **64**, 13-17, 2017.
61. HONG, J., ZHANG, L., XU, M., HANG, Y. Effect of erbium concentration on optical properties of Er:YLF laser. *Infrared Physics & Technology*, **80**, 2017, 38–43, 2017.
62. ELISEEVA, S. V., BÜNZLI, J. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 189–227, 2010.
63. McNaught, A. D. & Wilkinson, A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. (Blackwell Scientific Publications, 2006).
64. MIESSLER, G. L., TARR, D. A. *Inorganic Chemistry*. 3rd ed. 2004.
65. KOPEL, P., KAMENICEK, J., PETRICEK, V., KURECKA, A., KALINSKA, B., MROZINSKI, J. Syntheses and study on nickel and copper complexes with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid. Crystal and molecular structure of [Cu<sub>3</sub>(mdpta)<sub>3</sub>(btc)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. *Polyhedron*, **26**, 535–542, 2007.

66. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil) <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/259-solvente2/3042-programa-de-marcacao-compulsoria-de-produtos>>, acessado em Agosto de 2017.
67. FIGUEIRA, A. C. B., OLIVEIRA, K. T., SERRA, O. A. New porphyrins tailored as biodiesel fluorescent markers. *Dyes Pigm.*, **91**, 383–388, 2011.
68. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil) <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/consumidor/voce-no-posto-de-combustivel>>, acessado em Agosto de 2017.
69. PALÁCIO DO PLANALTO (Brasil) <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L8723.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L8723.htm)>, acessado em Agosto de 2017.
70. PALÁCIO DO PLANALTO (Brasil) <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm)>, acessado em Agosto de 2017.
71. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil) <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2015/abril&item=ranp-19--2015>>, acessado em Março de 2018.
72. VALE, A. Methanol, *Medicine*, **35**, 633-634, 2007.
73. THUNGON, P. D., KAKOTI, A., NGASHANGVA, L., GOSWAMI, P. Advances in developing rapid, reliable and portable detection systems for alcohol. *Biosens. Bioelectron.*, **97**, 2017, 83–99, 2017.
74. SILVA, A. C., PONTES, L. F. B. L., PIMENTEL, M. F., PONTES, M. J. C. Detection of adulteration in hydrated ethyl alcohol fuel using infrared spectroscopy and supervised pattern recognition methods. *Talanta*, **93**, 129–134, 2012.
75. SILVA, A. C., PAZ, J. E. M., PONTES, L. F. B. L., LEMOS, S. G., PONTES, M. J. C. An electroanalytical method to detect adulteration of ethanol fuel by using multivariate analysis. *Electrochim. Acta*, **111**, 160–164, 2013.
76. ABREU, R. E. L., PAZ, J. E. M., SILVA, A. C., PONTES, M. J. C., LEMOS, S. G. Ethanol fuel adulteration with methanol assessed by cyclic voltammetry. *Fuel*, **156**, 20–25, 2015.
77. NETO, A. C., OLIVEIRA, E. C. S., JUNIOR, V. L., CASTRO, E. V. R., ROMÃO, W., SILVA, R. C., PEREIRA, R. G., STEN, T., FILGUEIRAS, P. R., POPPI,

- R. J. Quality control of ethanol fuel: Assessment of adulteration with methanol using  $^1\text{H}$  NMR. *Fuel*, **135**, 387–392, 2014. 45.
78. SANTA-CRUZ P. A., TELES F. S. Spectra Lux Software v.2.0; Ponto Quântico Nanodispositivos, 2003.
79. MOMMA, K., IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276, 2017.
80. LIU, X., WANG, J., LI Q., JIANG, S., ZHANG, T., JI S. Synthesis of rare earth metal-organic frameworks (Ln-MOFs) and their properties of adsorption desulfurization. *J Rare Earth*, **32**, 189-194, 2014.
81. JENKINS, R., SNYDER, R. L. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. Wiley, 1996.
82. MACRAE, C. F., BRUNO, I. J., CHISHOLM, J. A., EDGINGTON, P. R., MCCABE, P., PIDCOCK, E. Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. *J. Appl. Cryst.*, **41**, 466-470, 2008.
83. SOUZA, E. R., SILVA, I. G. N., TEOTONIO, E. E. S., FELINTO, M. C. F. C., BRITO, H. F. Optical properties of red, green and blue emitting rare Earth benzenetricarboxylate compounds. *J. Lumin.*, **130**, 283-291, 2010.
84. NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, 6th ed. Wiley: Estados Unidos, 2009.
85. DEACON, G. B., PHILLIPS, R. J. RELATIONSHIPS BETWEEN THE CARBON-OXYGEN STRETCHING FREQUENCIES OF CARBOXYLATO COMPLEXES AND THE TYPE OF CARBOXYLATE COORDINATION. *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 227-250, 1980.
86. DAI, M., XIAO, H., YE, C., SHU, D., SHI, L., GUO, D. Synthesis and luminescence properties of terbium complexes based on 4-acyl pyrazolone derivatives. *J. Lumin.*, **188**, 223-229, 2017.
87. YANAGISAWA, K., KITAGAWA, Y., NAKANISHI, T., SEKI, T., FUSHIMI, K., ITO, H., HASEGAWA, Y. A Luminescent Dinuclear Eu(III)/Tb(III) Complex with LMCT Band as a Single-Molecular Thermosensor. *Chem. Eur. J.*, **24**, 1956-1961, 2018.
88. SCHOLTEN, J., ROSSER, G. A., WAHSNER, J., ALZAKHEM, N., BISCHOF, C., STOG, F., BEEBY, A., SEITZ, M. Anomalous Reversal of C–H and C–D Quenching Efficiencies in Luminescent Praseodymium Cryptates. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 13915-13917, 2012.

89. GOMEZ, G. E, BRUSAU, E. V., KACZMAREK, A. M., MELLOTT-DRAZNIKS, C., SACANELL, J., ROUSSE, G., DEUN, R. V., SANCHEZ, C. NARDA, G. E., ILLIA, G. J. A. A. S. Flexible Ligand-Based Lanthanide Three-Dimensional Metal–Organic Frameworks with Tunable Solid-State Photoluminescence and OH-Solvent-Sensing Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **17**, 2321-2331, 2017.
90. EFTHYMIU, C.G., KYPRIANIDOU, E.J., MILIOS, C.J., MANOS, M.J., TASIOPOULOS, A.J. Flexible lanthanide MOFs as highly selective and reusable liquid MeOH sorbents. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 5061-5069, 2013.
91. JIN, Z., HE, H., ZHAO, H., BORJIGIN, T., SUN, F., DAMING ZHANGC, D., ZHU, G. A luminescent metal–organic framework for sensing. *Dalton Trans.*, **42**, 13335-13338, 2013.
92. WANG, J., JIANG, M., YAN, L., PENG, R., HUANGFU, M., GUO, X., LI, Y., WU, P. Multifunctional Luminescent Eu(III)-Based Metal–Organic Framework for Sensing Methanol and Detection and Adsorption of Fe(III) Ions in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.*, **55**, 12660-12668, 2016.
93. CHEN, D., SUN, C., PENG, Y., ZHANG, N., SI, H., LIU, C., DU, M. Ratiometric fluorescence sensing and colorimetric decoding methanol by a bimetallic lanthanide-organic framework. *Sens. Actuators, B*, **265**, 104-109, 2018.

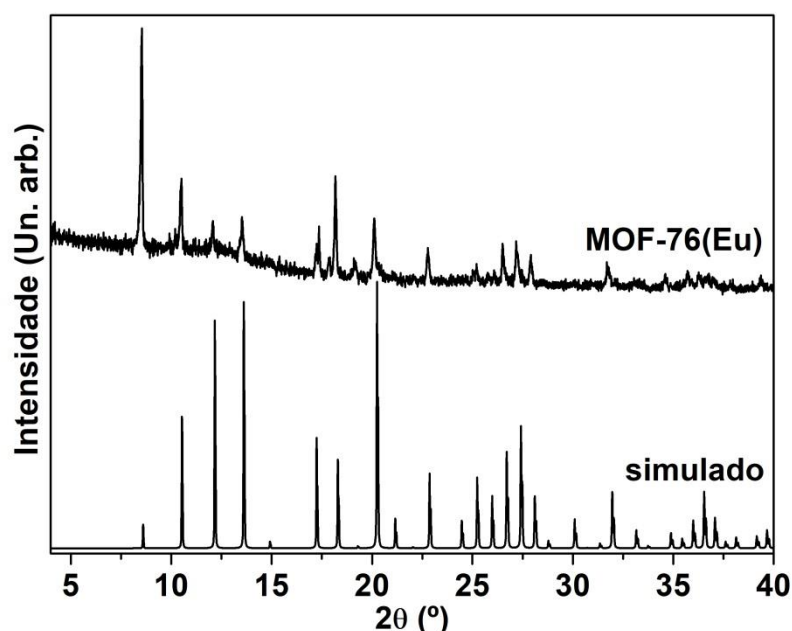
## 7. APÊNDICE

### 7.1 Síntese do MOF-76(Eu)

A síntese do MOF-76(Eu) foi realizada adicionando  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (100,00 mg, 0,273 mmol) e  $\text{H}_3\text{TMA}$  (58,91 mg, 0,280 mmol) em um balão de 50 mL. Posteriormente, uma mistura de solventes composta por DMF (9,0 mL), EtOH (9,0 mL) e  $\text{H}_2\text{O}$  (6,0 mL) foi adicionada aos reagentes. O balão contendo a mistura reacional foi acoplado a um condensador sobre refluxo, que foi aquecido até 85 °C e mantido nessa temperatura por 3 dias. Depois do resfriamento, o produto foi filtrado sobre vácuo e lavado com a mistura de solventes por 3 vezes. Finalmente, o sólido cristalino foi seco em estufa a vácuo a 70 °C por 24 h. A fórmula molecular foi atribuída como  $\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_{1,5} \cdot \text{DMF}$  e foi usada para calcular o rendimento, que foi de 98%.

## 7.2 Caracterização do MOF-76(Eu) por Difração de Raios X

Os parâmetros da análise de DRX assim como o equipamento utilizado foram o mesmo do descrito no item 3.2.1. Rosi e colaboradores<sup>35</sup> depositaram a estrutura cristalográfica do MOF-76 e esta foi usada para simular o padrão teórico de DRX utilizando o *software* VESTA.<sup>79</sup> O padrão de DRX do MOF-76(Eu) combina com o padrão simulado (teórico), indicando uma síntese bem sucedida do MOF-76.<sup>35</sup> Liu e colaboradores relataram que substituição do lantanídeo não altera a estrutura indicando que os compostos são isoestruturais independente do lantanídeo utilizado.<sup>80</sup> Os padrões de DRX são mostrados na Figura A. 1.



**Figura A. 1.** Padrão de DRX do simulado da estrutura depositada do MOF-76 e MOF-76(Eu) sintetizado.

## 7.3 Glicólise de Polietileno tereftalato (PET) catalisado por MOF-76(Eu)

Antes da realização do teste, o MOF-76(Eu) foi ativado termicamente em estufa vácuo a 150 °C por 24 h para formar a fase livre de solvente EuTMA e assim aumentar sua acidez de Lewis. Os experimentos foram realizados valores de tempo de 60 min, temperatura de 190 °C, e razões m/m de EG:PET 10:1 em 5% m/m do EuTMA. Para a realização dos experimentos utilizou-se um kit de refluxo com manta

aquecedora, um balão de fundo redondo com 2 juntas esmerilhadas 24/40 de 100 mL (Uniglass), condensador, termômetro capilar de mercúrio (Incoterm) e agitação mecânica do Laboratório de Físico-Química localizado no prédio de laboratório de física e química do Centro de Ciências Exatas do campus de Goiabeiras-UFES. Os experimentos foram conduzidos com auxílio do então aluno de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI) Carlos Vinícius Guimarães Silva sobre orientação do Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho. Ao término da reação, a mistura reacional foi filtrada com uma peneira de aço para retirada do PET residual. Então, o sólido separado foi lavado, seco à 60 °C por 24 h e pesado para o cálculo da taxa de conversão do material em outros subprodutos, a ser definido pela equação A. 1.

$$\text{Conversão \% PET} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \% \quad (\text{eq. A. 1})$$

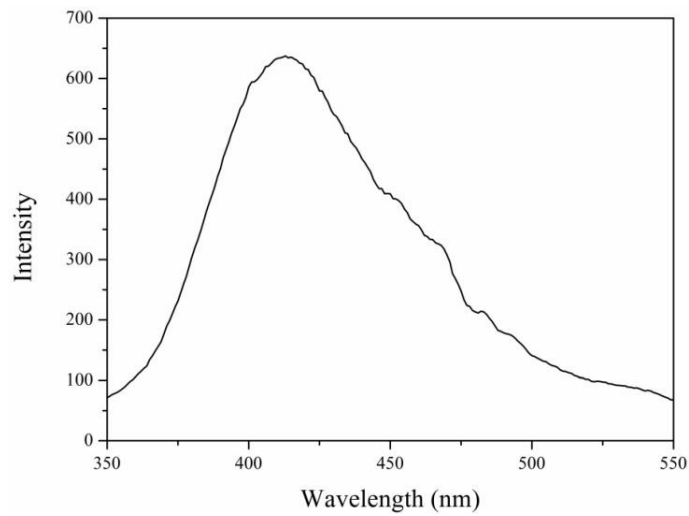
Onde,  $m_i$  representa a massa inicial de PET e  $m_f$  representa a massa de PET residual (não despolimerizado).

**Tabela A. 1.** Valores de conversão % PET para valores de tempo de 60 min, temperatura de 190 °C.

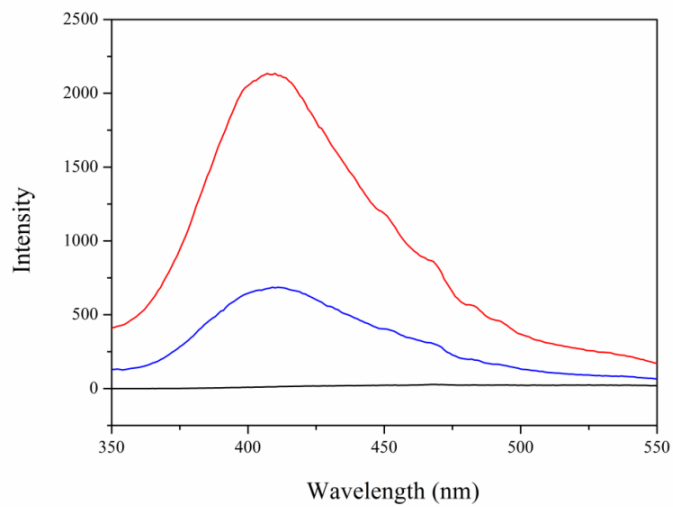
|          | Massa inicial (g) | Massa final (g) | %     |
|----------|-------------------|-----------------|-------|
| Sem cat. | 2,0014            | 1,9532          | 97,59 |
| Com cat. | 2,0013            | 1,8560          | 92,74 |

O EuTMA mostrou propriedade catalítica a glicólise do PET quando comparado com a glicólise sem a presença de catalisador.

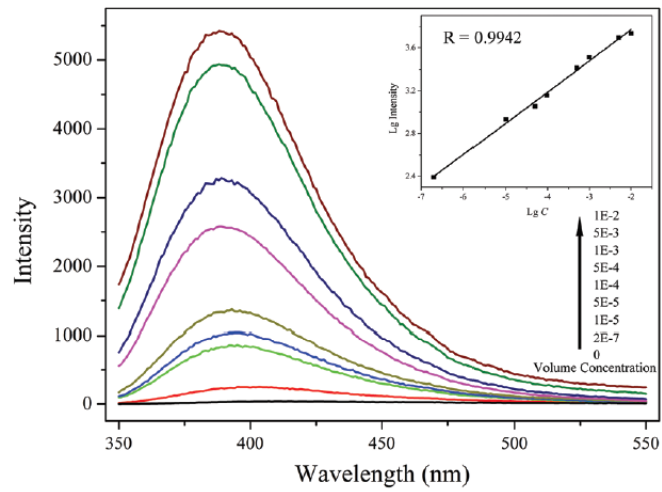
## 8. ANEXO



**An 1:** Emissive response spectra of 1 for methanol in imitated alcoholic beverage. Methanol concentration here is  $1 \times 10^{-4}$  according to the results obtained from emissive response spectra of 1 in methanol/ethanol binary system.



**An 2:** Emissive response spectra of 1 for methanol in H<sub>2</sub>O solution with different methanol volume concentration. (v/v;  $2 \times 10^{-7}$ , black and below;  $1 \times 10^{-4}$ , blue and middle;  $1 \times 10^{-1}$ , red and upper).



**An 3:** Emissive response spectra of 1 for methanol in ethanol solution with different methanol volume concentrations. Inset: Plot of lg value of luminescence intensity (Y) versus the lg value of methanol volume concentration.