

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Aline de Barros Souza

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REDES
METALORGÂNICAS À BASE DE TÉRBIO(III)
MONTADAS EM SUPERFÍCIES DE
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)-PET.**

Belo Horizonte

2019

UFMG/ ICEx/ DQ. 1.312

D.716

Aline de Barros Souza

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REDES
METALORGÂNICAS À BASE DE TÉRBIO(III)
MONTADAS EM SUPERFÍCIES DE POLI(TEREFTALATO
DE ETILENO)-PET.**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica.

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

B223p Barros Souza, Aline de
2019 Preparação e caracterização de redes metalorgânicas
D à base de térbio(III) montadas em superfícies de
poli(tereftalato de etileno)-PET [manuscrito]/ Aline de
Barros e Souza
[xiv], 106 f. : il.

Orientador: Humberto Osório Stumpf.
Coorientador: Wallace Doti do Pim

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

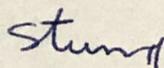
1. Química inorgânica - Teses 2. Catálise - Teses
3. Raio X- Difração - Teses 4. Hidrólise - Teses
5. Polímeros- Teses I. Stumpf, Humberto Osório -
Orientador II. Pim, Wallace Doti - Coorientador
III. Título

CDU 043

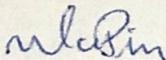
**"Preparação e Caracterização de Redes Metalorgânicas à Base de Térbio(III)
Montadas em Superfícies de Poli(Tereftalato de Etileno)-PET"**

Aline de Barros Souza

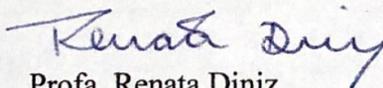
Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



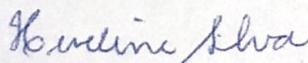
Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador
UFMG



Prof. Wallace Doti do Pim - Coorientador
CEFET



Profa. Renata Diniz
UFMG



Profa. Heveline Silva
UFMG

Belo Horizonte, 30 de janeiro de 2019.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por toda força, coragem, saúde e determinação para desenvolver este trabalho do início ao fim. Tenho consciência que se consegui completar esse projeto nas condições às quais concluí, foi por causa da graça de Deus derramada sobre minha vida. Agradeço a minha mãe, Zeide, que esteve ao meu lado, em espírito, nos momentos mais difíceis dessa jornada. A lembrança do seu jeito de levar a vida foi um dos pilares que me sustentou para chegar até aqui. Agradeço a minha família, por me apoiar e me dar o suporte durante a caminhada. Ao meu pai, Geraldo, irmãos Livia e Daniel, cunhados Amanda e Cacá, Cida e aos meus pequenos, Helena, Rafael e Sophia, que com o sorriso mais puro e verdadeiro trouxeram mais cor e leveza para os dias cinzentos.

Agradeço ao meu amigo e coorientador Wallace Doti do Pim. Wallace, que honra e privilégio poder trabalhar com você! Obrigada pela incansável ajuda, por resgatar em mim o brilho da pesquisa e do universo da Química. Serei eternamente grata, pela oportunidade de desenvolver este projeto com você, que se tornou para mim, um exemplo de professor e pesquisador. Agradeço também ao meu orientador Humberto Osório Stumpf, por ter me acolhido, pelos ensinamentos e por se mostrar sempre disponível para ajudar no que fosse preciso.

Agradeço aos integrantes do LQMMOL, pelos conselhos científicos, pela convivência. Em especial, eu agradeço à Ingrid, por todas nossas conversas, pela companhia, pela imensa ajuda na realização de algumas análises, imprescindíveis ao trabalho. Por sempre estar disponível para me ajudar no laboratório. Você é muito gentil, Grin! À Júlia, também agradeço especialmente pelos 6 meses de convivência. Esse pequeno tempo foi o suficiente para que eu me tornasse sua fã! Obrigada pelos conselhos químicos e da vida também!

Aos colegas que fiz durante o mestrado, o meu muito obrigada! Principalmente aos companheiros da área de Inorgânica, pelos estudos em grupo, por tornarem essa etapa de disciplinas um pouco mais leve e divertida. Aos meus amigos, eu agradeço pelo suporte, pelas conversas, por entenderem minhas ausências, por me alegrarem quando preciso.

Agradeço a Paulinha, minha amiga que acompanhou mais de perto essa rotina apertada. Obrigada por orar, por chorar e dar boas gargalhadas comigo. Agradeço até por chamar me atenção quando foi preciso. Foram tempos de qualidade, suficientes para que me fortalecer nessa caminhada.

Ao Itamar, por sempre me socorrer quando precisei. Obrigada pela amizade, carinho e pelos momentos leves diante da minha vida turbulenta.

Agradeço a todos os profissionais do Departamento de Química, principalmente aos técnicos, em especial à Luciana pelas análises de difração de raios X, obrigada por me ajudar quando precisei! Agradeço também aos grupos de pesquisa GTA, LQANM & Mössbauer pela realização de análises fundamentais para fechamento deste trabalho. Em especial, à Isabela, pela dedicação em me ajudar, realizando as análises de adsorção/dessorção de N₂. A todos que de alguma forma contribuíram para realização deste projeto, meu muito obrigada! Finalmente agradeço à Fapemig, CNPq e Capes pelo suporte financeiro.

Resumo

Redes metalorgânicas ou *metal-organic frameworks* (MOFs) são uma classe de materiais híbridos constituídos por uma rede de coordenação contendo vazios potenciais e são formadas a partir de íons ou clusters metálicos interconectados por espaçadores orgânicos (blocos construtores). Esta nova classe de compostos tornou-se um alvo na química de materiais, devido às diversas aplicações na área de catálise, luminescência, magnetismo, entre outros. O estudo de rotas sintéticas na área de MOFs tem se intensificado, pois as condições de síntese interferem diretamente na porosidade, cristalinidade e estrutura dos produtos obtidos. Duas rotas foram estudadas para a produção de MOFs à base térbio(III) e ligante 1,4-benzenodicarboxilato, uma em condição ambiente e outra em condições hidrotérmicas. As medidas de difração de raios X por policristais corroboraram com a estrutura determinada por difração de raios X por monocristal descrita por Yaghi e colaboradores, cuja fórmula é $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$. O estudo de hidrólise da superfície do poli(tereftalato de etileno), PET, foi realizado para disponibilização dos grupos tereftalatos, utilizados para o crescimento das MOFs em superfície (PET-SURMOFs). A condição ideal de hidrólise encontrada foi para a amostra submetida a uma solução de NaOH 10 mol L^{-1} durante 5 horas. Essa condição de hidrólise foi utilizada durante o desenvolvimento de SURMOFs denominadas PET_{PLH} -SURMOFs e PET_{20H} -SURMOFs. As PET_{20H} -SURMOFs apresentaram padrões de difração de raios X com picos correspondentes à MOF $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$, descrita por Yaghi, o que mostrou a eficiência do método empregado. A síntese para obtenção das PET_{PLH} -SURMOFs foi realizada pelo método *camada por camada* e em condições hidrotérmicas. Uma análise das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, difração de raios X e observação de luminescência em câmara de luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) para as PET_{PLH} -SURMOFs evidenciaram que o térbio(III) coordenou-se ao íon tereftalato disponível na superfície da placa de PET previamente hidrolisada. Medidas de luminescência foram realizadas para as MOFs e PET_{20H} -SURMOFs observando-se transições eletrônicas que foram atribuídas ao íon térbio(III) atreladas ao efeito antena dos ligantes espaçadores. As MOFs e PET_{20H} -SURMOFs passaram por um processo de ativação dos poros com troca de solventes e posterior aquecimento para avaliação da área superficial. Medidas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K, mostraram áreas pequenas, em comparação com as MOFs descobertas mais recentemente.

Palavras-chave: Redes metalorgânicas, redes metalorgânicas montadas em superfície, PET, síntese hidrotérmica, síntese a temperatura ambiente.

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of hybrid materials consisting of a coordination network containing potential voids and formed from metal ions or clusters interconnected by organic spacers (building blocks). This new class of compounds has become a target in the chemistry of materials, due to the diverse applications in the field of catalysis, luminescence, magnetism. The study of synthetic routes in the MOFs area has intensified, since the synthesis conditions interfere directly in the porosity, crystallinity and structure of the obtained products. Two routes were studied to produce MOFs based on terbium (III) and 1,4-benzenedicarboxylate connector, the first was carried out at room temperature and the second on hydrothermal conditions. The X-ray diffraction measurements by polycrystals to both samples corroborate with the structure determined by X-ray diffraction by single crystal described by Yaghi *et al.*, that showed formula $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$. The poly(ethylene terephthalate) (PET) surface hydrolysis study was carried out to provide the terephthalate groups used for surface-mounted metal-organic frameworks (SURMOFs) growth (PET-SURMOFs). The better hydrolysis condition was found for the sample submitted to a NaOH solution 10 mol L⁻¹ for 5 hours. This hydrolysis condition was used during the development of SURMOFs called PET_{PLH}-SURMOFs and PET_{20H}-SURMOFs. The PET_{20H}-SURMOFs showed X-ray diffraction patterns with peaks corresponding to MOF $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$, described by Yaghi, proving the method efficiency used. The synthesis to obtain the PET_{PLH}-SURMOFs was carried out by the layer-by-layer method and under hydrothermal conditions. An analysis of scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction and luminescence observation in UV light chamber ($\lambda = 254$ nm) for PET_{PLH}-SURMOFs showed that terbium(III) was coordinated to the available terephthalate ion on the surface of the previously hydrolyzed PET plate. Luminescence measurements were performed for the MOFs and PET_{20H}-SURMOFs, observing electronic transitions that were assigned to the terbium ion (III) coupled to the antenna effect of the spacer ligands. The MOFs and PET_{20H}-SURMOFs were submit to pore activation with solvent exchange and subsequent heating to evaluate the surface area. The adsorption / desorption measures of N₂ at 77K revealed showed small areas compared to newer MOFs.

Keywords: *Metal-organic frameworks, surface-mounted metal-organic frameworks, PET, hydrothermal synthesis, room temperature synthesis.*

Lista de Abreviações

ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
BDC	1,4-benzenodicarboxilato
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BTC	Ácido 1,3,5-benzeno-tricarboxílico
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CHN	Experimento de dosagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COFs	<i>Covalent Organic Frameworks</i>
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de raios X
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Derivada da curva TG
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GTA	Grupo de Tecnologias Ambientais
H ₂ BDC	Ácido 1,4-benzenodicarboxílico
HKUST	<i>Hong-Kong University of Science and Technology</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	Infravermelho
LBL	<i>Layer-by-layer</i>
Ln	Lantanídeos
LOFs	<i>Lanthanoid organic frameworks</i>
LQMMol	<i>Laboratório de Química dos Materiais Moleculares</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier

MOFs	<i>Metal-organic frameworks</i>
MOPs	Poliedros metalorgânicos
Na ₂ BDC	Benzenodicarboxilato de sódio
PET	poli(tereftalato de etileno)
SAM	<i>Self-assembled monolayer</i>
SBB	<i>Supramolecular Building Block</i>
SBU	<i>Secondary Building Units</i>
SURMOFs	<i>Surface-mounted Metal-organic Frameworks</i>
TG	Termogravimetria
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UiO	<i>Universitetet i Oslo</i>
λ	Comprimento de onda

Lista de Figuras

Figura I. 1. Número de publicações científicas brasileiras até 2018 contendo o termo “metal-organic frameworks” pesquisado na Web of Science	3
Figura II. 1 Exemplo de um polímero de coordenação 1D. Rosa: Co, azul: N; cinza: C. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura	7
Figura II. 2. Redes de coordenação (a) em uma dimensão formada por ligação cruzada. Cinza claro: Ag; azul: N; cinza: C; verde: H; (b) em uma dimensão formada por alças. Rosa: Mo; marrom: Cu; azul: N, cinza: C; vermelho: O; verde: H; (c) em uma dimensão formada por cones conexões espirais. Cinza claro: Cr; amarelo: Ba; azul: N; cinza: C; vermelho: O; verde: H; (d) em três dimensões. Rosa: Cd; azul: N; cinza: C. Os contraíons (a-b), moléculas de água (c) e átomos de hidrogênio (d) foram omitidos para melhor visualização. Adaptado de Batten, et al. ¹	9
Figura II. 3. Bloco construtor que compõe a estrutura de uma MOF. Adaptado de Dhakshinamoorthy. ⁵	9
Figura II. 4. Formas diferentes de representar algumas SBUs de MOFs à base de ligantes carboxilatos. À esquerda: O, vermelho; C, preto; poliedros metal-oxigênio em azul; polígono ou poliedro definidos pelos átomos de carbono do carboxilato em vermelho. À direita: representação química. (a) SBU dinuclear quadrada (paddle-wheel) do tipo $[M_2(O_2CR)_4L_2]$ (M = metal de transição, L = ligante axial) com quatro grupos carboxilatos em ponte, (b) SBU trimetálica μ^3 -oxo do tipo $[M_3O(O_2CR)_6L_3]$ com seis carboxilatos em ponte, (c) SBU tetrametálica μ^4 -oxo $[M_4O(O_2CR)_6]$, protótipo de um octaedro molecular. ^{4,5}	10
Figura II. 5. Detalhes das estruturas cristalinas da MOF-5 (esquerda) e da HKUST-1 (direita). Cinza claro: Zn; turquesa: Cu; cinza escuro: C e vermelho: O. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização das estruturas.....	11
Figura II. 6. Número de publicações científicas no mundo até 2018 contendo os termos “metal-organic frameworks” e “luminescence”, pesquisado na Web of Science.....	12
Figura II. 7. Representações estruturais de classificação das MOFs quanto à remoção/inclusão de molécula/ íon hospedeiro (G). Adaptada de Liu et. al. ⁷	13
Figura II. 8. Tipos de ligantes orgânicos constituintes das MOFs. ¹⁷	14
Figura II. 9. Ilustração do efeito antena e as transições 4f-4f dos lantanídeos	16
Figura II. 10. (a) estrutura cristalina de $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$ mostrada aproximadamente ao longo do eixo cristalográfico b, onde as moléculas de água coordenadas se encontram apontando para o centro dos canais 1D(Tb, azul; C, cinza; O (carboxilato), verde; e O (água), vermelho). Os átomos de hidrogênio das moléculas de água e do BDC foram omitidos para melhor visualização da estrutura. (b) Uma vista ao longo do	

eixo cristalográfico a para enfatizar a distribuição das moléculas de água nos canais.	17
Figura II. 11. Transições eletrônicas características do Tb(III)	19
Figura II. 12. Esquema ilustrativo da síntese de uma SURMOF pelo método camada por camada (layer-by-layer) em superfície de ouro, adaptado. ³¹	20
Figura IV. 1. Reação de hidrólise do PET em meio ácido (HNO ₃) e básico (NaOH) ...	34
Figura IV. 2. Esquema de hidrólise superficial do poli(tereftalato de etileno)	35
Figura IV. 3. Espectros na região do infravermelho para o PET (A) não hidrolisado e (B) para a amostra HB10M5h obtidos no modo ATR.....	38
Figura IV. 4. Padrões de difração experimentais de (A) PET_{PL} e (B) PET_{PLH} . Os padrões foram obtidos utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente	40
Figura IV. 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de PET_{PL} com aumento de (a) 1.000 vezes; PET_{PLH} com aumento de (b) 1.000, (c) 3.000 e (d) 6.000 vezes ...	41
Figura IV. 6. Imagens de microscopia de força atômica de PET_{PL} com área de varredura de (a-b) 1600 μm^2 ; PET_{PLH} com área de varredura de (c) 1600 μm^2 e (d) 100 μm^2	42
Figura IV. 8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) PET₅₀₋₂₅₀ com aumento de 55 vezes e (b) PET₂₀ com aumento de 202 vezes	43
Figura IV. 7. Distribuição de partículas de (a) PET₅₀₋₂₅₀ e (b) PET₂₀	43
Figura IV. 9. Padrões de difração de raios X experimentais de (A) terftalato de sódio, (B) PET₂₀ e (C) PET_{20H} . Os padrões foram obtidos utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente.....	44
Figura IV. 10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a,c) PET₂₀ e (b,d) PET_{20H} . As imagens do topo têm aumento de 500 vezes e as da base têm aumento de 2.500 vezes	45
Figura IV. 11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de PET_{20H} . As imagens da esquerda têm aumento de 15.000 vezes e as da direita têm aumento de 50.000 vezes	46
Figura IV. 12. Distribuição de tamanho de partículas de (a) PET₂₀ e (b) PET_{20H}	47
Figura V. 1. Esquema ilustrativo de formação das SURMOFs de térbio(III) sobre a placa de PET previamente hidrolisado	53
Figura V. 2. Esquema de preparação do sal Na ₂ BDC	53
Figura V. 3. (a) soluções do metal e do ligante, respectivamente, (b) Tb-OF em suspensão logo após mistura, (c-d) Tb-OF sob luz UV $\lambda = 254 \text{ nm}$	54
Figura V. 4. Utensílios e estufa utilizados na síntese hidrotérmica: (a) reator de teflon com envoltório de aço; (b) estufa com circulação da M.S. Mistura®.....	55

Figura V. 5. (a) esquema de síntese camada por camada de P1 ; (b) placa de PET após duas séries de banhos completos e secagem por 5 minutos a 100 °C.....	57
Figura V. 6. (a) placas de PET hidrolisadas; (b) HTP1 sob radiação UV ($\lambda=254$ nm). 58	
Figura V. 7 . Espectro na região do infravermelho para ácido tereftálico e tereftalato de sódio obtidos em pastilhas de KBr	59
Figura V. 8. (A) Padrão de difração simulado a partir da estrutura cristalina determinada por cálculos ab initio e refinada utilizando dados experimentais de difração usando luz síncrotron para o composto Na ₂ BDC. ¹⁵ (B) Padrão de difração por policristais experimental do composto tereftalato de sódio. O padrão experimental foi obtido utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418$ Å) a temperatura ambiente.....	61
Figura V. 9. Tb-OFs sob luz UV de comprimento de onda 366 nm: (a) RT1 e (b) HT1 ; e sob comprimento de onda 254 nm: (c) RT1 e (d) HT1	62
Figura V. 10. Espectro de emissão para os compostos (a) RT1 e HT1 ; (b) Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O.	63
Figura V. 11. Espectros na região do infravermelho para (a) RT1 e (b) HT1 obtidos em pastilha de KBr	65
Figura V. 12. Curvas TG das amostras RT1 e HT1 realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min ⁻¹) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	67
Figura V. 13 . Curvas DTG das amostras RT1 e HT1 realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min ⁻¹) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	67
Figura V. 14. Curvas DTA das amostras RT1 e HT1 realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min ⁻¹) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	68
Figura V. 15. (A) Padrão de difração simulado a partir da estrutura cristalina determinada por difração de monocristal do composto Tb ₂ (BDC) ₃ (H ₂ O) ₄ . ³ Padrões de difração por policristais experimentais dos compostos (B) RT1 e (C) HT1 . Os padrões experimentais foram obtidos utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418$ Å) a temperatura ambiente.....	70
Figura V. 16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a-b) RT1 e (c-d) HT1 . As imagens da esquerda têm aumento de 15.000 vezes e as da direita têm aumento de 50.000 vezes	71
Figura V. 17. Distribuição de tamanho de partículas de (a) RT1 e (b) HT1	72
Figura V. 18. PET-SURMOFs sob luz UV de comprimento de onda de 366 nm: (a) RT2 e (b) HT2 e sob comprimento de onda de 254 nm: (c) RT2 e (d) HT2	73

Figura V. 19. Espectros de emissão para os materiais em RT2 e HT2 em (a) $\lambda = 366$ nm e (b) $\lambda = 254$ nm.....	74
Figura V. 20. Espectro na região do infravermelho para (A) RT2 e (B) HT2 obtidos em pastilhas de KBr.....	75
Figura V. 21. Curvas TG das amostras RT1 , RT2 e HT2 realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	77
Figura V. 22. Curvas DTG das amostras RT1 , RT2 e HT2 realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	78
Figura V. 23. Curvas DTA das amostras RT1 , RT2 e HT2 realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	78
Figura V. 24. (a) Padrão de difração simulado a partir da estrutura cristalina determinada por difração de monocristal do composto $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. ³ Padrões de difração por policristais experimentais dos compostos (b) RT2 e (c) HT2 . Os padrões experimentais foram obtidos utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente	79
Figura V. 25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de RT2 com aumento de (a) 5.000 vezes e (b) 15.000 vezes; HT2 com aumento de (c) 15.000 vezes e (d) 50.000 vezes	81
Figura V. 26. Distribuição de tamanho de partículas de (a) RT2 e (b) HT2	81
Figura V. 27. Espectros de absorção na região do infravermelho para (a) PET_{PL} , (b) PET_{PLH} , (c) P1 e (d) HTP1 obtidos usando o método ATR	82
Figura V. 28. Padrões de difração experimentais de (a) PET_{PL} , (b) PET_{PLH} e dos materiais (c) P1 e (d) HTP1 . Os padrões experimentais foram obtidos utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente	84
Figura V. 29. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a-c) uma placa de PET hidrolisada com NaOH, de (d-f) P1 e de (g-i) HTP1 . As imagens da esquerda para a direita para cada amostra possuem aumento de 1.000, 3.000 e 6.000 vezes, respectivamente	85
Figura V. 30. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) P1 e de (b) HTP1 . A imagem da esquerda está com aumento de 25.000 vezes, e a da direita, 30.000 vezes.	86
Figura V. 31. Imagens de microscopia de força atômica de PET com área de varredura de (a) $1600 \text{ }\mu\text{m}^2$ e (b) $100 \text{ }\mu\text{m}^2$; P1 com área de varredura de (c) $1600 \text{ }\mu\text{m}^2$ e (d) $3600 \text{ }\mu\text{m}^2$; HTP1 com área de varredura de (e) $1600 \text{ }\mu\text{m}^2$ e (f) $6400 \text{ }\mu\text{m}^2$	87

Figura V. 32 Área superficial após ativação por troca de solventes de (a) RT1 , (b) HT1 , (c) RT2 e (d) HT2 ; distribuição de tamanhos de poros após ativação por troca de solventes de (e) RT1 ; (f) HT1 , (g) RT2 e (h) HT2	89
Figura V. 33. Área superficial após ativação por aquecimento de (a) RT1 , (b) HT1 , (c) RT2 e (d) HT2 ; distribuição de tamanhos de poros após aquecimento de (e) RT1 ; (f) HT1 , (g) RT2 e (h) HT2	90
Figura A. 1. Espectros de absorção na região do infravermelho para (A) PET sem hidrólise e (B) para HA5M2H obtidos usando-se o método ATR.....	99
Figura A. 2. Espectros na região do infravermelho para (A) HA5M3H e para (B) HA5M4H obtidos usando-se o método ATR.....	100
Figura A. 3. Espectro na região do infravermelho para HA5M5H obtido usando-se o método ATR.....	100
Figura A.4. Espectros na região do infravermelho para (A) HA10M1H e para (B) HA10M2H obtidos usando-se o método ATR.....	101
Figura A. 5. Espectros na região do infravermelho para (A) HA10M3H e para (B) HA10M4H obtidos usando-se o método ATR.....	101
Figura A.6. Espectro na região do infravermelho para HA10M5H obtido usando-se o método ATR.....	102
Figura A. 7. Espectros na região do infravermelho para (A) HB5M1H e para (B) HB5M2H obtidos usando-se o método ATR.....	102
Figura A.8. Espectros na região do infravermelho para (A) HB5M3H e para (B) HB5M4H obtidos usando-se o método ATR.....	103
Figura A. 9. Espectro na região do infravermelho para HB5M5H usando o método ATR.	103
Figura A. 10. Espectros na região do infravermelho para (A) HB10M1H e para (B) HB10M2H obtidos usando-se o método ATR.....	104
Figura A.11. Espectros na região do infravermelho para (A) HB10M3H e para HB10M4H (B) obtidos usando-se o método ATR.....	104
Figura A.12. Espectro na região do infravermelho para HB10M5H obtido usando-se o método ATR.....	105
Figura B. 1 Curva TG da amostra PET ₂₀ realizada em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min ⁻¹) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	106

Lista de Tabelas

Tabela IV. 1. Percentuais de absorção no estiramento das ligações C–H e C=O bem como as razões (%absC– H/%absC=O) para amostra de PET não hidrolisada e para a amostra HB10M5h.....	39
Tabela V. 1. Sínteses das PET-SURMOFs a partir de PET moído e hidrolisado	56
Tabela V. 2. Atribuição das principais bandas de ácido tereftálico e tereftalato de sódio.	60
Tabela V. 3. Análise elementar CHN do ligante Na ₂ BDC.....	61
Tabela V. 4 Atribuição das principais bandas de RT1 e HT1	66
Tabela V. 5. Análise elementar CHN dos compostos RT1 e HT1	66
Tabela V. 6. Atribuição das principais bandas de RT2 e HT2	76
Tabela V. 7. Atribuição das principais bandas de PET_{PL} , PET_{PLH} e P1 e HTP1	83
Tabela A. 1 . Atribuição de forma geral das principais bandas de todas as placas analisadas	105
Tabela A. 2. Intensidades relativas das bandas referentes aos ν C–H e ν C=O e suas respectivas razões de todas as amostras analisadas.....	106

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Abreviações	iv
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	xi
Capítulo I	1
Introdução	1
Referências bibliográficas	4
Capítulo II	6
Revisão bibliográfica	6
II.1. Polímero de Coordenação	7
II.2 Rede de coordenação.....	8
II.3 Redes metalorgânicas ou <i>metal-organic frameworks</i> (MOFs)	9
II.3.1 Classificação das MOFs.....	12
II.3.2 Ligantes orgânicos utilizados na produção de MOFs.....	14
II.3.3 MOFs e propriedades luminescentes	15
II.4. Propriedades do térbio(III).....	18
II.5 Redes metalorgânicas montadas em superfícies ou Surface-mounted metal-organic frameworks (SURMOFs)	19
II.6. MOFs e SURMOFs utilizando poli(tereftalato de etileno) (PET) como ligante.....	21
II.7. Referências Bibliográficas.....	22
Capítulo III	27
Materiais e Métodos	27
III. 1- Reagentes e metodologias.....	28
III.1.1- Reagentes usados sem pré-tratamento	28
III.1.2- Reagentes e materiais usados com pré-tratamento	28
III .2. Técnicas de caracterização.....	29
III .2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	29
III .2.2. Difração de raios X por policristais	29
III .2.3. Análise térmica (curvas TG e DTA)	29
III .2.4. Análise elementar (CHN).....	30
III .2.5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
III .2.6. Imagens de microscopia de força atômica (MFA)	30
III .2.7. Medidas de luminescência	30
III .2.8. Medidas de adsorção/dessorção de N ₂	31
Capítulo IV	32

Poli(tereftalato de etileno) - PET- Suas Características e Estudo da Hidrólise.....	32
IV.1. Introdução	33
IV.2. Parte experimental.....	35
IV.2.1. Obtenção das placas de PET e estudo da hidrólise da superfície	35
IV.2.2. Moagem do PET e estudo da hidrólise da superfície do PET moído.....	36
IV.2.2.1 Moagem do PET	36
IV.2.2.2. Hidrólise do PET moído	37
IV.3. Resultados e Discussão	37
IV.3.1. Estudo da hidrólise do PET	37
IV.3.2 Caracterização da amostra HB10M5h (PET _{PLH}).....	39
IV.3.3 Caracterização dos produtos obtidos da primeira e segunda.....	42
moagem do PET	42
IV.3.4 Caracterização de PET ₂₀ hidrolisado (PET _{20H})	44
IV.4. Referências Bibliográficas	48
Capítulo V.....	50
Estudo das rotas sintéticas de MOFs e PET-SURMOFs à base de térbio(III).....	50
V.1. Introdução	51
V.2. Parte Experimental	53
V.2.1. Preparação do benzenodicarboxilato de sódio, Na ₂ BDC	53
V.2.2. Síntese das MOFs de térbio (III)	53
V.2.2.1. Síntese da Tb-OF a temperatura ambiente (RT1)	54
V.2.2.2. Síntese da Tb-OF pelo método hidrotérmico (HT1)	55
V.2.3. Síntese das PET-SURMOFs	55
V.2.4. Ativação dos poros das MOFs e PET-SURMOFs	58
V.3. Resultados e Discussão	59
V.3.1. Caracterização do tereftalato de sódio utilizado como ligante.....	59
V.3.2. Caracterização das Tb-OFs.....	62
V.3.3. Caracterização das PET-SURMOFs.....	72
V.3.3.1 Caracterização das PET-SURMOFs a partir do PET _{20H} (PET _{20H} -SURMOFs)	72
.....	
V.3.3.2. Caracterização das PET-SURMOFs em Placa (PET _{PLH} -SURMOFs)	82
V.3.4. Ativação das MOFs e PET _{20H} -SURMOFs	88
V.4. Referências Bibliográficas	92
Capítulo VI.....	94
Conclusões e perspectivas	94
VI.1. Conclusões	95
VI.2 Perspectivas	97

Anexos.....	98
Anexo A- Estudo da hidrólise da superfície do PET	99
Anexo B- TG do PET₂₀	106

Capítulo I

Introdução

A Química de Coordenação é uma área consolidada da Química Inorgânica e abrange diversas classes de materiais, sendo as redes metalorgânicas ou *metal-organic frameworks* (MOFs) uma das mais recentes, cujos estudos não ultrapassam as três últimas décadas.^{1,2} As MOFs podem ser consideradas como um grupo dentro dos compostos de coordenação, visto que a natureza da interação metal-ligante é predominantemente covalente do tipo ácido/base de Lewis.³

Por ser uma classe em ascensão e muito promissora, pesquisas sobre as MOFs têm apresentado um crescimento vertiginoso. Esses compostos são considerados multifuncionais devido à versatilidade de aplicações as quais eles podem ser empregados em processos de pequena ou larga escala.

As MOFs podem ser construídas pela combinação de inúmeros ligantes orgânicos e precursores metálicos, podendo levar à formação de várias estruturas diferentes, fenômeno denominado polimorfismo. Também é possível preparar uma série de compostos com a mesma topologia de rede, mas diferindo apenas na natureza e tamanho do ligante, formando uma série de compostos isorreticulares.⁴ De acordo com a escolha dos componentes desses materiais, pode-se alcançar características previamente desejadas e empregá-las em armazenamento e transporte de gases⁵, catálise^{6,7}, magnetismo,⁸ luminescência,⁹⁻¹⁵ condutores eletrônicos,¹⁶ dentre outros.¹⁷

Mesmo diante destas características fascinantes das MOFs e do vasto campo de utilização, no Brasil as pesquisas envolvendo a síntese e aplicação destes materiais ainda são discretas diante da imensidão de possibilidades de estudos a serem realizados.¹⁸ Uma busca realizada na *Web of Science* pelo termo “metal-organic frameworks” com refinamento por “país/região” indica que há 253 publicações científicas oriundas do Brasil, inseridas em 42.780 publicações referentes a esse tema, de 1995 a 2018. Esse dado corrobora a ideia de que há poucos grupos de pesquisa em nosso país investindo no estudo das MOFs. A Figura I.1 mostra as produções anuais brasileiras nessa área de pesquisa.

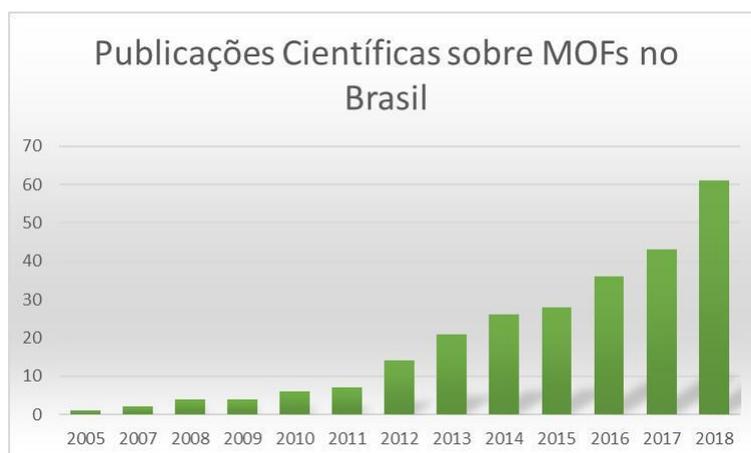


Figura I. 1. Número de publicações científicas brasileiras até 2018 contendo o termo “metal-organic frameworks” pesquisado na Web of Science.

Esta dissertação aborda o trabalho realizado no *Laboratório de Química dos Materiais Moleculares (LQMMol)* de março de 2018 a janeiro de 2019. Os objetivos gerais deste trabalho consistem no estudo dos métodos de síntese de uma rede metalorgânica à base de térbio(III) e 1,4-benzenodicarboxilato (BDC) anteriormente descrita pelo grupo do professor Omar Yaghi¹⁹, considerado o pioneiro no estudo destes materiais. A ampla caracterização das MOFs obtidas por diferentes rotas de síntese é de grande interesse neste trabalho, uma vez que ela é a base para a compreensão dos resultados obtidos na segunda parte deste trabalho, que visa o crescimento da MOF de térbio(III) em questão na superfície hidrolisada do polímero poli(tereftalato de etileno) (PET).

Os objetivos específicos são:

- a) Preparar o ligante 1,4-benzenodicarboxilato (BDC) a partir do ácido 1,4-benzenodicarboxílico comercial;
- b) Estudar a síntese da MOF $Tb_2(BDC)_3 \cdot 4H_2O$ utilizando condições ambientes e hidrotérmicas;
- c) Estudar a hidrólise superficial do PET (moído e na forma de placas) visando à disponibilização de grupos tereftalato (1,4-benzenodicarboxilato) para a construção de MOFs montadas na superfície do polímero (PET-SURMOFs);
- d) Preparar e caracterizar as PET-SURMOFs utilizando os métodos hidrotérmico e camada por camada (*layer-by-layer*).

Referências bibliográficas

- (1) Cook, T. R.; Zheng, Y.-R.; Stang, P. J. Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 734-777.
- (2) Lee, Y.-R.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2013**, *30*, 1667-1680.
- (3) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001-3004.
- (4) Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science* **2010**, *329*, 424-428.
- (5) Ma, S.; Sun, D.; Simmons, J. M.; Collier, C. D.; Yuan, D.; Zhou, H.-C. Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1012-1016.
- (6) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1450-1459.
- (7) Hu, P.; Morabito, J. V.; Tsung, C.-K. Core–Shell Catalysts of Metal Nanoparticle Core and Metal–Organic Framework Shell. *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 4409-4419.
- (8) Kurmoo, M. Magnetic metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1353-1379.
- (9) Yang, W.; Feng, J.; Zhang, H. Facile and rapid fabrication of nanostructured lanthanide coordination polymers as selective luminescent probes in aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 6819-6823.
- (10) Yang, W.; Bai, Z.-Q.; Shi, W.-Q.; Yuan, L.-Y.; Tian, T.; Chai, Z.-F.; Wang, H.; Sun, Z.-M. MOF-76: from a luminescent probe to highly efficient UVI sorption material. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 10415-10417.
- (11) Lee, T.; Lin Lee, H.; Hsun Tsai, M.; Cheng, S.-L.; Lee, S.-W.; Hu, J.-C.; Chen, L.-T. A biomimetic tongue by photoluminescent metal–organic frameworks. *Biosensors and Bioelectronics* **2013**, *43*, 56-62.

- (12) Müller-Buschbaum, K.; Beuerle, F.; Feldmann, C. MOF based luminescence tuning and chemical/physical sensing. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *216*, 171-199.
- (13) Sharma, N.; Bhardwaj, S.; Mehta, J.; Kim, K.-H.; Deep, A.: *Highly Sensitive Detection of Dipicolinic Acid with a Water-Dispersible Terbium-Metal Organic Framework*, 2016; Vol. 86.
- (14) Ananias, D.; Firmino, A. D. G.; Mendes, R. F.; Paz, F. A. A.; Nolasco, M.; Carlos, L. D.; Rocha, J. Excimer Formation in a Terbium Metal–Organic Framework Assists Luminescence Thermometry. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 9547-9554.
- (15) do Nascimento, J. F. S.; de Araújo, A. M. U.; Kulesza, J.; de Farias Monteiro, A. F.; Júnior, S. A.; Barros, B. S. Solid-state tunable photoluminescence in gadolinium-organic frameworks: effects of the Eu³⁺ content and co-doping with Tb³⁺. *New Journal of Chemistry* **2018**, *42*, 5514-5522.
- (16) Leong, C. F.; Usov, P. M.; D’Alessandro, D. M. Intrinsically conducting metal–organic frameworks. *MRS Bulletin* **2016**, *41*, 858-864.
- (17) Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B. A review on contemporary Metal–Organic Framework materials. *Inorganica Chimica Acta* **2016**, *446*, 61-74.
- (18) Frem, R. C. G.; Arroyos, G.; Flor, J. B. d. S.; Alves, R. C.; Lucena, G. N.; Silva, C. M. d.; Coura, M. F. MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): UMA FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS. *Química Nova* **2018**, *41*, 1178-1191.
- (19) Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 1651-1657.

Capítulo II

Revisão bibliográfica

A IUPAC faz recomendações quanto à definição de certas terminologias usadas dentro do universo das redes metalorgânicas ou *metal-organic frameworks* (MOFs).¹ É importante diferenciar os *polímeros de coordenação*, as *redes de coordenação* e as MOFs.

II.1. Polímero de Coordenação

Polímero de coordenação é um composto de coordenação cujas unidades se repetem, podendo se estender em 1, 2 ou 3 dimensões. Vale ressaltar que esse tipo de composto não precisa ser cristalino. Utiliza-se o prefixo 1D, 2D ou 3D para se indicar o grau de extensão do polímero de coordenação. A Figura II.1 ilustra um exemplo de polímero de coordenação 1D que se estende por meio do ligante divergente 4,4'-bipiridina.

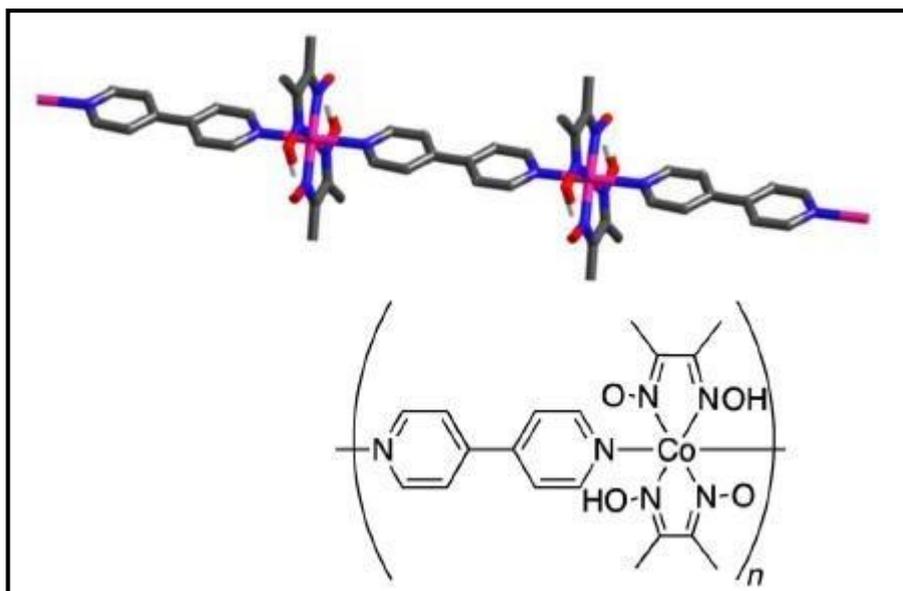


Figura II. 1 Exemplo de um polímero de coordenação 1D. Rosa: Co, azul: N; cinza: O. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

Os primeiros relatos sobre *polímeros de coordenação* na literatura aparecem entre as décadas de 1950 e 1960. O trabalho de Kinoshita *et al*,² em 1959, foi um dos primeiros a abordar sobre essa classe de compostos, relatando sobre a síntese de um sólido de coordenação construído a partir de interações covalentes entre íons cobre(I) tetraédricos e adiponitrila como ligante. Em 1978, Wells³ propôs o modelo *nod-and-spacer*, trazendo a ideia de uma rede de coordenação, em que os íons metálicos, agindo como nós (*nod*), eram

interligados através de um espaçador (*spacer*), tais como as moléculas orgânicas multidentadas dos *polímeros de coordenação*. Em 1989, usando o modelo *nod-and-spacer*, Hoskins e Robson, membros do grupo de pesquisa do professor Omar Yaghi, publicaram o primeiro artigo no qual foi introduzido o conceito de estruturas poliméricas porosas baseadas em ligações covalentes metal-ligante.⁴ Nesse trabalho, um sólido de coordenação 3D foi obtido, consistindo de centros tetraédricos ligados por unidades de construção lineares.

II.2 Rede de coordenação

Uma rede de coordenação pode ser denominada como um composto de coordenação que se estende, através de entidades repetitivas de coordenação, em uma dimensão, com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, alças ou elos espirais, ou um composto de coordenação estendendo-se através da repetição de entidades de coordenação em 2 ou 3 dimensões. Apesar de ser semelhante à definição de *polímero de coordenação*, a IUPAC considera *rede de coordenação* um subconjunto de *polímero de coordenação*. A Figura II.2 apresenta quatro exemplos de redes de coordenação.

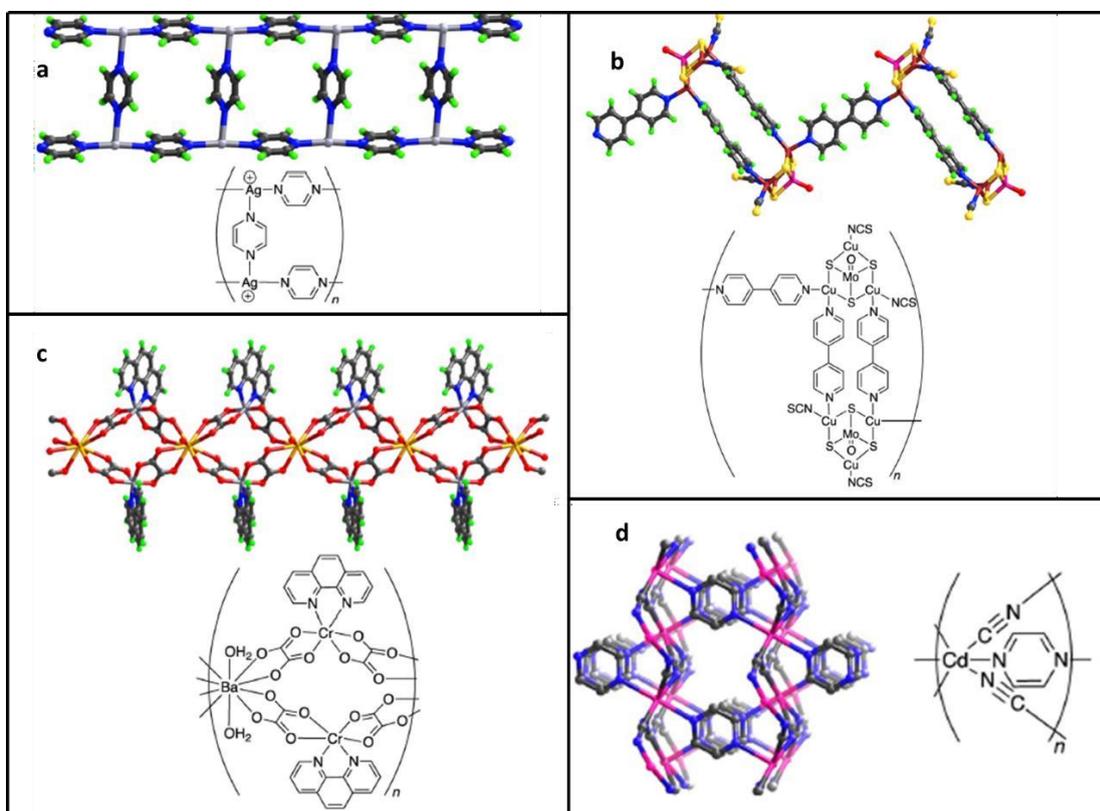


Figura II. 2. Redes de coordenação (a) em uma dimensão formada por ligação cruzada. Cinza claro: Ag; azul: N; cinza: C; verde: H; (b) em uma dimensão formada por alças. Rosa: Mo; marrom: Cu; azul: N, cinza: C; vermelho: O; verde: H; (c) em uma dimensão formada por conexões espirais. Cinza claro: Cr; amarelo: Ba; azul: N; cinza: C; vermelho: O; verde: H; (d) em três dimensões. Rosa: Cd; azul: N; cinza: C. Os contraíons (a-b), moléculas de água (c) e átomos de hidrogênio (d) foram omitidos para melhor visualização. Adaptado de Batten, et al.¹

II.3 Redes metalorgânicas ou *metal-organic frameworks* (MOFs)

Redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs) são redes de coordenação contendo vazios potenciais (poros), construída a partir de íons ou *clusters* metálicos interconectados por espaçadores orgânicos. O ponto mais importante no conceito desses compostos é a porosidade permanente que eles devem apresentar. De forma geral, pode-se concluir que MOFs são *polímeros de coordenação* que exibem porosidade em suas estruturas. Por essa razão, as MOFs não têm a obrigatoriedade de serem cristalinas, apesar de essa característica estar presente na maioria desses materiais. A Figura II.3 contém a estrutura básica de uma MOF que se organiza por um processo de automontagem (*self assembly*) através de blocos construtores formados por metais ou *clusters* metálicos interconectados por ligantes orgânicos. Na arquitetura do bloco construtor é possível perceber a presença de espaços vazios que concedem a característica de porosidade às MOFs, essencial para diversas funcionalidades desses sistemas.

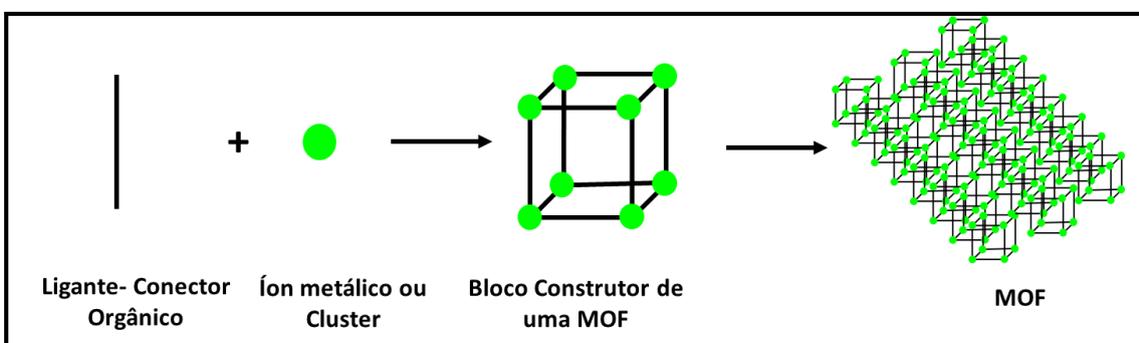


Figura II. 3. Bloco construtor que compõe a estrutura de uma MOF. Adaptado de Dhakshinamoorthy.⁵

Quando no vértice do bloco construtor há complexos ou *clusters* em vez de um único íon metálico, contendo espaçadores polidentados, têm-se uma unidade de construção secundária (*secondary building units*, SBU)⁶ que podem apresentar diferentes formas geométricas, devido às inúmeras combinações entre complexos ou *clusters* e ligantes orgânicos. A Figura II.4 ilustra algumas dessas SBUs.

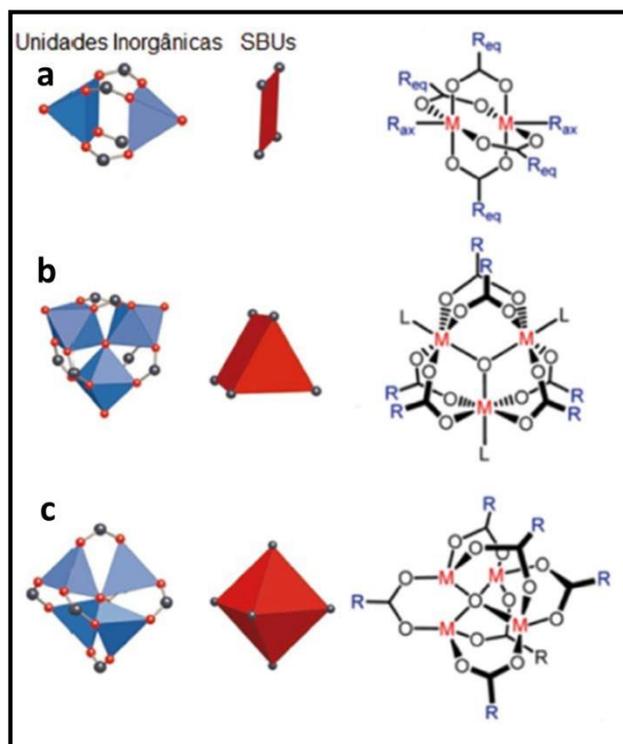


Figura II. 4. Formas diferentes de representar algumas SBUs de MOFs à base de ligantes carboxilatos. À esquerda: O, vermelho; C, preto; poliedros metal-oxigênio em azul; polígono ou poliedro definidos pelos átomos de carbono do carboxilato em vermelho. À direita: representação química. (a) SBU dinuclear quadrada (paddle-wheel) do tipo $[M_2(O_2CR)_4L_2]$ (M = metal de transição, L = ligante axial) com quatro grupos carboxilatos em ponte, (b) SBU trimetálica μ^3 -oxo do tipo $[M_3O(O_2CR)_6L_3]$ com seis carboxilatos em ponte, (c) SBU tetrametálica μ^4 -oxo $[M_4O(O_2CR)_6]$, protótipo de um octaedro molecular.^{4,5}

A Figura II.5 ilustra alguns exemplos de MOFs.

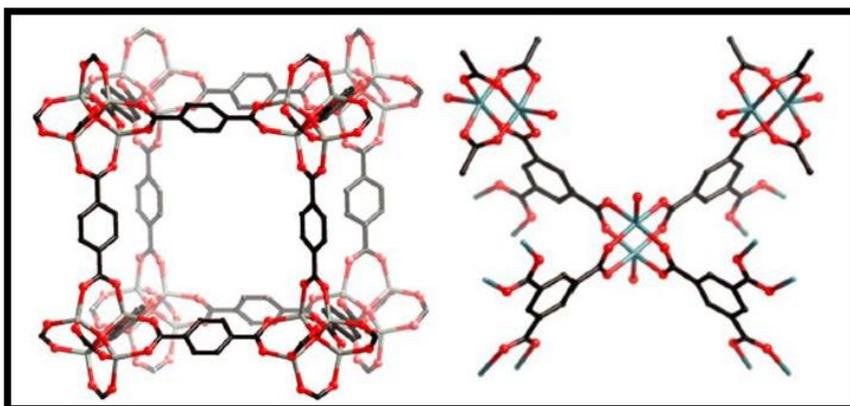


Figura II. 5. Detalhes das estruturas cristalinas da MOF-5 (esquerda) e da HKUST-1 (direita). Cinza claro: Zn; turquesa: Cu; cinza escuro: C e vermelho: O. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização das estruturas.

Além de SBU, há também os blocos de construção supermolecular (*supermolecular building block*, SBB), um tipo de *designer* avançado na construção de MOFs com uma abrangência maior sobre a topologia e um novo nível de escala (vários nanômetros) para a estrutura resultante. Os SBBs geralmente são constituídos de poliedros metalorgânicos (MOPs) com simetria e tamanhos elevados.⁷

O termo MOF (*metal-organic frameworks*) foi empregado pela primeira vez em 1995 por Omar Yaghi⁸, que ficou conhecido como o pai das MOFs, porém não foram mostrados dados sobre porosidade desses materiais. Em 1999, o grupo de Yaghi preparou o composto de coordenação⁹ conhecido como MOF-5: $[Zn_4O(BDC)_3] \cdot (DMF)_8(C_6H_5Cl)$, onde BDC = 1,4-benzenodicarboxilato e DMF = *N,N'*-dimetilformamida.

A Figura II.6 ilustra o crescimento exponencial sobre o estudo das MOFs de 1995 a 2018 no mundo. A pesquisa foi realizada na *Web of Science* com o termo "*metal-organic framework*" em verde escuro, com ênfase "*luminescence*" em verde claro.

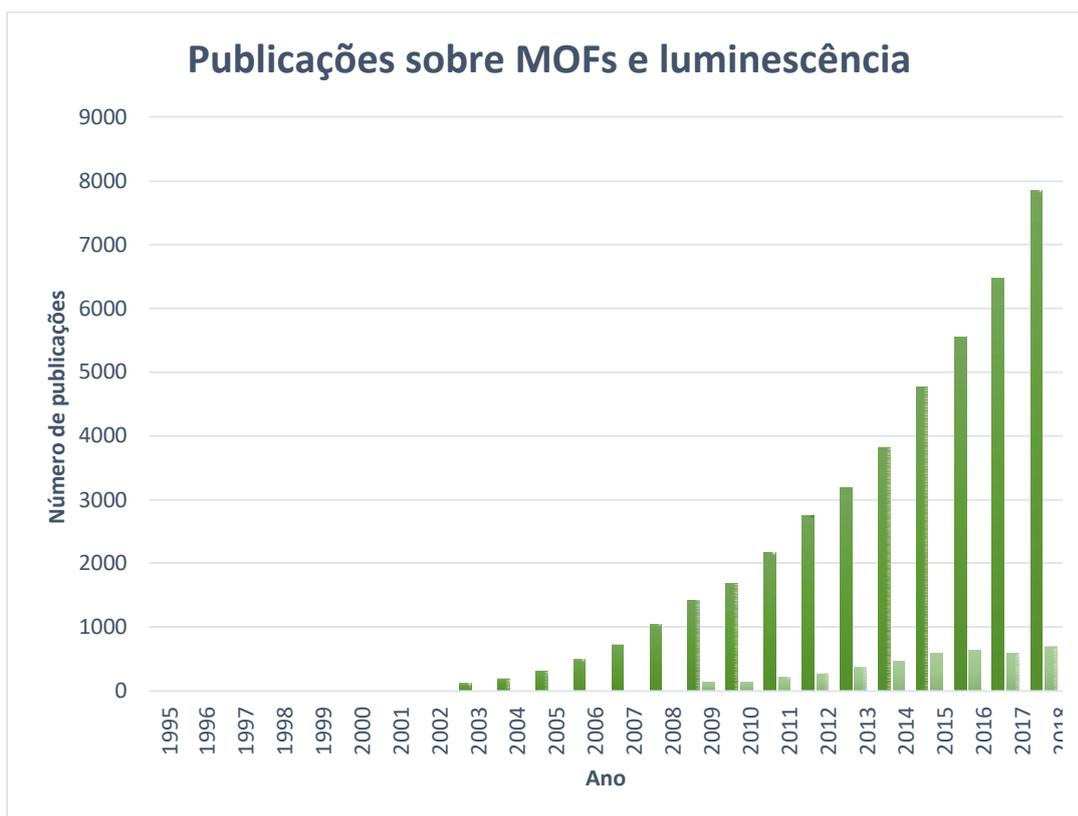


Figura II. 6. Número de publicações científicas no mundo até 2018 contendo os termos “metal-organic frameworks” e “luminescence”, pesquisado na Web of Science.

II.3.1 Classificação das MOFs

As MOFs podem ser classificadas quanto a sua topologia e estabilidade em relação à remoção de moléculas/íons hóspedes que se encontram em seu interior (Figura II.7).^{10,11}

a) MOFs de primeira geração

Possuem apenas um íon metálico central nos vértices da rede metalorgânica. A estrutura dessas MOFs não possui rigidez suficiente para se manter íntegra após a ativação dos poros, ou seja, após a tentativa de remoção das moléculas de solventes presentes no interior dos poros. Assim, ao dessorver estas moléculas, a estrutura possui uma forte tendência a se colapsar.

b) MOFs de segunda geração

Essas MOFs possuem os vértices da estrutura constituídos por *secondary building units*, SBU,¹² ou seja, tem a parte metálica constituída por *clusters* ou

complexos metálicos. Possuem, então, estrutura rígida, além de porosidade permanente, ao se remover moléculas de solvente em suas cavidades.

c) *MOFs de terceira geração*

Essas MOFs apresentam uma certa flexibilidade em sua estrutura como principal característica,¹³ que faz com que a estrutura se deforme reversivelmente quando uma substância é adsorvida ou por efeito de um estímulo externo (luz, temperatura ou campo elétrico). Estes materiais são chamados de *breathing* MOFs ou MOFs dinâmicas.¹⁴

d) *MOFs de quarta geração*

As MOFs de quarta geração são aquelas que podem sofrer funcionalizações sem modificar a topologia do material. Estas alterações pós- sintéticas consistem em introduzir grupos funcionais (moléculas ou íons) na estrutura da MOF já sintetizada visando reconhecimento molecular de sítios específicos.¹⁵ Na Figura II.7 esses grupos funcionais são representados pelo círculo rosa.

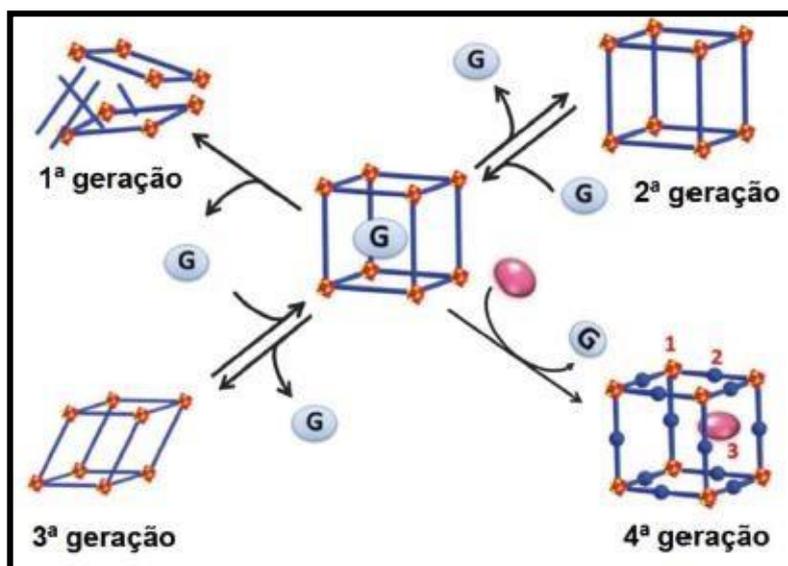


Figura II. 7. Representações estruturais de classificação das MOFs quanto à remoção/inclusão de molécula/ íon hospedeiro (G). Adaptada de Liu et. al.⁷

II.3.2 Nomenclatura das MOFs

Os nomes associados às MOFs, em geral, são acrônimos seguidos de um número sequencial em termos de descoberta. Os acrônimos podem indicar o tipo de material (Ex: MOF = *metal organic framework*; COF = *covalent organic framework*; o tipo de estrutura (Ex: ZMOF = MOF com estrutura similar a uma

zeólita; IRMOF = MOF isorreticular) ou o local em que o material foi preparado MIL-n (MIL = *Matériaux de l'Institut Lavoisier*),¹⁶ HKUST-n (HKUST = *Hong-Kong University of Science and Technology*)¹⁷ ou UiO-n (UiO = *Universitetet i Oslo*).¹⁸ Uma alternativa a esta nomenclatura é o uso da fórmula empírica, expressando o(s) metal(is), o(s) ligante(s) e a estequiometria na célula unitária, podendo aparecer também a(s) molécula(s) hóspede(s). Ex: $[Zn_4(O)(BDC)_3] \cdot 3H_2O$, sendo que o oxigênio e 1,4-benzenodicarboxilato (BDC) são ligantes e três moléculas água são hóspedes na estrutura.¹⁹ Também é adotada uma nomenclatura em relação às dimensões da rede e sua conectividade: 0-D (molécula discreta), 1D (filamentos), 2D (planos) e 3D (rede tridimensional).²⁰

II.3.2 Ligantes orgânicos utilizados na produção de MOFs

Conforme mencionado, a construção das MOFs ocorre por um processo de automontagem, sendo a escolha do espaçador orgânico uma das etapas cruciais, visto que além de ser de fácil obtenção, os ligantes devem possuir afinidade com o metal escolhido e serem direcionais.²⁰ Nesse contexto, destacam-se moléculas aromáticas policarboxiladas (Figura II.8), bipyridinas e moléculas poliazoheterocíclicas (imidazol, triazol, tetrazol, pirimidina, pirazinas etc), sendo o ácido tereftálico um dos mais utilizados.^{21,22}

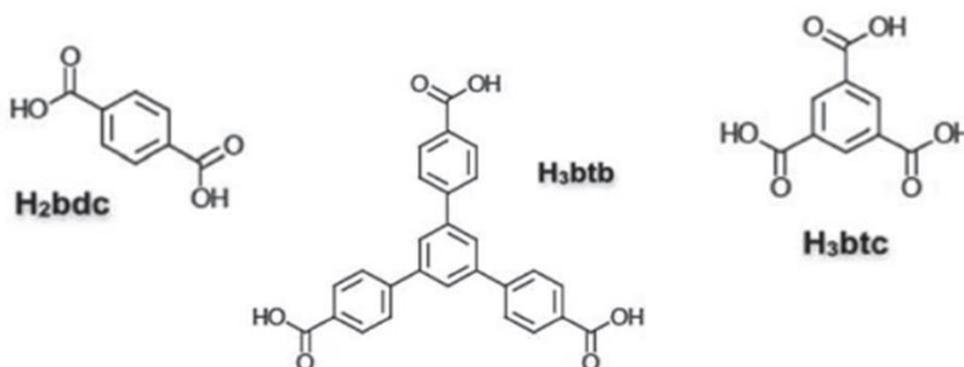


Figura II. 8. Tipos de ligantes orgânicos constituintes das MOFs.¹⁷

De acordo com o tamanho do ligante é possível controlar o tamanho dos poros. Além disso, a geometria do componente orgânico pode influenciar a topologia do composto: ligantes alifáticos flexíveis produzem estruturas mais densas,^{23,24} enquanto que espécies rígidas ou conjugadas podem promover topologias mais abertas e robustas.²⁵⁻²⁷

II.3.3 MOFs e propriedades luminescentes

As características estruturais, a porosidade, as interações com espécies hóspedes e as interações não covalentes desempenham uma importante função para o desenvolvimento de MOFs luminescentes. A esfera de coordenação do centro metálico também executa um papel substancial nas propriedades de luminescência. Uma esfera de coordenação com muitos átomos doadores (número de coordenação até 12) e a ausência de uma geometria rígida fazem com que as MOFs luminescentes sejam baseadas principalmente em íons lantanídeos (Ln). LOFs (*lanthanoid organic frameworks*) são redes metalorgânicas que apresentam o centro metálico constituído por lantanídeos que apresentam propriedades magnéticas e/ou luminescentes provenientes das características do metal. Focando nos atributos da luminescência dos lantanídeos, com exceção do $\text{La}^{3+}(4f^0)$ e $\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$, esses metais são luminescentes com emissões características do ultravioleta ao infravermelho próximo.²⁸

A luminescência dos lantanídeos origina-se de transições $4f-4f$, que por serem proibidas pela regra de Laporte (orbitais de mesma paridade) e serem pouco influenciadas pelo ambiente externo, fornecem linhas finas e bem definidas em seus espectros de emissão.²⁹ A emissão em uma determinada cor para cada metal sugere uma mudança entre os diferentes estados energéticos dos elétrons. O processo de emissão ocorre do estado excitado f de menor energia (primeiro estado excitado) para um estado f energeticamente menor (fundamental), podendo ser acompanhado por processos não-radiativos que devem ser evitados (em geral acoplamentos vibracionais).^{23,30,31}

Como as transições $f-f$ são proibidas por Laporte, as emissões apresentam elevado tempo de vida e pequeno coeficiente de absorvidade molar ($<10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), resultando em emissões características e cores pálidas. Logo, a excitação direta de íons lantanídeos, Ln^{3+} , raramente apresenta forte luminescência ainda que o rendimento quântico seja elevado. Entretanto, observa-se que os compostos de lantanídeos apresentam luminescência com intensidades de transições permitidas.^{28,32} A observação de luminescência nos compostos contendo íons lantanídeos trivalentes, Ln^{3+} , pode ser justificada pelo

efeito antena. Nesse efeito, ocorre a absorção de energia pelos ligantes orgânicos (permitida por spin) que rodeiam o íon lantanídeo, seguida de cruzamento intersistemas do estado 1S para o 1T . A energia é então transferida para os estados excitados dos íons lantanídeos ($^1T \rightarrow \text{Ln}^{3+}$) e, por fim, observa-se a emissão com luminescência característica gerada pelos íons Ln^{3+} . A Figura II.9 ilustra esse fenômeno.

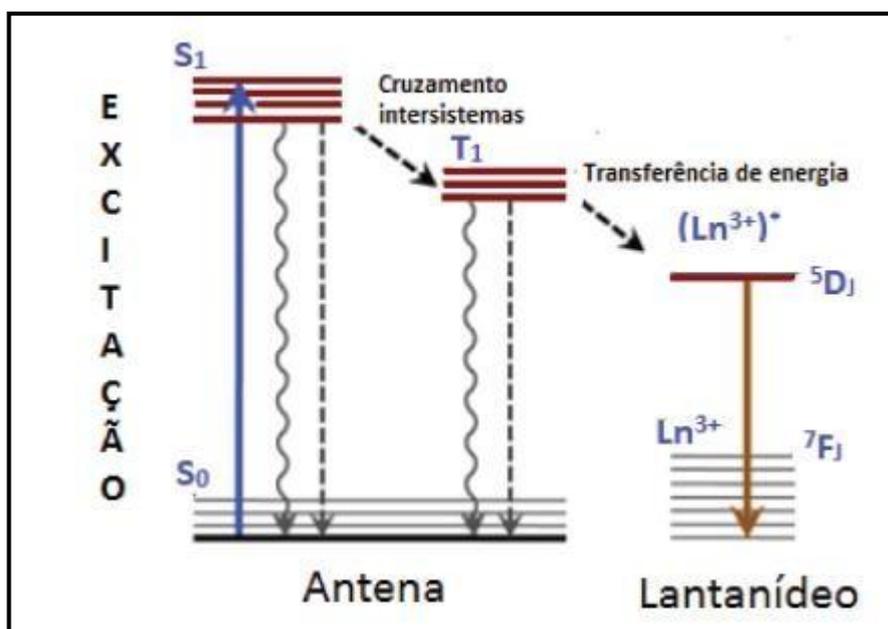


Figura II. 9. Ilustração do efeito antena e as transições 4f-4f dos lantanídeos.

Os ligantes aromáticos são considerados sistemas cromóforos, de elétrons π deslocalizados, aptos a absorver fortemente os fótons de luz e transferi-los para os níveis emissores dos íons lantanídeos.^{33,34} Assim, apesar da cor emitida ser proveniente da liberação de energia dos níveis eletrônicos do metal, a luminescência das LOFs não pode ser estritamente relacionada aos seus componentes individuais e sim da estrutura final da rede de coordenação. Vale ressaltar, que os ligantes desempenham papel fundamental, tanto como unidade construtora quanto como sensibilizadores dos íons lantanídeos, auxiliando na luminescência pelo efeito antena.³⁵ Dentre as muitas LOFs com aplicações luminescentes, constantemente tem-se realizado a busca pelo uso de ligantes semi-rígidos ou mais flexíveis, que podem apresentar resultados promissores.

Em 1999, Yaghi^{36,37} reportou pela primeira vez a síntese de LOFs contendo íons Tb^{3+} e o ligante benzeno-1,4-dicarboxilato (BDC): $[Tb(BDC)(NO_3) \cdot 2DMF]_n$ e $[Tb(H_2O)_4(BDC)_3]_n$. De acordo com os dados obtidos por difração de raios X de monocristal, por ambas as estruturas, os íons Tb^{3+} estão ligados aos átomos de oxigênio provenientes dos grupos carboxilatos do ligante, resultando em uma rede polimérica 3D e conferindo estabilidade térmica até 320 °C para a primeira e 450 °C para a segunda. A remoção de moléculas de solvente, pelo tratamento térmico dos materiais obtidos nos dois casos, produzem estruturas microporosas estáveis de $Tb(BDC)NO_3$ e $Tb_2(BDC)_3$, respectivamente, com canais 1D.

Detalhando o estudo sobre a rede de coordenação da MOF $[Tb_2(H_2O)_4(BDC)_3]_n$, na Figura II.10a, observa-se a estrutura 3D antes da remoção de água, que leva a uma estrutura 1D, mostrada na Figura II.10b.

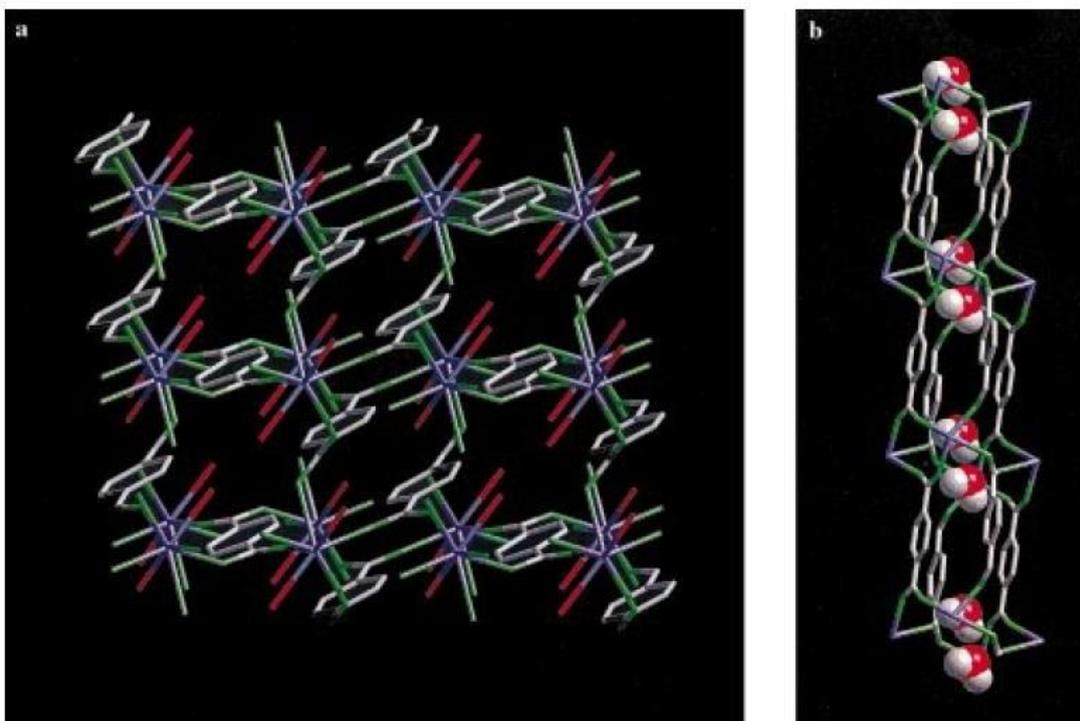


Figura II. 10. (a) estrutura cristalina de $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$ mostrada aproximadamente ao longo do eixo cristalográfico b, onde as moléculas de água coordenadas se encontram apontando para o centro dos canais 1D(Tb, azul; C, cinza; O (carboxilato), verde; e O (água), vermelho). Os átomos de hidrogênio das moléculas de água e do BDC foram omitidos para melhor visualização da estrutura. (b) Uma vista ao longo do eixo cristalográfico a para enfatizar a distribuição das moléculas de água nos canais.

Após a remoção do solvente, fez-se um estudo da microporosidade permanente de $Tb_2(BDC)_3$ medindo sua isoterma de adsorção/dessorção de água. Estimou-se um valor de volume de poro de $0,099\text{ cm}^3/\text{g}$ a partir da análise da estrutura cristalina. Os autores tentaram medir a isoterma de adsorção/dessorção de CO_2 e N_2 , porém as análises não mostraram adsorção das moléculas de gases, uma vez que houve colapso da estrutura da MOF.

Em relação à luminescência do composto $Tb_2(BDC)_3$, os autores concluíram que os centros metálicos estão potencialmente acessíveis podendo ser considerados como sondas fluorescentes, aplicadas como sensores na detecção de pequenas moléculas.

Atualmente, existem alguns trabalhos que empregam LOFs como sensores luminescentes na detecção de água³⁸, de acetona em solução aquosa³⁹ e de compostos nitroaromáticos⁴⁰. Recentemente, Sharma *et. al.*⁴¹ descreveram a síntese da MOF $Tb(BTC)_3(H_2O)_6$ (BTC = ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico) para detecção de ácido dipicolínico, toxina liberada por algumas espécies de bactérias, pelo mecanismo de extinção de fluorescência. Além disso, Liang *et. al.*⁴² tem realizado estudos de aplicação na área forense, produzindo MOFs em superfícies de proteínas, para atuação dessas redes metalorgânicas como reveladores de impressões digitais.

II.4. Propriedades do térbio(III)

O elemento químico térbio, de número atômico 65 e configuração eletrônica $[Xe]4f^96s^2$, apresenta comportamento paramagnético e, quando complexado, seu estado de oxidação mais comum é o Tb^{3+} , emitindo radiação eletromagnética na região do verde. Os espectros de emissão geralmente apresentam bandas referentes às transições 5D_4 para os níveis 7F_J ($J = 0,1,2,3,4,5,6$). A transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ confere aos compostos a cor verde na presença de radiação excitante e é a mais sensível ao ambiente químico, com a intensidade variando de acordo com a simetria do centro metálico. Na Figura II.11 estão apresentadas as transições eletrônicas comuns a esse íon.

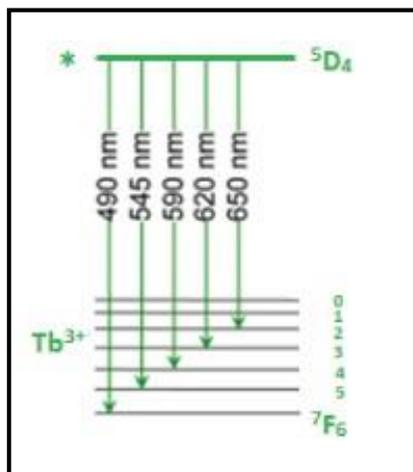


Figura II. 11. Transições eletrônicas características do Tb(III).

II.5 Redes metalorgânicas montadas em superfícies ou Surface-mounted metal-organic frameworks (SURMOFs)

As MOFs quando construídas sobre a superfície de determinado substrato são denominadas redes metalorgânicas montadas em superfícies (*surface-mounted metal-organic frameworks*, SURMOFs).⁴³ As SURMOFs combinam a química de superfície e a química das MOFs, possuindo vantagens únicas que não podem ser acessadas através de outros métodos, como controle preciso da espessura, rugosidade e homogeneidade e orientação para o crescimento. Além de que a forma de filme/membrana permite aplicações diretas, por exemplo, como sensores.⁴⁴

A Figura II.12 ilustra um esquema de formação de uma SURMOF em que se forma inicialmente uma monocamada automontada (*self-assembled monolayer*, SAM) em um substrato, que pode ser a fonte do centro metálico ou de ligante orgânico da rede metalorgânica. Em sequência, a SAM entra em contato com a solução que contém a unidade para dar seguimento à deposição da MOF na superfície. Tal método é conhecido como montagem camada por camada (*layer-by-layer*).

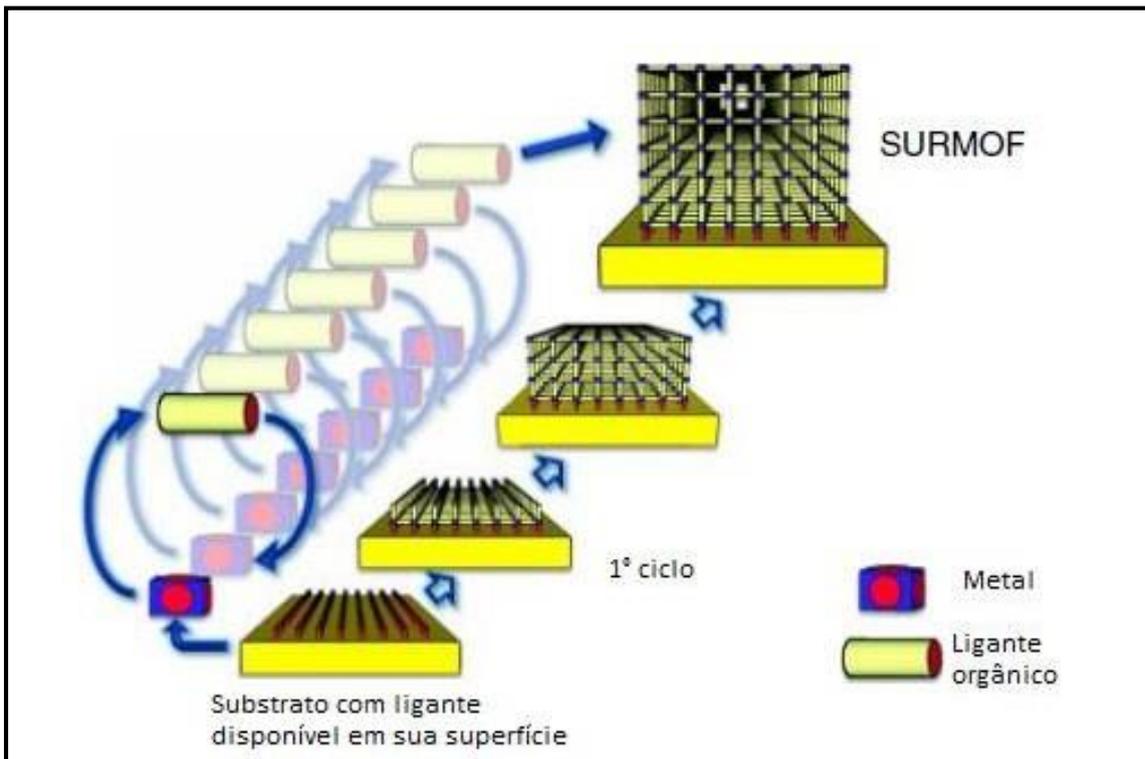


Figura II. 12. Esquema ilustrativo da síntese de uma SURMOF pelo método camada por camada (layer-by-layer) em superfície de ouro, adaptado.³¹

As SURMOFs foram originalmente introduzidas por Fischer e Wöll.^{43,45} A HKUST-1 foi uma das primeiras SURMOFs sintetizadas com sucesso.⁴⁶ Obteve-se inicialmente uma monocamada automontada (self-assembled monolayer, SAM) de ácido 16-mercaptohexadecanoico (MHDA), utilizado como fonte de grupos carboxilatos terminais que estariam disponíveis em uma superfície de ouro. Na etapa inicial, essa superfície, com MHDA e seus grupos carboxilatos externos coordenam os íons cobre(II) trazidos na superfície do substrato pela primeira imersão em uma solução etanólica de acetato de cobre(II). Em sequência, lavou-se a superfície com etanol, a fim de remover as espécies não ligadas. A próxima etapa de síntese foi a aplicação da solução do ligante BTC formando a primeira camada de MOF na superfície da SAM. Mais uma vez, o sistema foi lavado com etanol para remoção de qualquer molécula que não se aderiu ao substrato. Essas etapas foram repetidas muitas vezes para alcançar a espessura da amostra desejada. O crescimento nesta SAM terminada com o ligante carboxilato resulta na formação de SURMOFs com orientação [100] perpendicular à superfície do substrato.

As SURMOFs e os seus derivados representam uma plataforma altamente flexível para o desenvolvimento de dispositivos inteligentes em vários campos como óptica, sensores,⁴⁴ catálise⁴⁷ e em separação molecular. Além disso, revestimentos inteligentes para fins médicos ou biológicos, incluindo dispositivos de administração de medicamentos também podem ser preparados a partir de SURMOFs.

II.6. MOFs e SURMOFs utilizando poli(tereftalato de etileno) (PET) como ligante

Em 2016, Deleu *et. al.*⁴⁸ descreveram a síntese das MOFs MIL-53(Al), MIL-47(V), MIL-88B(Fe) e de SURMOFs MIL-53(Al) UiO-66(Zr) utilizando como fonte de tereftalato o PET proveniente de garrafas pós-consumo. As MOFs MIL-53(Al) e MIL-47(V) foram sintetizadas *via* síntese *one-pot* (método hidrotérmico) em um forno micro-ondas em que a hidrólise do PET ocorreu simultaneamente à reação de formação das MOFs. Para esses procedimentos, os autores obtiveram o PET moído em um moinho (Retsch cryomill) utilizando N₂ líquido. As condições de hidrólise (ácida ou básica) do PET foram estudadas juntamente com a formação das MOFs. Foram realizadas sínteses com NaOH, HNO₃ e HCl. A MOF-88B(Fe) foi sintetizada em duas etapas, sendo que a hidrólise do PET foi realizada previamente, seguida da reação com a solução do sal do metal em metanol. Vale ressaltar que a hidrólise do PET em pó ocorreu com rendimento de 95%, o que garantiu a formação de MOFs (bulk) e não de SURMOFs na superfície do PET moído. A síntese das SURMOFs MIL-53(Al) UiO-66(Zr) ocorreu sobre o PET em forma de placas de dimensão 1,5 x 1,5 cm, previamente hidrolisadas com ácido nítrico 7 mol L⁻¹ sob condições de refluxo por 48 horas a 60 °C.

II.7. Referências Bibliográficas

- (1) Batten Stuart, R.; Champness Neil, R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J.: Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). In *Pure and Applied Chemistry*, 2013; Vol. 85; pp 1715.
- (2) Kinoshita, Y.; Matsubara, I.; Higuchi, T.; Saito, Y. The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper(I) Nitrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1959**, *32*, 1221-1226.
- (3) Coxeter, H. S. M. Review: A. F. Wells, Three-dimensional nets and polyhedra. *Bull. Amer. Math. Soc.* **1978**, *84*, 466-470.
- (4) Hoskins, B. F.; Robson, R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 5962-5964.
- (5) Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Chevreau, H.; Horcajada, P.; Devic, T.; Serre, C.; Garcia, H. Iron(iii) metal–organic frameworks as solid Lewis acids for the isomerization of α -pinene oxide. *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2*, 324-330.
- (6) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Accounts of chemical research* **2001**, *34*, 319-330.
- (7) Zaworotko, M. J. Metal-organic materials: A reversible step forward. *Nature chemistry* **2009**, *1*, 267-268.
- (8) Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 10401-10402.
- (9) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- (10) Frem, R. C. G.; Arroyos, G.; Flor, J. B. d. S.; Alves, R. C.; Lucena, G. N.; Silva, C. M. d.; Coura, M. F. MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): UMA FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS. *Química Nova* **2018**, *41*, 1178-1191.
- (11) Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 6011-6061.

- (12) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- (13) Sanda, S.; Parshamoni, S.; Konar, S. Third-generation breathing metal-organic framework with selective, stepwise, reversible, and hysteretic adsorption properties. *Inorganic chemistry* **2013**, *52*, 12866-12868.
- (14) Serre, C.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Filinchuk, Y.; Leynaud, O.; Barnes, P.; Férey, G. An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal–Organic Framework during CO₂ Adsorption. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2246-2251.
- (15) Wang, Z.; Cohen, S. M. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1315-1329.
- (16) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surble, S.; Margiolaki, I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science* **2005**, *309*, 2040-2042.
- (17) Chui, S. S.; Lo, S. M.; Charmant, J. P.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A chemically functionalizable nanoporous material. *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- (18) Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilsted, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E. A.; Bonino, F.; Lillerud, K. P. Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 6632-6640.
- (19) Corma, A.; Garcia, H.; Llabres i Xamena, F. X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chem Rev* **2010**, *110*, 4606-4655.
- (20) Cook, T. R.; Zheng, Y.-R.; Stang, P. J. Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 734-777.
- (21) Almeida Paz, F. A.; Klinowski, J.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Rocha, J. Ligand design for functional metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 1088-1110.
- (22) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341*.
- (23) Wang, G.-Y.; Yang, L.-L.; Li, Y.; Song, H.; Ruan, W.-J.; Chang, Z.; Bu, X.-H. A luminescent 2D coordination polymer for selective sensing of nitrobenzene. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 12865-12868.
- (24) Forster, P. M.; Burbank, A. R.; Livage, C.; Férey, G.; Cheetham, A. K. The role of temperature in the synthesis of hybrid inorganic–organic materials: the example of cobalt succinates. *Chemical Communications* **2004**, 368-369.

- (25) Tynan, E.; Jensen, P.; Kruger, P. E.; Lees, A. C. Solvent templated synthesis of metal-organic frameworks: structural characterisation and properties of the 3D network isomers $[[\text{Mn}(\text{dcbp})]_{1/2}\text{DMF}]_n$ and $[[\text{Mn}(\text{dcbp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2004**, 776-777.
- (26) J. Kepert, C.; J. Rosseinsky, M. Zeolite-like crystal structure of an empty microporous molecular framework. *Chemical Communications* **1999**, 375-376.
- (27) Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Assembly of metal-organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: new examples and simplifying principles for complex structures. *J Am Chem Soc* **2001**, 123, 8239-8247.
- (28) Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chemical Reviews* **2009**, 109, 4283-4374.
- (29) Lever, A. B. P.: *Inorganic Electronic Spectroscopy*; Elsevier Publishing Company: London, UK., 1968.
- (30) Xu, B.; Cheng, Y.; Hu, H.-M.; Bai, C.; Wang, X.; Yang, M.-L.; Xue, G. Syntheses, crystal structures and luminescence properties of lanthanide-based coordination polymers constructed from a functionalized terpyridyl carboxylate ligand. *CrystEngComm* **2016**, 18, 4613-4626.
- (31) Yang, W.; Bai, Z.-Q.; Shi, W.-Q.; Yuan, L.-Y.; Tian, T.; Chai, Z.-F.; Wang, H.; Sun, Z.-M. MOF-76: from a luminescent probe to highly efficient UVI sorption material. *Chemical Communications* **2013**, 49, 10415-10417.
- (32) SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W.: *Química Inorgânica*; 4^o ed.: Porto Alegre, 2008.
- (33) Xu, H.; Cao, C. S.; Kang, X. M.; Zhao, B. Lanthanide-based metal-organic frameworks as luminescent probes. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2016**, 45, 18003-18017.
- (34) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews* **2005**, 34, 1048-1077.
- (35) Rocha, J.; Carlos, L. D.; Paz, F. A. A.; Ananias, D. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, 926-940.
- (36) Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. A Microporous Lanthanide-Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 2590-2594.
- (37) Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having

Accessible Metal Sites. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 1651-1657.

(38) Wehner, T.; Seuffert, M. T.; Sorg, J. R.; Schneider, M.; Mandel, K.; SEXTL, G.; Müller-Buschbaum, K. Composite materials combining multiple luminescent MOFs and superparamagnetic microparticles for ratiometric water detection. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 10133-10142.

(39) Yang, W.; Feng, J.; Zhang, H. Facile and rapid fabrication of nanostructured lanthanide coordination polymers as selective luminescent probes in aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 6819-6823.

(40) Wang, J.; Sun, W.; Chang, S.; Liu, H.; Zhang, G.; Wang, Y.; Liu, Z. A terbium metal-organic framework with stable luminescent emission in a wide pH range that acts as a quantitative detection material for nitroaromatics. *RSC Advances* **2015**, *5*, 48574-48579.

(41) Sharma, N.; Bhardwaj, S.; Mehta, J.; Kim, K.-H.; Deep, A.: *Highly Sensitive Detection of Dipicolinic Acid with a Water-Dispersible Terbium-Metal Organic Framework*, 2016; Vol. 86.

(42) Liang, K.; Carbonell, C.; Styles Mark, J.; Ricco, R.; Cui, J.; Richardson Joseph, J.; Maspoch, D.; Caruso, F.; Falcaro, P. Biomimetic Replication of Microscopic Metal-Organic Framework Patterns Using Printed Protein Patterns. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 7293-7298.

(43) Shekhah, O.; Wang, H.; Strunskus, T.; Cyganik, P.; Zacher, D.; Fischer, R.; Wöll, C. Layer-by-Layer Growth of Oriented Metal Organic Polymers on a Functionalized Organic Surface. *Langmuir* **2007**, *23*, 7440-7442.

(44) Liu, B.; Fischer, R. A. Liquid-phase epitaxy of metal organic framework thin films. *Sci. China-Chem.* **2011**, *54*, 1851-1866.

(45) Shekhah, O.; Wang, H.; Kowarik, S.; Schreiber, F.; Paulus, M.; Tolan, M.; Sternemann, C.; Evers, F.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Wöll, C. Step-by-Step Route for the Synthesis of Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 15118-15119.

(46) Heinke, L.; Gliemann, H.; Tremouilhac, P.; Wöll, C.: SURMOFs: Liquid-Phase Epitaxy of Metal-Organic Frameworks on Surfaces. In *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks*, 2016.

(47) Liu, B.; Ma, M.; Zacher, D.; Betard, A.; Yuseenko, K.; Metzler-Nolte, N.; Woll, C.; Fischer, R. A. Chemistry of SURMOFs: layer-selective installation of functional groups and post-synthetic covalent modification probed by fluorescence microscopy. *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 1734-1737.

(48) Deleu, W. P. R.; Stassen, I.; Jonckheere, D.; Ameloot, R.; De Vos, D. E. Waste PET (bottles) as a resource or substrate for MOF synthesis. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 9519-9525.

Capítulo III

Materiais e Métodos.

Neste capítulo serão descritos os reagentes usados durante os experimentos e os métodos e aparelhagens utilizados na caracterização dos compostos e materiais preparados.

III. 1- Reagentes e metodologias

III.1.1- Reagentes usados sem pré-tratamento.

- Acetona PA CRQ
- Ácido Acético Glacial PA CRQ
- Ácido Tereftálico 98% Sigma Aldrich
- Hidróxido de sódio 99% Neon Comercial
- Nitrato de térbio(III) hexahidratado 99,9% Strem Chemicals INC
- Ácido Nítrico 70% PA ACS

III.1.2- Reagentes e materiais usados com pré-tratamento.

- Peneira Molecular

Adicionaram-se cerca de 300 g de peneira molecular (Molecular Sieve diâmetro do poro igual a 10 Å – Mais Química) em um funil de Büchner e lavou-se com água destilada abundante com auxílio de um Kitasato. Após lavagem, fez-se a secagem prévia em estufa a 120°C durante 5 horas posteriormente a peneira molecular armazenada em dessecador evacuado.

- Metanol 99,5% CRQ

Adicionaram-se cerca de 200 g da peneira molecular previamente seca conforme procedimento anteriormente descrito a 400 mL de metanol e deixou-se em repouso por 24 horas para que fosse eliminada a água residual presente no solvente comercial.

- KBr FT-IR > 99% Sigma Aldrich

O sal foi termicamente tratado em uma mufla a 250 °C por 3 horas para eliminação de água residual. Em seguida, foi armazenado em dessecador evacuado.

III .2. Técnicas de caracterização

III .2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras policristalinas foram obtidos em pastilhas de KBr utilizando-se o espectrofotômetro Perkin-Elmer FTIR spectrum GX do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As medidas foram realizadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Os espectros de absorção no infravermelho para as amostras oriundas das placas de PET obtidas a partir do corte de garrafas plásticas residuais foram coletados no modo de reflectância total atenuada - *Attenuated Total Reflectance* (ATR) em cristal de diamante. Para isso, acoplou-se o acessório da *Pike Technologies* ao espectrofotômetro Perkin-Elmer FTIR spectrum GX do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As medidas foram realizadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

III .2.2. Difração de raios X por policristais

As medidas de difração de raios X por policristais foram realizadas utilizando-se o difratômetro SHIMADZU XRD-7000 do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Realizou-se a varredura (2θ) de 5° a 80°, com tempo de amostragem de 1,2 s, velocidade do goniômetro (2θ) de 1° min^{-1} a temperatura ambiente em um tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

III .2.3. Análise térmica (curvas TG e DTA)

As medidas de variação de massa em função da temperatura (TG) foram realizadas utilizando-se uma termobalança Shimadzu TGA-60H, do Grupo de Tecnologias Ambientais (GTA), do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As amostras foram depositadas em um cadinho de alumina e aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C, sob uma taxa de

aquecimento de 10 °C min⁻¹, utilizando-se um fluxo de 50 mL min⁻¹ de ar sintético.

III .2.4. Análise elementar (CHN)

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas no aparelho de análise térmica diferencial e elementar CHN 2400 Perkin-Elmer do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

III .2.5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio com canhão de emissão por efeito de campo, marca FEI, modelo Quanta 200-FEG, do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais. Foi usado o detector de elétrons secundários e as imagens foram obtidas com uma tensão de 5,0 kV e distância de trabalho de 10,2 mm. As amostras foram previamente metalizadas com ouro/paládio para permitir a detecção/obtenção de imagens com boa qualidade, uma vez que a metalização impede o acúmulo de cargas elétricas sobre os materiais a serem analisados, o que poderia levar à degradação das amostras durante a análise.

III .2.6. Imagens de microscopia de força atômica (MFA)

As imagens de microscopia de força atômica MFA para as amostras oriundas das placas de PET obtidas pelo corte de garrafas plásticas residuais foram obtidas em um microscópio MFP-3D-SA ASYLUM RESEARCH do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais. As amostras foram fixadas em lamínulas para microscopia óptica utilizando-se uma fita dupla face.

III .2.7. Medidas de luminescência

Os espectros de fluorescência foram coletados usando-se uma lâmpada UV com comprimentos de onda centrados em 254 nm e 366 nm. As medições ópticas foram realizadas utilizando um espectrômetro óptico UV-VIS-NIR (intervalo de comprimentos de onda: 300-1000 nm) equipado com uma fibra

óptica (série C10083CA, Hamamatsu) do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. O cabo de fibra óptica, conectado à fenda de entrada do espectrômetro tinha sua outra extremidade voltada diretamente para o ponto de iluminação da amostra.

III .2.8. Medidas de adsorção/dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e a distribuição de poros dos materiais estudados foram obtidos no equipamento Autosorb iQ2 Quantachrom 2.0, situado no LQANM & Mössbauer do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As medidas foram realizadas utilizando nitrogênio gasoso com 40 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras (~100 mg) foram degaseificadas a 100 °C para os materiais não calcinados e 200 °C para os materiais calcinados durante 6 horas antes da análise. Os valores de área específica foram calculados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) na faixa de 0,05 a 1,00 de pressão relativa. A distribuição de poros foi analisada por meio da isoterma de dessorção pelo método BJH, em pressão relativa maior que 0,35.

Capítulo IV

Poli(tereftalato de etileno) - PET- Suas Características e Estudo da Hidrólise

Neste capítulo serão descritas a obtenção e caracterização do poli(tereftalato de etileno) (PET) em diferentes estados de agregação (placas e moídos em diferentes tamanhos de partícula). Além disso, será apresentado o estudo da hidrólise desse polímero, que funcionará como fonte de ligante tereftalato para produção dos materiais descritos no capítulo V. Por fim, será apresentada a caracterização do PET em placas e moído após reação de hidrólise.

IV.1. Introdução

O poli(tereftalato de etileno) ou poly(ethylene terephthalate) (PET) é um polímero termoplástico com resistências química e mecânica, estabilidade térmica e funciona como uma barreira física impedindo a permeação de gases. Essas características conferem a esse material uma extensa variedade de aplicações, como por exemplo, na confecção de fibras têxteis, embalagens processadas por injeção-sopro e aplicações em engenharia.¹

Há cerca de 20 anos, as embalagens de PET foram introduzidas no Brasil e o êxito alcançado na utilização desse polímero, além de trazer vantagens para os produtores e consumidores, trouxe também a necessidade de desenvolvimento tecnológico visando a sua reciclagem.² Em 2015, foram consumidos cerca de 520 mil toneladas de PET, sendo que cerca de 51% do polímero pós-consumo foram reciclados.³

As potenciais aplicações do PET, juntamente com o desafio de se aumentar sua reutilização, reduzindo conseqüentemente o impacto ambiental causado pelos resíduos desse material, tornam sua reciclagem um alvo em constante busca pelos pesquisadores na área de Química. O PET é 100% reciclável e sua reciclagem química pode ser realizada por despolimerização por solvólise ou por métodos térmicos / catalíticos. Este processo possibilita a obtenção de produtos com boa pureza e rendimentos elevados.^{1,2}

A despolimerização do PET pode ocorrer por alcoólise⁴, glicólise⁵, hidrólise⁶ dentre outros métodos. A hidrólise despolimeriza o PET em ácido tereftálico sob condições ácidas ou tereftalato quando promovida em meio básico. Essa decomposição, em particular, além de colaborar com o propósito

ambiental, também contribui economicamente, pois os produtos obtidos por meio dessa reação podem ser utilizados como materiais de partida em outras reações.⁷ A Figura IV.1 apresenta o esquema de hidrólise em meio ácido, usando-se ácido nítrico e em meio básico, utilizando hidróxido de sódio.

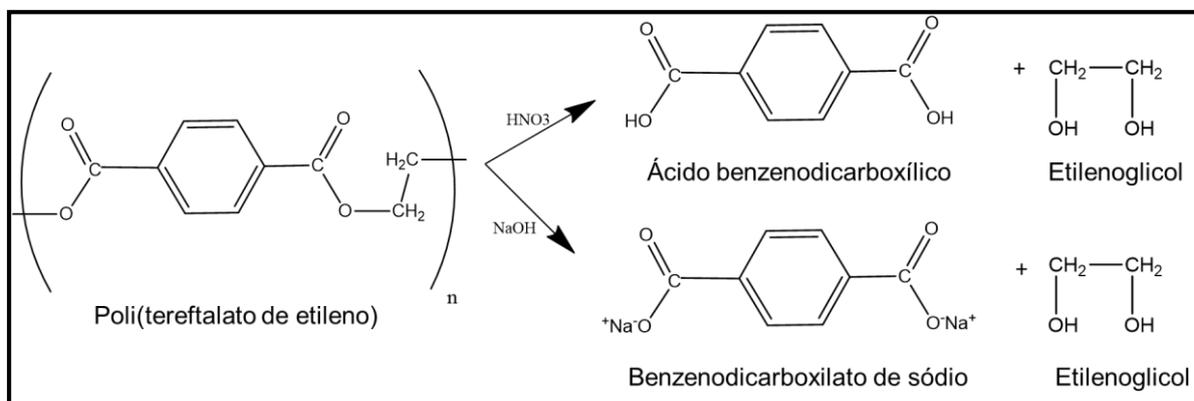


Figura IV. 1. Reação de hidrólise do PET em meio ácido (HNO₃) e básico (NaOH).

Na hidrólise em meio ácido, assim como em meio neutro, o início da reação ocorre pela desestabilização da carbonila do grupo éster por meio do íon hidrônio (H₃O⁺). Em meio alcalino, a ausência de íons hidrônio para desestabilizar a carbonila é compensada pela presença de um reagente mais nucleofílico, normalmente o íon hidróxido (OH⁻), ao invés da água. O cátion proveniente da base forte usada na hidrólise alcalina do PET é utilizado para contrabalancear a carga dos grupos carboxilato formado durante a reação.^{6,8}

O ácido tereftálico ou ácido benzenodicarboxílico é amplamente utilizado na sua forma desprotonada (BDC²⁻, tereftalato) como ligante espaçador na preparação de MOFs, conforme descrito no Capítulo II (seção II.3.3).⁹⁻¹¹ Este ligante apresenta dois grupos carboxílicos que podem formar pontes curtas entre os centros metálicos levando à extensão de redes com diferentes dimensionalidades.¹²

Dessa forma, é possível reciclar quimicamente o PET, desenvolvendo processos que envolvem sua recuperação e transformação em materiais de valor agregado, como as MOFs. Nesse contexto, as indústrias brasileiras podem se tornar autossustentáveis, investindo em tecnologias que convertam resíduos em energia ou materiais aplicados à economia de energia e remediação ambiental.

Um dos objetivos deste trabalho é o estudo da hidrólise da superfície do PET, para encontrar a condição ideal da reação para fornecimento de grupos tereftalato na construção de MOFs.

IV.2. Parte experimental

IV.2.1. Obtenção das placas de PET e estudo da hidrólise da superfície

Garrafas de refrigerante foram utilizadas como fonte de PET pós-consumo sendo que os rótulos e as tampas foram removidos e descartados. A parte central da garrafa foi lavada com água e detergente neutro e submetida à secagem por 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, as garrafas foram cortadas em pequenas placas de aproximadamente 3 x 4 cm.

O estudo da hidrólise na superfície do PET em placas foi realizado considerando-se a possibilidade de as hidrólises ácida e básica ocorrerem segundo o esquema mostrado na Figura IV.2. Foram utilizadas soluções em duas concentrações distintas de hidróxido de sódio e ácido nítrico (5 e 10 mol L⁻¹).

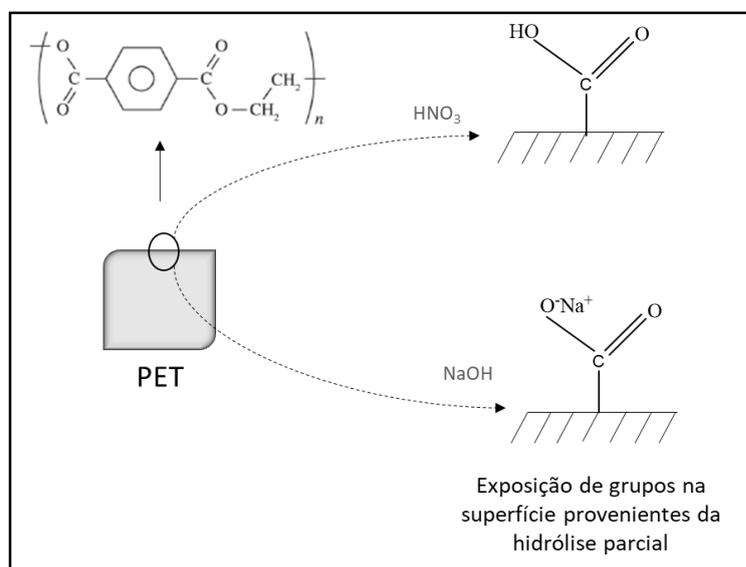


Figura IV. 2. Esquema de hidrólise superficial do poli(tereftalato de etileno).

A hidrólise das placas obtidas foi realizada em um tubo de vidro acoplado a um condensador. Adicionaram-se 30 mL de cada solução aos tubos, que foram imersos num banho de óleo de silicone mantendo-se a temperatura a 60 °C durante todo o processo de hidrólise. Os sistemas foram mantidos sob constante

agitação. Ao se atingir a temperatura desejada, adicionaram-se cinco placas de PET em cada uma das quatro soluções hidrolisantes. As placas de PET foram retiradas das soluções em tempos diferentes para avaliação da eficiência da reação de hidrólise. Dessa maneira, foram obtidas as placas superficialmente hidrolisadas em meio alcalino e ácido nos tempos de 1, 2, 3, 4 e 5 horas de hidrólise. Ao fim da reação, as placas foram lavadas com água destilada em abundância para remoção de toda a solução hidrolisante e secas a temperatura ambiente.

A caracterização das placas de PET hidrolisadas foi realizada utilizando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho e a partir da análise dos espectros foi possível determinar a melhor condição de hidrólise do PET para o desenvolvimento dos estudos pretendidos neste trabalho. Para isso, determinou-se, para cada amostra, a razão das intensidades relativas das bandas de estiramento das ligações C–H e C=O, referentes ao grupo etileno e carboxilato, respectivamente. Os espectros coletados para todas as amostras estudadas são apresentados nas Figuras A.1 a A.12 no Anexo A.

IV.2.2. Moagem do PET e estudo da hidrólise da superfície do PET moído

IV.2.2.1 Moagem do PET

A moagem do PET foi realizada segundo o procedimento desenvolvido pelo grupo da professora Virgínia S.T. Ciminelli do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais.¹³ Durante o processo de moagem utilizaram-se placas de PET preparadas conforme descrito na seção IV.2.1, sendo que neste caso as placas foram cortadas na dimensão de 10 x 10 mm. Depositaram-se cerca de 5 g das placas de PET cortadas em um moinho de panela juntamente com aproximadamente 50 mL de água. A moagem foi realizada em quatro ciclos de agitação com 1 minuto cada. Após essa etapa, o PET moído juntamente com a água foi retirado da panela do moinho e ambos foram transferidos para um béquer. Com o auxílio de um sistema de filtração a vácuo, a amostra moída foi lavada com água destilada até apresentar uma coloração clara. A torta de PET gerada foi seca a 60 °C por 3 horas. Esse procedimento caracteriza a primeira moagem dos fragmentos de PET.

No segundo procedimento de moagem, todo o PET previamente moído utilizando o moinho de panela foi adicionado a um moinho de facas portátil, modelo A11 *basic*, marca IKA® a fim de diminuir ainda mais a granulometria das partículas de PET. A moagem foi realizada a seco em cinco ciclos de 1 minuto cada. Em seguida, removeu-se a amostra do moinho e armazenou-se para caracterização.

IV.2.2.2. Hidrólise do PET moído

A hidrólise do PET após ter sido submetido aos dois processos de moagem foi realizada baseando-se no estudo realizado previamente com o PET em placas. Fizeram-se alguns ajustes na reação, levando-se em conta que a área superficial do PET moído é maior que a área do PET em placa, o que acarreta um aumento na velocidade da reação de hidrólise do PET moído. O objetivo desse procedimento era disponibilizar grupos tereftalatos presentes na superfície do polímero e não sua completa degradação em solução.

Em um béquer contendo 50 mL de uma solução de NaOH 10 mol L⁻¹ adicionaram-se 700 mg de PET moído e manteve-se o sistema sob agitação durante 20 minutos. Decorrido este tempo, o material foi filtrado, lavado com água destilada para remoção do excesso da solução hidrolisante e seco a vácuo por 3 horas (massa obtida: 512 mg).

IV.3. Resultados e Discussão

IV.3.1. Estudo da hidrólise do PET

A condição de hidrólise ideal para a superfície do PET ocorreu, de acordo com a análise dos espectros no IV, utilizando a solução de NaOH 10 mol L⁻¹ durante 5 horas, ou seja, para a amostra **HB10M5h** (O código de cada amostra indica se a hidrólise foi ácida, com HNO₃, HA, ou básica, com NaOH, HB, seguida da concentração da solução (5 ou 10 mol L⁻¹) e do tempo de retirada do ambiente reacional (1 h a 5 h)). O espectro obtido na região do infravermelho para esta amostra está representado na Figura IV.3, juntamente com o espectro do PET não hidrolisado para efeito de comparação.

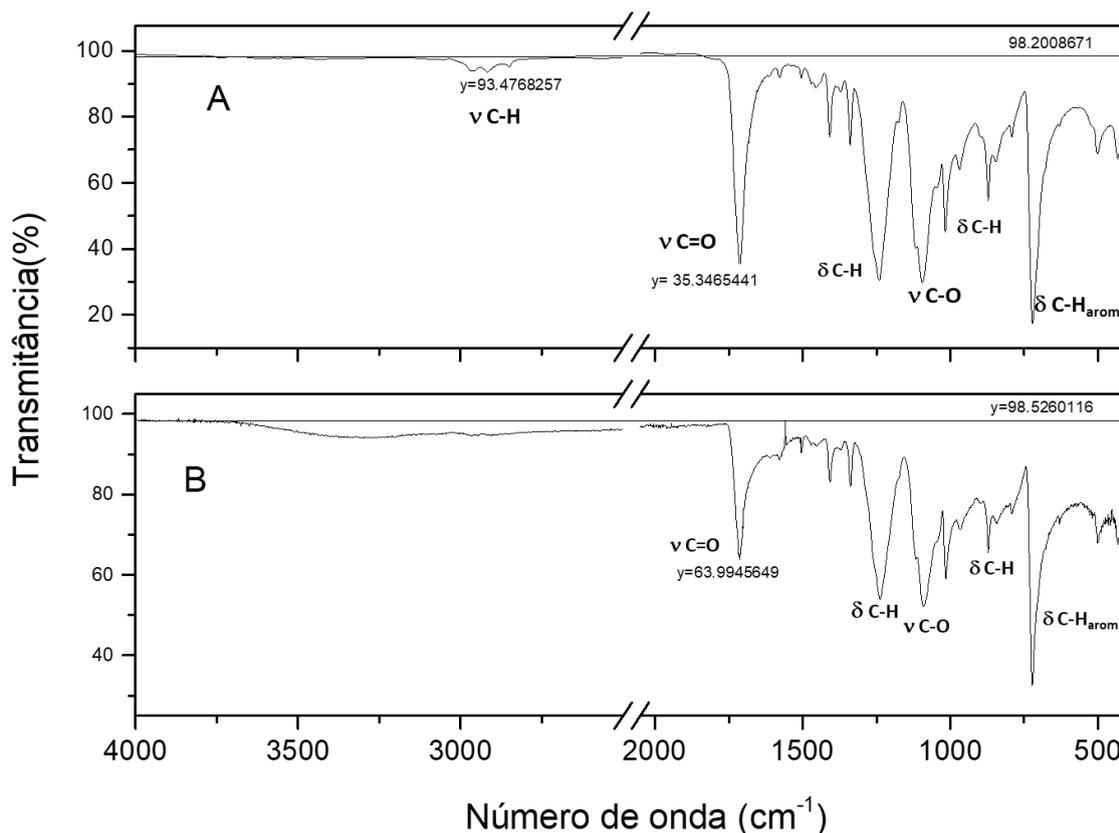


Figura IV. 3. Espectros na região do infravermelho para o PET (A) não hidrolisado e (B) para a amostra **HB10M5h** obtidos no modo ATR.

No espectro de absorção na região do infravermelho para o PET não hidrolisado observa-se a presença das bandas centradas em 2963 cm^{-1} , 2915 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C–H da cadeia carbônica alifática do grupo etileno. A intensidade da banda em 2915 cm^{-1} foi utilizada para o cálculo da razão com a intensidade da banda da carbonila, que é observada no espectro na forma de uma banda fina e bastante intensa centrada em 1713 cm^{-1} sendo atribuída ao grupo carboxilato da porção tereftalato do polímero. Para a amostra **HB10M5h**, observa-se o desaparecimento da banda referente ao $\nu\text{C-H}$, indicando que houve a hidrólise na superfície do polímero conforme esperado, levando à exposição dos grupos carboxilatos nas superfícies das placas de PET. A análise dos espectros ainda sugere que durante a hidrólise, ocorre o desfavorecimento dos grupos etilenoglicol em comparação aos grupos tereftalato, levando à maior proporção de grupos carboxílicos expostos na superfície no caso da hidrólise alcalina. Este comportamento é amplamente desejável, pois a funcionalização da superfície

das placas de PET com esses agrupamentos permitirá a construção de redes metalorgânicas ou *metal-organic frameworks* (MOFs) na superfície dessas placas, o que é um dos objetivos deste trabalho.

A partir da análise dos espectros no IV mostrados na Figura IV.3, a transmitância referente ao estiramento da ligação C–H é de 93,5% (4,7% da radiação é absorvida, considerando a linha base igual a 98,2%) para a amostra de PET não hidrolisada, enquanto que o percentual absorvido no estiramento atribuído à ligação C=O é de 62,9%. Já para a amostra **HB10M5h**, não se observa banda referente ao ν C–H centrados 2963 cm^{-1} , 2915 cm^{-1} ou 2850 cm^{-1} enquanto que o percentual absorvido no estiramento atribuído à ligação C=O é de 29,5%. A Tabela IV.1 indica os percentuais de absorção no estiramento das ligações C–H e C=O bem como as razões ($\%_{\text{absC-H}}/\%_{\text{absC=O}}$) para amostra de PET não hidrolisada e para a amostra **HB10M5h**, que foram respectivamente 0,08 e 0.

Tabela IV. 1. Percentuais de absorção no estiramento das ligações C–H e C=O bem como as razões ($\%_{\text{absC-H}}/\%_{\text{absC=O}}$) para amostra de PET não hidrolisada e para a amostra HB10M5h.

PET sem hidrólise			HB10M5H		
Linha base- 110,78	ν X–H	ν X=O	Linha base- 98,53	ν X–H	ν X=O
Coordenada	105,48	12,83	Coordenada	0	63,99
Intensidade	5,30	97,95	Intensidade	-	34,53
Intensidade Relativa	5%		88%	Intensidade Relativa	0% 35%

IV.3.2 Caracterização da amostra HB10M5h (PET_{PLH})

A fim de facilitar a referência às amostras ao longo do texto, a amostra HB10M5H passará a ser chamada de **PET_{PLH}**, uma vez que o PET em placas utilizado na produção dos materiais foi sempre hidrolisado na condição ideal encontrada: solução de NaOH 10 mol L^{-1} , durante 5 horas. Os índices _{PL} e _H referem-se ao PET na forma de placas e hidrolisado, respectivamente.

A amostra **PET_{PLH}** foi caracterizada usando-se difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Os

resultados das caracterizações serão apresentados juntamente com os resultados do PET em placa não hidrolisado (**PET_{PL}**) para fins de comparação. Os padrões de difração de **PET_{PL}** e de **PET_{PLH}** são mostrados na Figura IV.4.

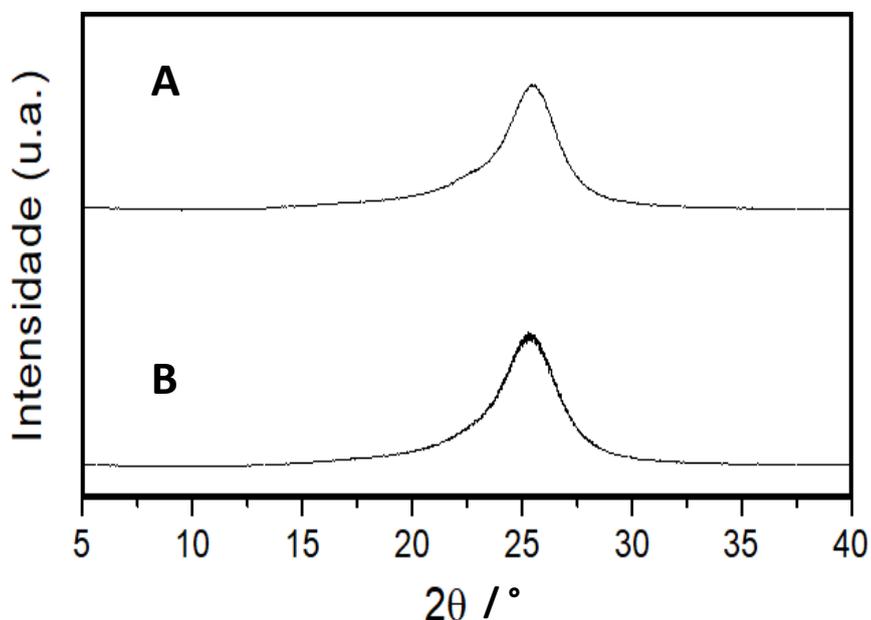


Figura IV. 4. Padrões de difração experimentais de (A) **PET_{PL}** e (B) **PET_{PLH}**. Os padrões foram obtidos utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente.

Observa-se que ambas as amostras apresentaram um pico alargado em 2θ igual a 25° , que é característico do polímero.¹⁴ O perfil de um único pico intenso provavelmente se deve a uma orientação preferencial da parte cristalina da placa de PET levando ao favorecimento da difração por um conjunto de planos cristalinos.¹⁵

A fim de se avaliar a ocorrência de modificações na morfologia das placas de PET, obtiveram-se imagens destes materiais por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que estão apresentadas na Figura IV.5.

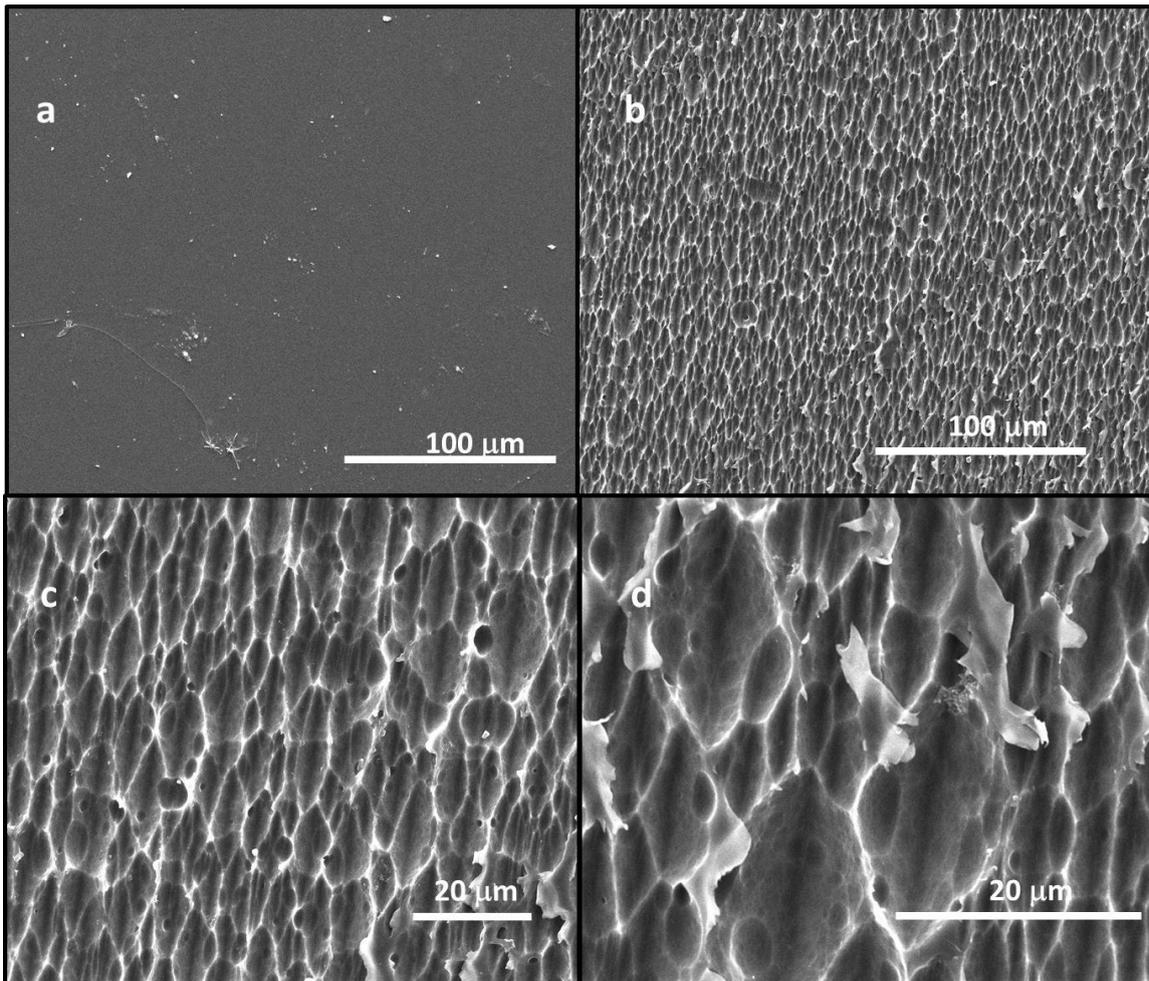


Figura IV. 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de **PET_{PL}** com aumento de (a) 1.000 vezes; **PET_{PLH}** com aumento de (b) 1.000, (c) 3.000 e (d) 6.000 vezes.

A partir da análise das imagens, pode-se perceber uma mudança acentuada na morfologia da superfície da amostra **PET_{PLH}** (Figura IV.5b) em comparação à superfície de **PET_{PL}** (Figura IV.5a). O **PET_{PLH}** contém sulcos em sua superfície, melhor visualizados nas Figuras IV.5c e IV.5d que são associadas à atuação do hidróxido de sódio concentrado durante a reação de hidrólise do PET levando à escamação da superfície, deixando os grupos carboxilatos na superfície disponíveis para construção de PET-SURMOFs (Capítulo V) conforme foi inferido pelas análises dos espectros no infravermelho destes materiais.

Utilizando a microscopia de força atômica (MFA) (Figura IV.6), pode-se observar mais detalhadamente as modificações na superfície dos materiais.

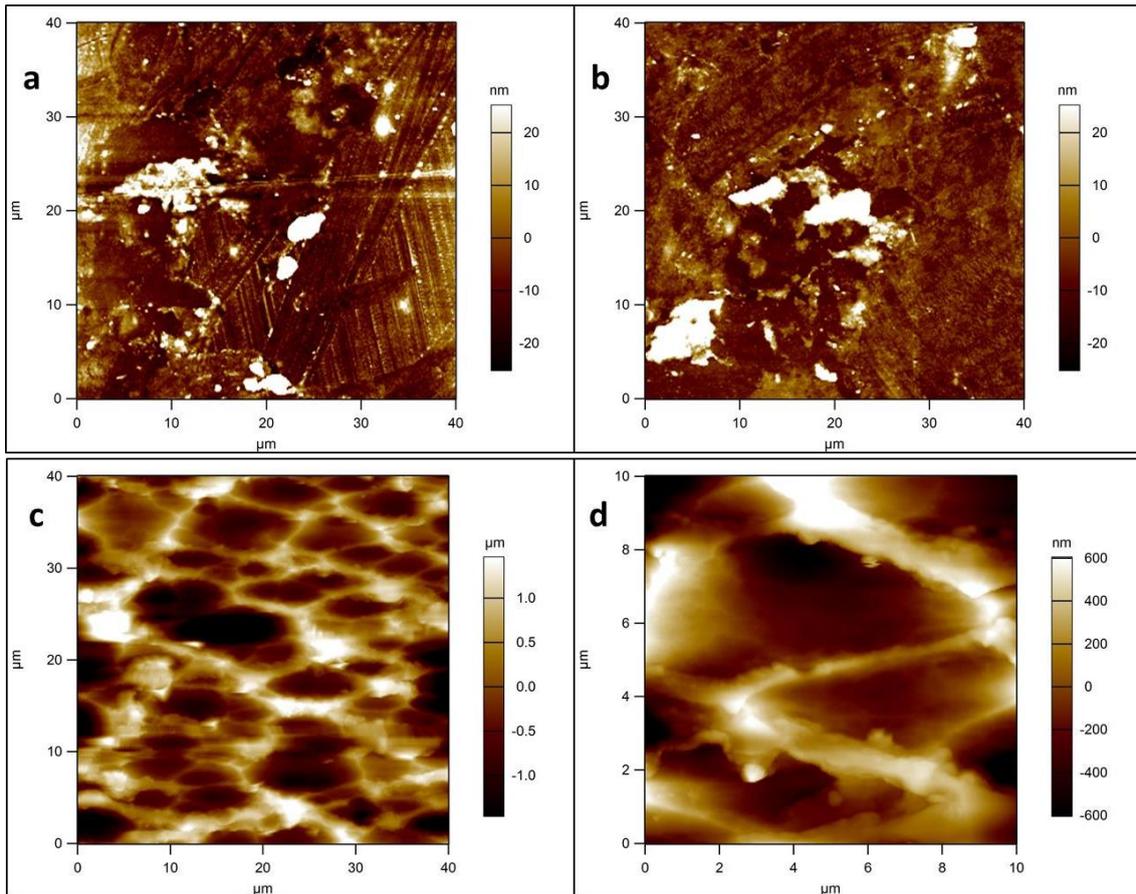


Figura IV. 6. Imagens de microscopia de força atômica de **PET_{PL}** com área de varredura de (a-b) 1600 μm^2 ; **PET_{PLH}** com área de varredura de (c) 1600 μm^2 e (d) 100 μm^2 .

As imagens comprovam o que foi observado nas imagens de MEV, uma vez que os sulcos formados na superfície podem ser observados a partir do contraste das cores nas imagens, em que as regiões mais escuras se referem aos vales na superfície das amostras e os picos são representados pelas cores mais claras nas imagens. Nas Figuras IV.6c e IV.6d observam-se, em maior detalhe, os sulcos formados na superfície da amostra **PET_{PLH}** formados durante hidrólise da superfície das placas do polímero.

IV.3.3 Caracterização dos produtos obtidos da primeira e segunda moagem do PET

As amostras de PET moído foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (Figura IV.7) e, a partir das imagens obtidas e utilizando-se o programa ImageJ[®], foram obtidas as distribuições de tamanho de partículas (Figura IV.8), para ambas as amostras. O tamanho médio das partículas de PET

moído foi utilizado para rotular as amostras, sendo o **PET₅₀₋₂₅₀** obtido no procedimento da primeira moagem utilizando o moinho de panela, com tamanho das partículas entre 50 e 250 μm e o **PET₂₀** obtido na segunda moagem, utilizando-se o moinho de facas, com tamanho médio de suas partículas de 20 μm . O intuito dessa análise foi confirmar a diminuição na granulometria do PET ao final do segundo processo de moagem.

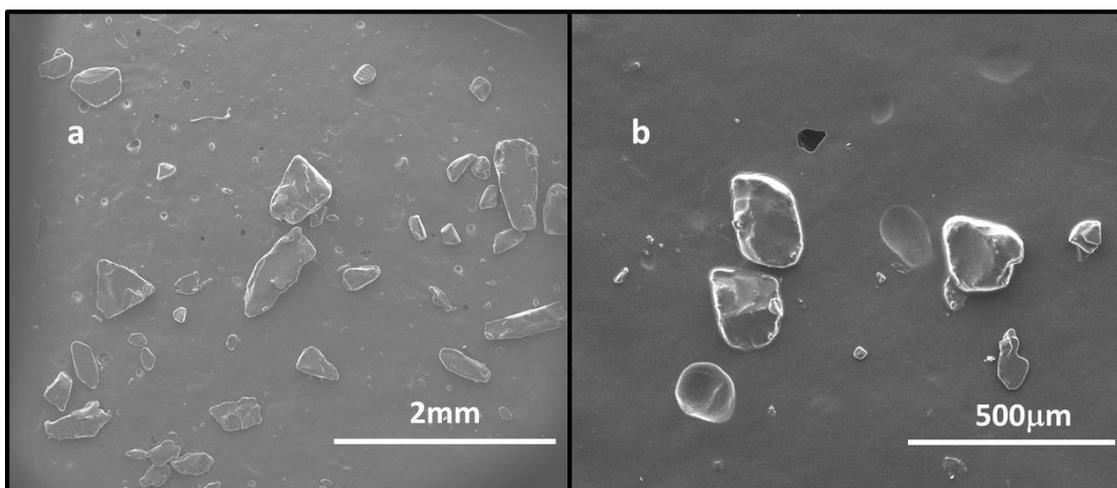


Figura IV. 8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) **PET₅₀₋₂₅₀** com aumento de 55 vezes e (b) **PET₂₀** com aumento de 202 vezes.

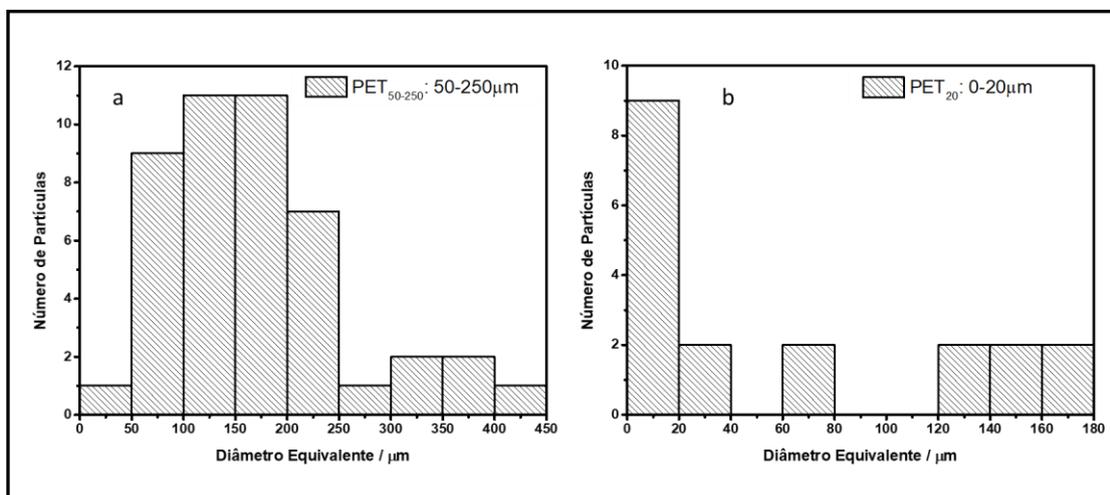


Figura IV. 7. Distribuição de partículas de (a) **PET₅₀₋₂₅₀** e (b) **PET₂₀**.

Pela análise das escalas das imagens de microscopia eletrônica de varredura e dos gráficos de distribuição de tamanho de partícula, percebe-se que houve uma diminuição no tamanho das partículas de PET da primeira para a segunda moagem conforme o esperado. O **PET₂₀** por apresentar menor tamanho de partícula foi escolhido para dar sequência neste trabalho, no preparo de

crescimento de redes metalorgânicas de térbio(III) na superfície do polímero (Capítulo V).

IV.3.4 Caracterização de PET_{20} hidrolisado ($\text{PET}_{20\text{H}}$)

O PET_{20} hidrolisado, denominado $\text{PET}_{20\text{H}}$, foi caracterizado usando-se difração de raios X por policristais, microscopia eletrônica de varredura e distribuição de tamanho de partículas. Os resultados das técnicas serão apresentados juntamente com os resultados do PET_{20} para fins de comparação. Os padrões de difração de PET_{20} e de $\text{PET}_{20\text{H}}$ são mostrados à esquerda na Figura IV.9. Para facilitar a visualização dos picos, a região de 2θ de 30 a 60° foi ampliada para os espectros A e C e foram apresentadas à direita na figura.

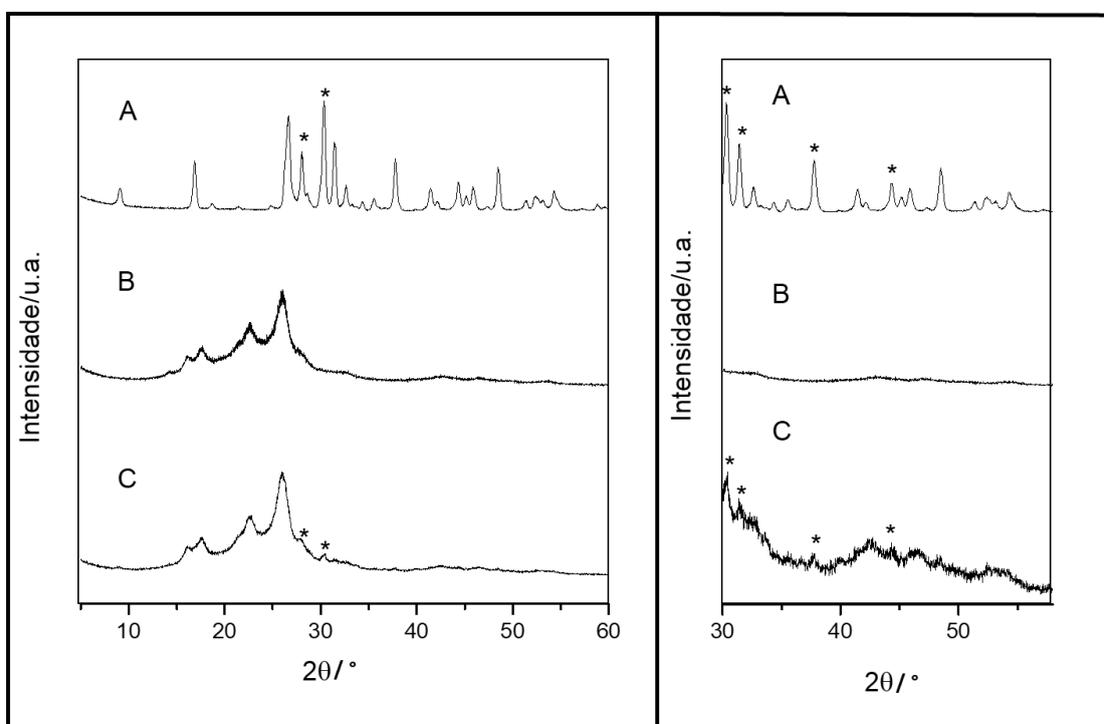


Figura IV. 9. Padrões de difração de raios X experimentais de (A) tereftalato de sódio, (B) PET_{20} e (C) $\text{PET}_{20\text{H}}$. Os padrões foram obtidos utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente.

Ao se comparar os padrões de difração de PET_{20} , $\text{PET}_{20\text{H}}$ e do tereftalato de sódio, observa-se que o $\text{PET}_{20\text{H}}$ apresenta alguns picos em comum com o tereftalato de sódio, indicados na Figura IV.9 e que não estão presentes no polímero não hidrolisado. Esse fato corrobora a ocorrência da hidrólise na

superfície do **PET₂₀**, uma vez que durante a hidrólise alcalina usando NaOH, espera-se à formação de grupos tereftalato de sódio na superfície das partículas.

Com o objetivo de se avaliar a mudança na superfície do PET moído antes e após a hidrólise, obtiveram-se imagens de microscopia eletrônica de varredura para estes materiais, as quais estão apresentadas na Figura IV.10.

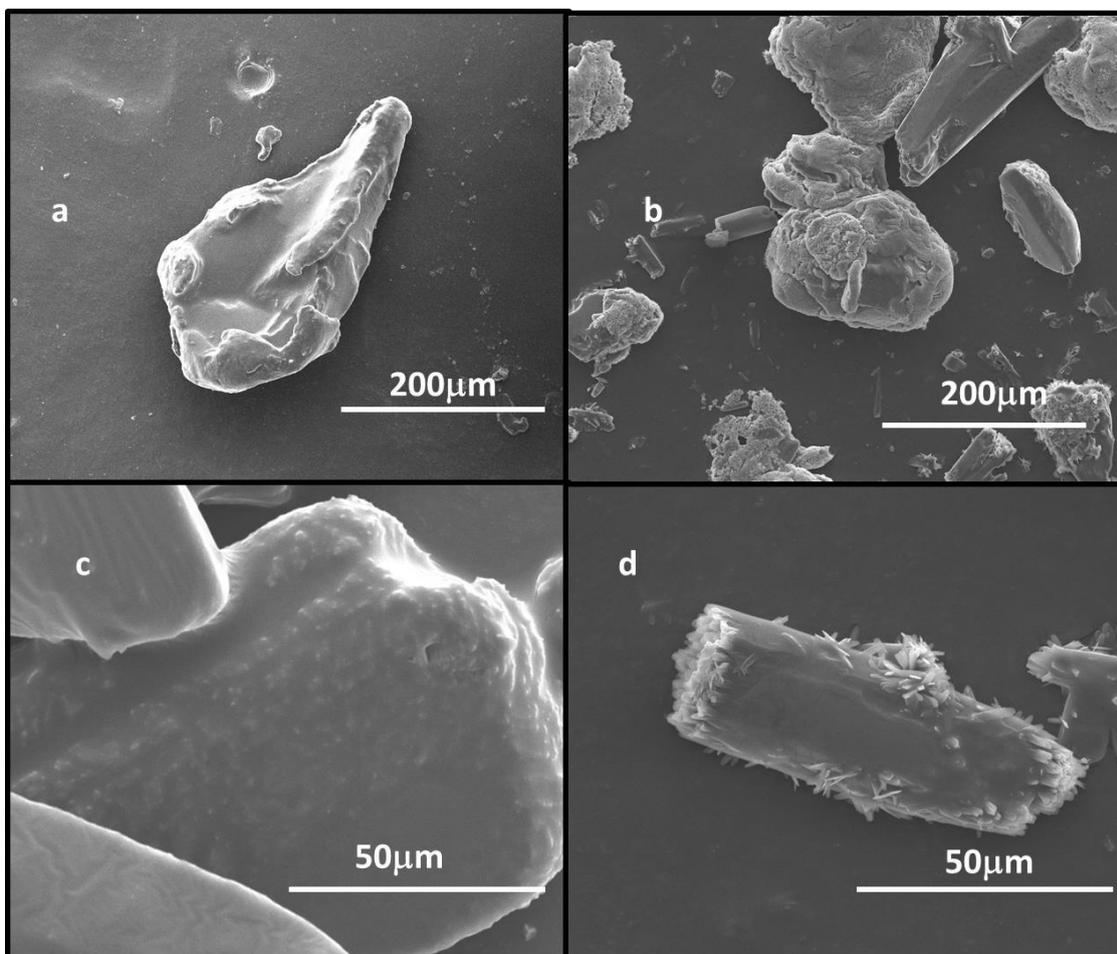


Figura IV. 10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a,c) **PET₂₀** e (b,d) **PET_{20H}**. As imagens do topo têm aumento de 500 vezes e as da base têm aumento de 2.500 vezes.

Percebe-se uma mudança na morfologia da superfície de **PET₂₀** (Figuras IV.10a e IV.10c) após a hidrólise (Figuras IV.10b e IV.10d). O aparecimento de agregados de estruturas cristalinas em formato de bastões e agulhas, típicos de materiais policristalinos podem ser nitidamente observados na Figura IV.10d. Esta mudança morfológica na superfície pode ser atribuída à ação do hidróxido de sódio concentrado sobre as partículas de **PET₂₀** durante a reação de hidrólise, o que expõe os grupos carboxilato oriundos da porção

tereftalato do polímero, sendo neutralizados por íons Na^+ . A Figura IV.11 mostra outras imagens do $\text{PET}_{20\text{H}}$, em que se percebe nitidamente a formação de agulhas na superfície do PET hidrolisado, corroborando a ocorrência da reação de hidrólise.

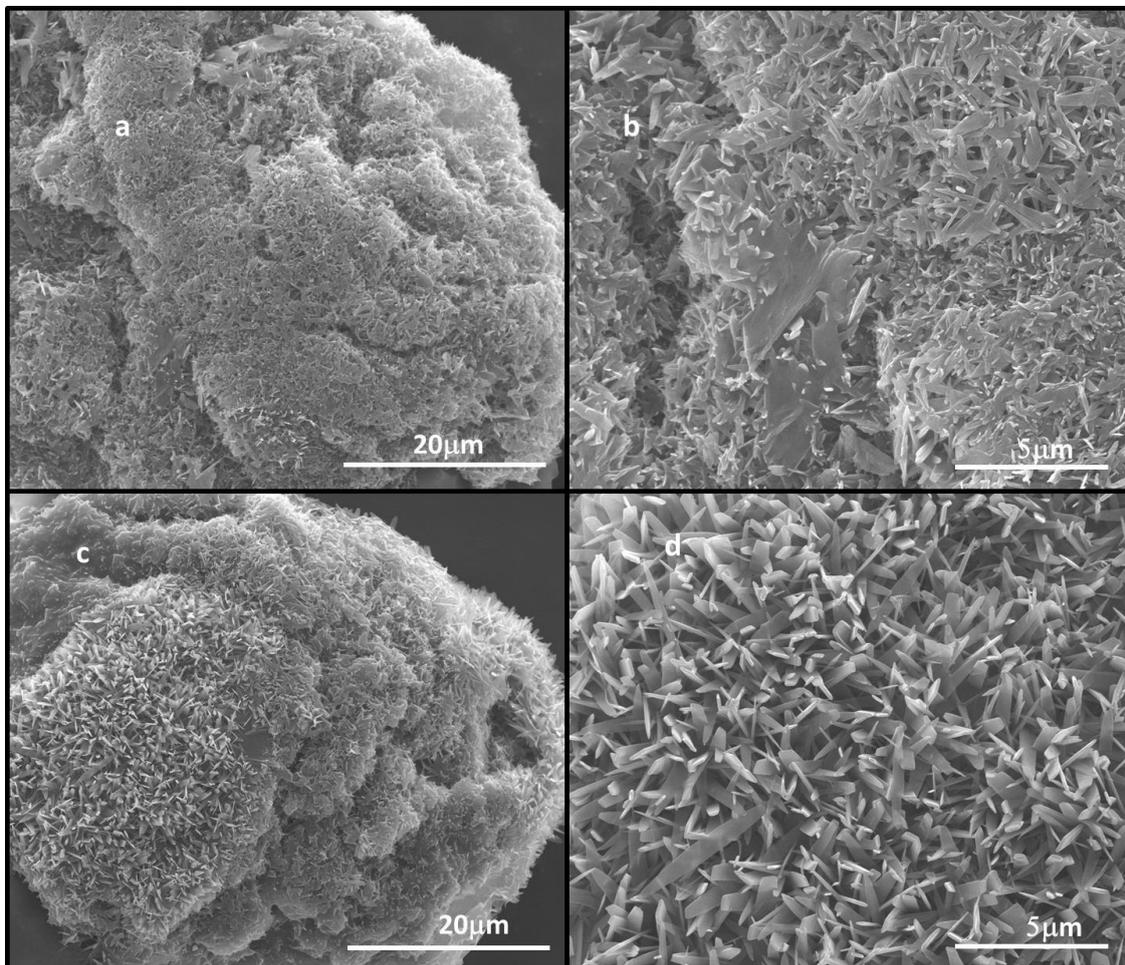


Figura IV. 11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de $\text{PET}_{20\text{H}}$. As imagens da esquerda têm aumento de 15.000 vezes e as da direita têm aumento de 50.000 vezes.

A distribuição do tamanho de partículas para estes materiais a partir da análise das imagens de MEV está apresentada na Figura IV.12.

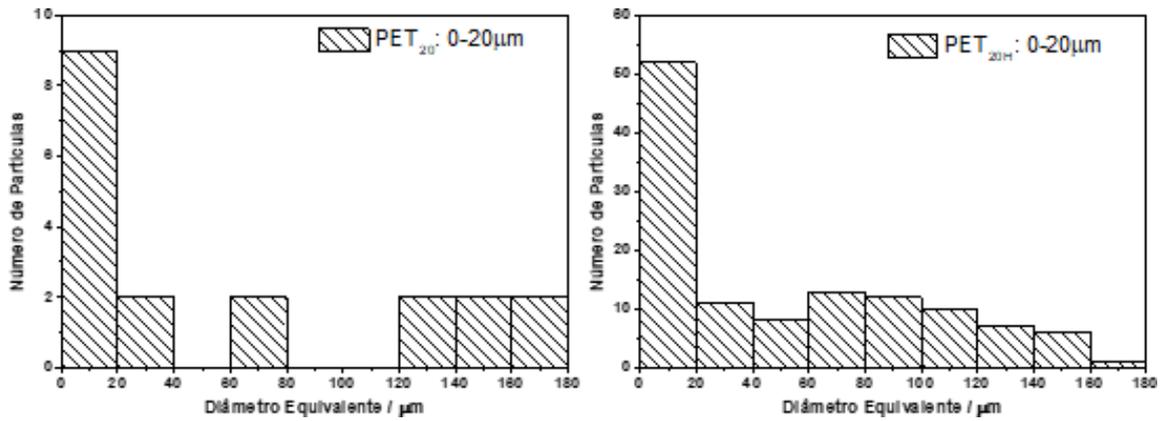


Figura IV. 12. Distribuição de tamanho de partículas de (a) **PET₂₀** e (b) **PET_{20H}**.

Ao se analisar a distribuição de tamanho de partículas das amostras de **PET₂₀** antes e após sua hidrólise, percebe-se que houve uma diminuição dos tamanhos de partícula em geral, porém o tamanho médio permaneceu em torno de 20 μm .

IV.4. Referências Bibliográficas

- (1) Romão, W.; Spinacé, M. A. S.; Paoli, M.-A. D. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros* **2009**, *19*, 121-132.
- (2) Nikles, D. E.; Farahat, M. S. New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review. *Macromolecular Materials and Engineering* **2005**, *290*, 13-30.
- (3) Décimo Censo da Reciclagem de PETno Brasil. <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>.
- (4) Liu, F.; Chen, J.; Li, Z.; Ni, P.; Ji, Y.; Meng, Q.: *Alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) to produce dioctyl terephthalate with sub- and super-critical isooctyl alcohol*, 2014; Vol. 99.
- (5) Chen, C.-H.; Chen, C.-Y.; Lo, Y.-W.; Mao, C.-F.; Liao, W.-T. Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. I. Influences of glycolysis conditions. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *80*, 943-948.
- (6) Buxbaum, L. H. The Degradation of Poly(ethylene terephthalate). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1968**, *7*, 182-190.
- (7) Ikenaga, K.; Inoue, T.; Kusakabe, K.: *Hydrolysis of PET by Combining Direct Microwave Heating with High Pressure*, 2016; Vol. 148.
- (8) Solomns, T. W. G.: *Química Orgânica*; 8 ed., 2001; Vol. 2.
- (9) Dey, A.; Bairagi, D.; Biradha, K. MOFs with PCU Topology for the Inclusion of One-Dimensional Water Cages: Selective Sorption of Water Vapor, CO₂, and Dyes and Luminescence Properties. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17*, 3885-3892.
- (10) Song, J. Y.; Jhung, S. H. Adsorption of pharmaceuticals and personal care products over metal-organic frameworks functionalized with hydroxyl groups: Quantitative analyses of H-bonding in adsorption. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *322*, 366-374.
- (11) Zhang, C. H.; Hu, W. Q.; Jiang, H.; Chang, J. K.; Zheng, M. S.; Wu, Q. H.; Dong, Q. F. Electrochemical performance of MIL-53(Fe)@RGO as an Organic Anode Material for Li-ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2017**, *246*, 528-535.
- (12) Sahiner, N.; Demirci, S.; Yildiz, M. Synthesis and Characterization of Terephthalic Acid Based Cr³⁺, Sb³⁺, In³⁺ and V³⁺ Metal-Organic Frameworks. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2017**, *27*, 1333-1341.
- (13) Silva, E. A.; Ciminelli, V. S.; Cotting, F. Processo de moagem de garrafas PET pós-consumo *The Journal of Engineering and Exact Sciences* **2018**. Submetido

(14) Demirel, B.; Yaraş, A.; EIÇİÇEK, H.: *Crystallization Behavior of PET Materials*, 2011; Vol. 13.

(15) Groeninckx, G.; Berghmans, H.; Overbergh, N.; Smets, G. Crystallization of poly(ethylene terephthalate) induced by inorganic compounds. I. Crystallization behavior from the glassy state in a low-temperature region. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1974**, *12*, 303-316.

Capítulo V

**Estudo das rotas sintéticas de
MOFs e PET-SURMOFs à base
de térbio(III)**

Neste capítulo serão descritos a preparação e caracterização do ligante 1,4-benzenodicarboxilato de sódio, o qual foi utilizado na síntese de uma rede metal-orgânica ou *metal-organic framework* (MOFs) à base de térbio(III) utilizando diferentes rotas sintéticas. As caracterizações dos compostos obtidos serão realizadas a fim de avaliar os melhores parâmetros de síntese para o composto desejado. Além disso, serão descritos os procedimentos e resultados obtidos no crescimento da rede de térbio em questão sobre a superfície do poli(tereftalato de etileno) (PET) (PET-SURMOFs) modificado pelo processo de hidrólise apresentado no capítulo IV.

V.1. Introdução

O estudo das rotas sintéticas e as respectivas caracterizações das MOFs e SURMOFs obtidas permitem uma análise morfológica destes materiais quanto à porosidade, cristalinidade, área superficial e a correlação dessas propriedades com as possíveis funções que esses materiais podem desempenhar.¹

A construção das MOFs e SURMOFs se dá por meio de um processo conhecido como automontagem (*self-assembly*), que ocorre a partir da formação de ligações coordenadas entre o metal e o ligante a partir do reconhecimento molecular destes grupos levando à extensão da rede.² O planejamento de cada MOF deve ser feito a partir da escolha apropriada dos metais e espaçadores visando tamanho de poros, áreas e aplicabilidades desejados.³ Além disso, as condições de reação devem favorecer a auto-organização da MOF/SURMOF que contemple um ambiente propício para a sua formação.

Na prática, a síntese desses materiais porosos é relativamente simples e ocorre em temperaturas relativamente amenas (usualmente abaixo de 200 °C). Podem-se realizar o procedimento de síntese em condições ambientes ou processo solvotérmico (em reator pressurizado) utilizando um solvente puro ou uma mistura de solventes. Caso temperaturas maiores sejam necessárias, é comum o uso de recipientes (*liners*) de teflon inseridos em vasos de aço inoxidável. O processo normalmente ocorre em recipiente único (*one pot*), sendo precedido de etapas de filtração e lavagem com solvente apropriado.

A rota sintética mais comumente usada na produção de MOFs é a síntese solvotérmica, um tipo de reação que ocorre em uma autoclave, que é mantida

em temperatura e pressão acima das do ambiente. Processos de sínteses hidrotérmicas (utilizam água como solvente) seguem um mecanismo de dissolução/precipitação, em que a força motriz para o procedimento é a diferença de solubilidade de pelo menos um reagente solúvel e o produto insolúvel. Além disso, o processo hidrotérmico promove a formação de sólidos mais homogêneos, com maior grau de cristalinidade e um melhor controle sobre o tamanho e a forma dos cristais/cristalitos.⁴ Outra vantagem da síntese hidrotérmica é a pureza dos sólidos obtidos, que ultrapassa de maneira expressiva o grau de pureza dos materiais de partida, isso porque a cristalização hidrotérmica é um processo de autopurificação, durante o qual o crescimento de cristais/cristalitos tende a rejeitar as impurezas presentes no ambiente reacional.⁵

A síntese de MOFs a temperatura ambiente, apesar de ser menos utilizada, pode ser uma alternativa para a formação desses materiais. Seu uso menos frequente se deve ao fato das condições de temperatura e pressão serem menos favoráveis à cristalinidade e tridimensionalidade.⁶

A síntese de SURMOFs pode ocorrer utilizando o processo hidrotérmico ou pela técnica camada por camada (*layer-by-layer*, LBL), (Figura V.1), técnica representativa para crescimento de filme, onde um substrato sólido é utilizado para o crescimento de camadas consecutivas sobre a primeira camada depositada sobre a superfície que deve conter o ligante disponível.⁷

Um dos objetivos deste trabalho é estudar a preparação de MOFs utilizando síntese hidrotérmica e em condições ambiente, SURMOFs (Figura V.1) crescidas na superfície do poli(tereftalato de etileno) pós-hidrólise (PET-SURMOFs) pelos métodos hidrotérmico e camada por camada, comparando os resultados quanto à cristalinidade, morfologia, porosidade, luminescência e estabilidade térmica.

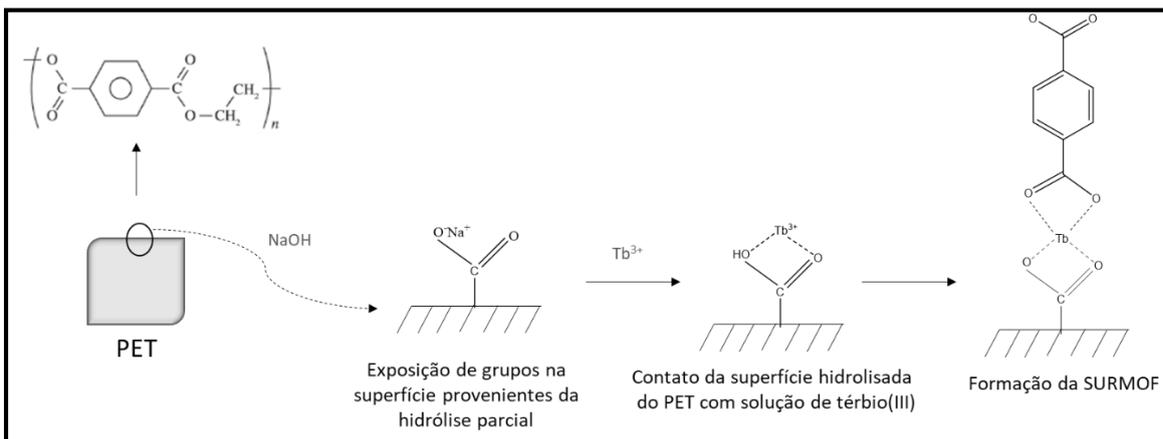


Figura V. 1. Esquema ilustrativo de formação das SURMOFs de térbio(III) sobre a placa de PET previamente hidrolisado.

V.2. Parte Experimental

V.2.1. Preparação do benzenodicarboxilato de sódio, Na₂BDC

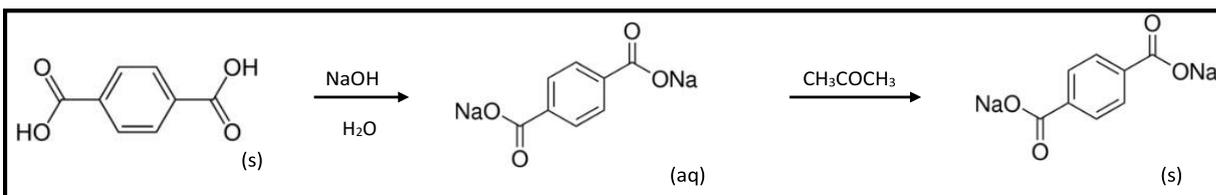


Figura V. 2. Esquema de preparação do sal Na₂BDC.

Adicionaram-se 6 mmol de ácido benzenodicarboxílico (ácido tereftálico), H₂BDC em 50 mL de água destilada e excesso de NaOH para garantir toda desprotonação do ácido tereftálico, um ácido fraco e insolúvel em água. Colocou-se o sistema sob agitação magnética e aguardou-se a solução tornar-se límpida. Em seguida, adicionou-se acetona em excesso, o que levou à precipitação instantânea do benzenodicarboxilato de sódio (tereftalato de sódio). O produto foi filtrado, lavado com acetona e seco a vácuo por 3 horas (massa obtida: 1,056 g; rendimento 83%).

V.2.2. Síntese das MOFs de térbio (III)

A partir do tereftalato de sódio obtido de acordo com o procedimento previamente descrito, prepararam-se MOFs e PET-SURMOFs à base de térbio (III) (Tb-OFs). Este metal foi escolhido devido às suas propriedades luminescentes, que permitiriam monitorar a formação das MOFs na superfície do

PET hidrolisado utilizando-se NaOH (conforme estudo mostrado no capítulo IV). As MOFs foram preparadas por dois métodos de síntese e foram caracterizadas por diversas técnicas a fim de avaliar as diferenças dos dois métodos nas características das Tb-OFs obtidas. Além disso, o estudo preliminar da síntese das MOFs puras bem como as caracterizações realizadas serviram de base para preparar e caracterizar o crescimento dessas Tb-OFs na superfície do PET hidrolisado, que levariam à formação das PET-SURMOFs. A seguir serão detalhadas as sínteses destes sistemas.

V.2.2.1. Síntese da Tb-OF a temperatura ambiente (RT1)

Prepararam-se as soluções de $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (276,0 mg, 0,6 mmol, 15 mL) e tereftalato de sódio Na_2BDC , (253,0 mg, 1,2 mmol, 15 mL) usando água deionizada. As soluções foram misturadas em um béquer (volume final 30 mL) adicionando-se cinco gotas de ácido acético, um agente que auxilia no tamanho, forma e propriedades luminescentes de MOFs⁸, formando-se, instantaneamente, um precipitado branco, luminescente sob luz UV ($\lambda = 254$ nm). A mistura foi mantida sob agitação durante 15 minutos. A Figura V.3 mostra alíquotas dos reagentes e do produto obtido.

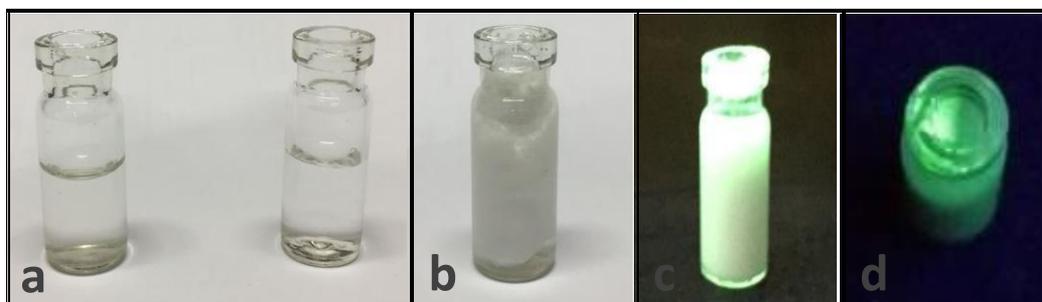


Figura V. 3. (a) soluções do metal e do ligante, respectivamente, (b) Tb-OF em suspensão logo após mistura, (c-d) Tb-OF sob luz UV $\lambda = 254$ nm.

O precipitado foi lavado três vezes com auxílio de uma centrífuga. O produto final foi seco a vácuo durante 3 horas. (fórmula proposta: $Tb_2(BDC)_3 \cdot 15H_2O$; massa obtida: 258,0 mg; rendimento 97%).

V.2.2.2. Síntese da Tb-OF pelo método hidrotérmico (HT1)

Prepararam-se soluções de $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (274,7 mg, 0,6 mmol, 15 mL) e tereftalato de sódio Na_2BDC , (257,6 mg, 1,2 mmol, 15 mL), as quais foram vertidas em um reator de teflon (30 mL) seguida da adição de cinco gotas de ácido acético, obtendo-se instantaneamente um precipitado branco, que foi mantida sob agitação por 10 minutos. Em uma estufa programável, inseriu-se o reator de teflon selado e fez-se a seguinte programação: (i) aquecimento do sistema por 3 horas até 150 °C, (ii) 24 horas de manutenção da temperatura (150 °C), (iii) resfriamento durante 48 horas até a temperatura ambiente. Ao fim da reação, o material resultante foi isolado na forma de sólido policristalino por centrifugação, foi lavado por 3 vezes, seco a vácuo durante 3 horas. (fórmula proposta: $Tb_2(BDC)_3 \cdot 4(H_2O)$, massa obtida: 259,7 mg; rendimento 98%). A Figura V.4 mostra os utensílios e estufa usados durante a síntese hidrotérmica.

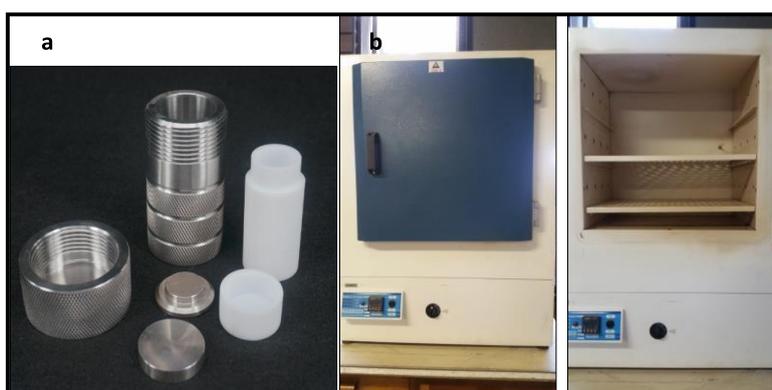


Figura V. 4. Utensílios e estufa utilizados na síntese hidrotérmica: (a) reator de teflon com envoltório de aço; (b) estufa com circulação da M.S. Mistura®.

V.2.3. Síntese das PET-SURMOFs

As PET-SURMOFs foram sintetizadas utilizando-se o ligante tereftalato proveniente do PET (pós consumo) obtido de garrafas plásticas. O ligante tereftalato foi formado na superfície do PET após este ter sido submetido ao processo de hidrólise alcalina (descrita no capítulo IV). A hidrólise foi realizada em dois estados de agregação diferentes: PET moído (tamanho de partícula

~20 μm , denominado PET₂₀, conforme metodologia descrita na seção IV.2.2.1) e PET na forma de placas obtidas por corte de uma garrafa de refrigerante.

Os procedimentos de síntese a temperatura ambiente e hidrotérmica adotados para produção das PET-SURMOFs, **RT2** e **HT2**, usando PET moído pós-hidrólise foram idênticos aos realizados na preparação das MOFs **RT1** e **HT1**, respectivamente. A Tabela V.1 apresenta a relação das amostras sintetizadas, as massas dos reagentes usados, bem como o rendimento das reações.

Tabela V. 1. Sínteses das PET-SURMOFs a partir de PET moído e hidrolisado.

Método de Síntese	Código da amostra	Massa PET/ mg	Massa Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O/ (mg)	Massa produto/ mg
Temperatura ambiente	RT2	231,5	233,56	220,6
Hidrotérmico	HT2	231,5	200,02	250,3

O cálculo da massa de PET foi feito baseando-se no fato de que 85% da massa do PET corresponde a tereftalato.⁹ Apesar de considerar-se a hidrólise parcial (na superfície), baseou-se na ideia de manter as quantidades de matéria em todas as sínteses. Para isso, levou-se em conta a massa calculada de Na₂BDC (252 mg) utilizada na produção das MOFs. Em 1 mol de Na₂BDC (MM= 210 g mol⁻¹), 78% equivalem a tereftalato, logo, dos 252 mg desse sal, 196,8 mg corresponderiam ao íon de interesse. Assim, para se obter a massa de tereftalato indicada no PET com 85%*m/m*, seriam necessários 231,53 mg de PET para cada reação.

As sínteses das PET-SURMOFs em placas foram realizadas pelo método de deposição de camada por camada ou *layer-by-layer* (LBL), sendo utilizado o esquema de banhos consecutivos em soluções distintas (amostra **P1**) e o sistema hidrotérmico (amostra **HTP1**).

Na síntese por banhos consecutivos, prepararam-se soluções aquosas 0,02 mol L⁻¹ de Tb(NO₃)₃·6H₂O e 0,04 mol L⁻¹ de tereftalato de sódio, Na₂BDC. Uma placa de PET (3x4) previamente hidrolisada (vide capítulo IV) foi submersa na solução de metal durante uma hora, sob agitação magnética. Em seguida, a

placa foi removida e transferida para a solução de ligante, em que ficou imersa pelo mesmo tempo. Esse procedimento caracteriza uma série de banhos completa na placa e foi repetido por mais uma vez. Após o segundo banho, a placa foi colocada na estufa a 100 °C por cinco minutos, o que levou ao seu enrolamento, e na câmara UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) apresentou luminescência intensa. A Figura V.5 ilustra um esquema da síntese LBL juntamente com a placa de PET ao final do processo, na câmara de luz UV.

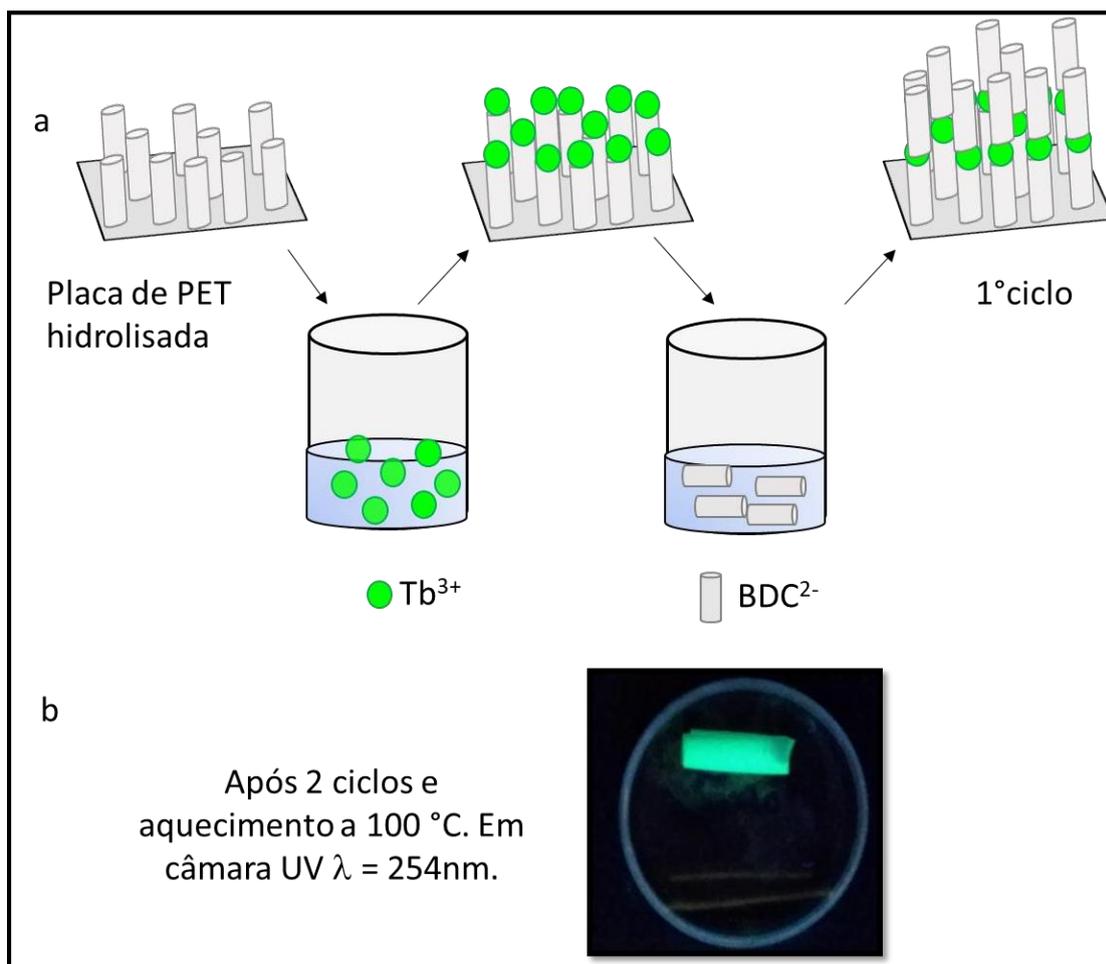


Figura V. 5. (a) esquema de síntese camada por camada de **P1**; (b) placa de PET após duas séries de banhos completas e secagem por 5 minutos a 100 °C.

Na síntese hidrotérmica da amostra **HTP1**, prepararam-se 15 mL de uma solução aquosa de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e adicionaram-se três gotas de ácido acético e as placas de PET hidrolisadas cortadas em pequenos pedaços. A fonte de ligante tereftalato foi apenas a proveniente da superfície hidrolisada do PET. A programação da estufa seguiu o mesmo protocolo de aquecimento e resfriamento utilizado na produção da MOFs pura (**RT1**). A placa luminesceu

sob luz UV ($\lambda=254$ nm) e a Figura V.6 apresenta a comparação do produto obtido com a placa de PET hidrolisada na câmara de luz ultravioleta.

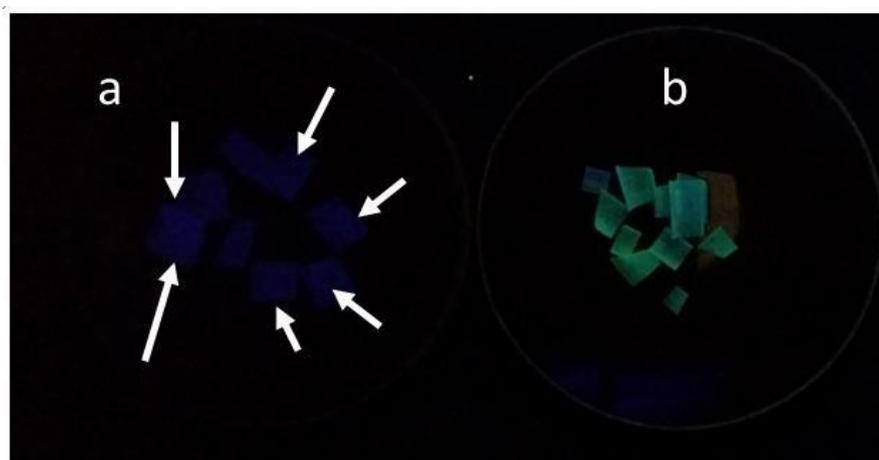


Figura V. 6. (a) placas de PET hidrolisadas; (b) HTP1 sob radiação UV ($\lambda=254$ nm).

V.2.4. Ativação dos poros das MOFs e PET-SURMOFs

As modificações pós-síntese das MOFs e PET-SURMOFs produzidas com a finalidade de desobstruir (ativar) os poros presentes nesses materiais foram realizadas utilizando as metodologias de troca de solvente¹⁰ e aquecimento.¹¹ No primeiro caso, cerca de 150g de cada amostra foram adicionados em frascos contendo 20 mL de metanol tratado, conforme descrito no Capítulo III. O sistema ficou vedado, em repouso por 24 horas. Decorrido esse tempo, removeu-se ao máximo o solvente sobrenadante de cada frasco e adicionaram-se novas alíquotas de metanol, deixando o sistema novamente em repouso por mais 24 horas. O procedimento com este solvente foi repetido por mais uma vez. Após remoção do metanol, adicionaram-se em cada frasco 20 mL de diclorometano, realizando-se o mesmo procedimento com esse solvente. Em seguida, as amostras foram secas a vácuo durante 3 horas. A ordem do solvente foi escolhida com base na polaridade e na volatilidade dos solventes. Com a imersão das amostras em metanol, esperava-se que esse solvente pudesse substituir as moléculas de água presentes nos poros intermediada pelas interações do tipo ligações de hidrogênio, que de modo dinâmico facilitaria a entrada do metanol e saída das moléculas de água dos poros. A repetição do procedimento garante que a presença de água seja cada vez menor dentro dos poros da MOFs e PET-SURMOFs. Para remoção do metanol e posterior

desobstrução desses poros, utilizou-se diclorometano, que então seria eliminado na etapa de secagem dos materiais por evaporação.

O tratamento por aquecimento foi realizado após a troca de solventes. As MOFs foram calcinadas por 3h a 300 °C e as SURMOFs por 250 °C pelo mesmo tempo. As temperaturas foram selecionadas de acordo com a avaliação feita pela análise térmica dos materiais.

V.3. Resultados e Discussão

V.3.1. Caracterização do tereftalato de sódio utilizado como ligante

O ligante Na₂BDC foi caracterizado por espectroscopia na região do Infravermelho, análise elementar e difração de raios X por policristais. O espectro obtido na região do infravermelho para o composto foi comparado com o espectro obtido para o precursor, ácido tereftálico e ambos estão representados na Figura V.7.

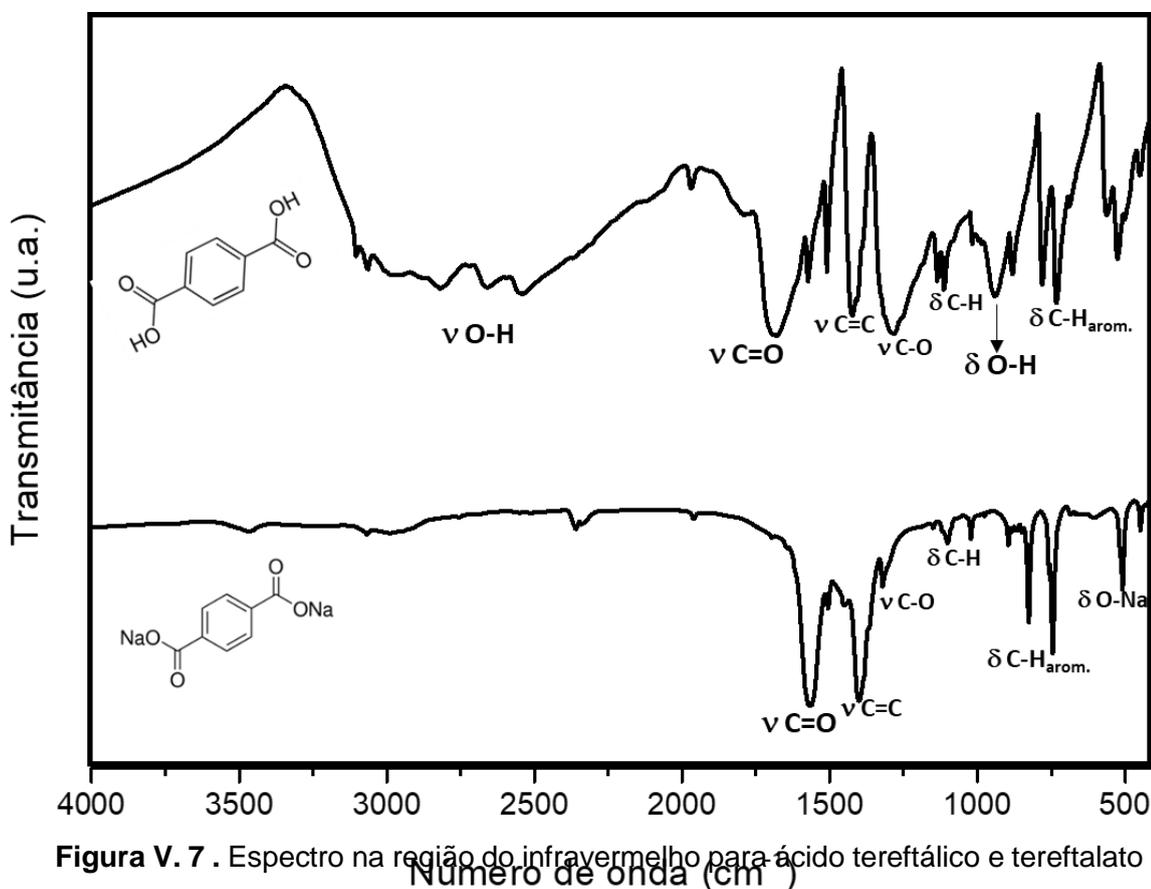


Figura V. 7 . Espectro na região do infravermelho para ácido tereftálico e tereftalato de sódio obtidos em pastilhas de KBr.

O espectro do precursor ácido tereftálico apresenta bandas características de estiramento da ligação O–H centradas em 2820 cm^{-1} e 943 cm^{-1} ($\nu\text{O–H}$ do grupo COOH do ácido tereftálico)¹² que não estão presentes no espectro do tereftalato de sódio, indicando inserção do sódio na estrutura para formação do sal. Outra evidência da formação do ligante Na₂BDC é o deslocamento das bandas referentes aos estiramento da ligações C=O e C=C, que no ácido tereftálico se encontram em 1693 e 1420 cm^{-1} enquanto que no espectro do sal estão centradas em 1565 e 1396 cm^{-1} , respectivamente.

É possível perceber que as demais bandas presentes no ácido tereftálico estão presentes no espectro do ligante tereftalato de sódio. Essas bandas estão atribuídas na Tabela V.2.

Tabela V. 2. Atribuição das principais bandas de ácido tereftálico e tereftalato de sódio.

Atribuições	Número de onda (cm^{-1})	
	H ₂ BDC	Na ₂ BDC
$\nu\text{O–H}$	2820	-
$\nu\text{C=O}$	1693	1565
$\nu\text{C=C}$	1420	1396
$\nu\text{C–O}$	1292	1309
$\delta\text{C–H}$	1135, 1117	1106,1012
$\nu\text{O–H}$	943	-
$\delta\text{C–H}_{\text{arom.}}$	780, 728	832, 751
$\delta\text{O–Na}$	-	502

ν - estiramento, δ - deformação

Em um trabalho de síntese, caracterização e posterior modificação do tereftalato de sódio para aplicação como anodo em baterias de íons sódio, Wang e colaboradores atribuíram o pico em 502 cm^{-1} à deformação da ligação O–Na.¹³

O resultado da análise elementar CHN para o sal sintetizado encontram-se na Tabela V.3

Tabela V. 3. Análise elementar CHN do ligante Na₂BDC.

Fórmula proposta		%C	%H
Na ₂ BDC	Calculado	45,73	1,92
MM= 210,09	Experimental	45,57	1,85

Pela análise elementar é possível observar que o composto sintetizado apresenta um elevado grau de pureza.

O padrão de difração de raios X por policristais do tereftalato de sódio foi comparado ao padrão de difração simulado desse composto e ambos estão representados na Figura V.8.

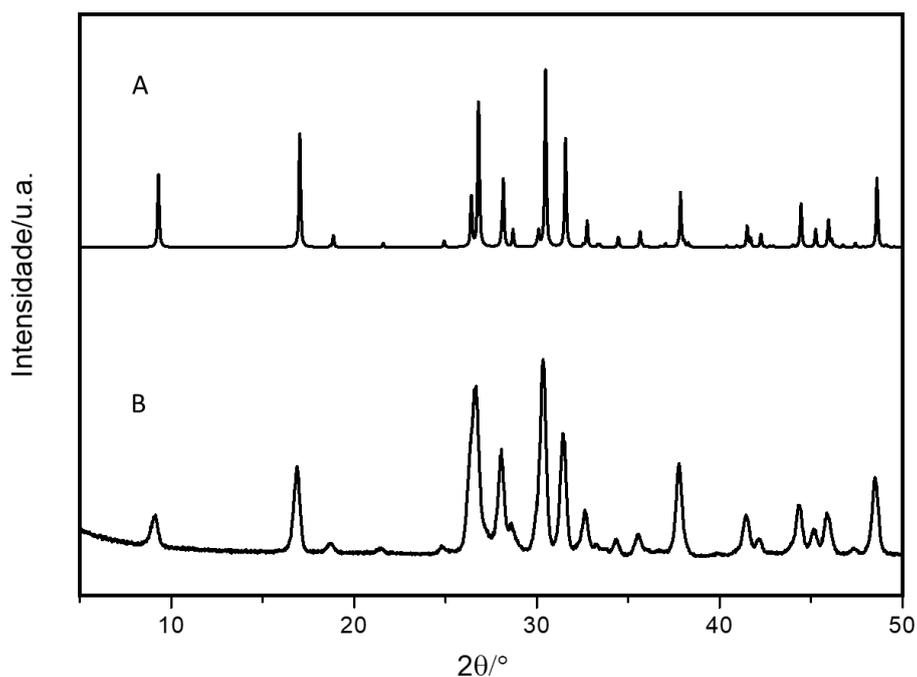


Figura V. 8. (A) Padrão de difração simulado a partir da estrutura cristalina determinada por cálculos ab initio e refinada utilizando dados experimentais de difração usando luz síncrotron para o composto Na₂BDC.¹⁵ (B) Padrão de difração por policristais experimental do composto tereftalato de sódio. O padrão experimental foi obtido utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente.

A difração de raios X por policristais confirma que a amostra do sal preparado é estruturalmente equivalente ao composto cuja estrutura foi resolvida por Kaduk,¹⁴ mostrando que a amostra apresenta um grau de pureza elevado, o que já havia sido confirmado também pela análise elementar CHN.

V.3.2. Caracterização das Tb-OFs

As reações de preparação das Tb-OFs a temperatura ambiente (**RT1**) e hidrotérmica (**HT1**) levaram à formação de sólidos policristalinos brancos, insolúveis em água e luminescentes na presença de luz ultravioleta (254 nm e 366 nm), Figura V.9. Os produtos foram caracterizados usando-se espectroscopia de absorção na região do infravermelho, medidas de luminescência, análise elementar CHN, análise térmica, difração de raios X por policristais, microscopia eletrônica de varredura, distribuição do tamanho de partículas.

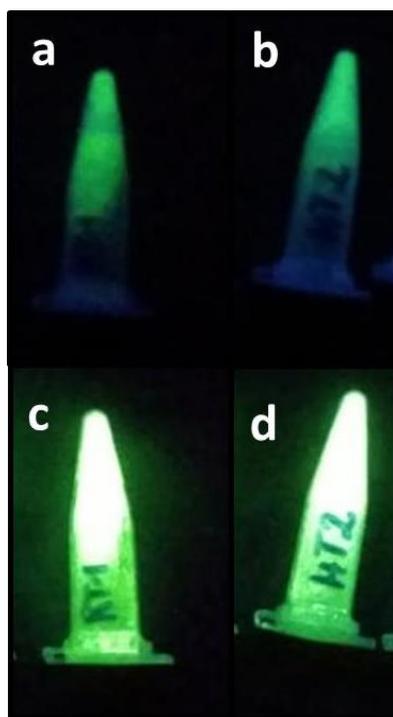


Figura V. 9. Tb-OFs sob luz UV de comprimento de onda 366 nm: (a) **RT1** e (b) **HT1**; e sob comprimento de onda 254 nm: (c) **RT1** e (d) **HT1**.

Observa-se visualmente uma intensidade apreciável de luminescência na região de comprimento de onda igual a 254 nm, de coloração verde e uma emissão menos acentuada na região de comprimento de onda igual a 366 nm.

Os espectros de emissão dos compostos **RT1** e **HT1** (Figura V.11) foram obtidos no intervalo de 300 a 1000 nm, utilizando-se como fonte de excitação lâmpadas UV com comprimentos de onda centrados em 254 nm e 366 nm. Para efeito de comparação, o espectro do $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com fonte de excitação em $\lambda = 366\text{nm}$, usado na síntese das MOFs também se encontra na Figura V.10.

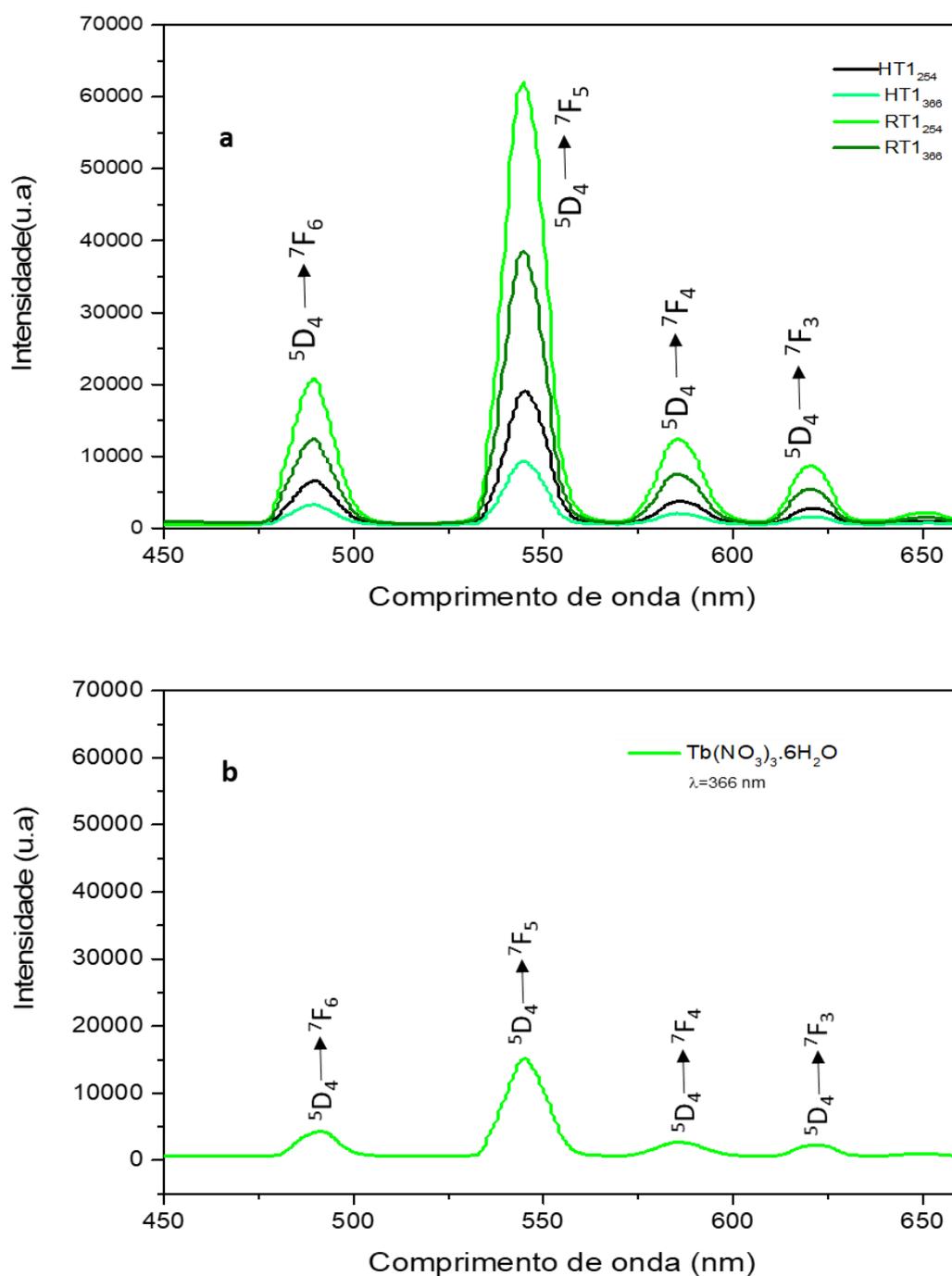


Figura V. 10. Espectro de emissão para os compostos (a) **RT1** e **HT1**; (b) $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Observa-se que os picos de emissão utilizando a fonte de excitação $\lambda = 254$ nm possuem intensidades maiores que os picos obtidos com a fonte de excitação em $\lambda = 366$ nm para ambas as amostras, corroborando o que foi observado visualmente utilizando a câmara de luz UV (Figura V.9). Além disso, o composto obtido na síntese a temperatura ambiente, **RT1**, independente do comprimento de onda da luz UV incidente, apresenta maior intensidade de emissão do que **HT1**, obtido *via* síntese hidrotérmica. O sal de térbio(III), apresenta luminescência apreciável na fonte de excitação com $\lambda = 366$ nm, (em $\lambda = 254$ nm há apenas um pico de menor intensidade em $\lambda = 545$ nm, característico do Tb^{3+}).

Os espectros dos compostos obtidos exibem os mesmos picos referentes às transições apresentados pelo nitrato de térbio(III), que podem ser associadas ao íon Tb^{3+} e com as atribuições: $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$.¹ A transição mais intensa normalmente é a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, em torno de 545nm, responsável pela emissão no verde. Tal transição é hipersensível ao ambiente químico do íon Tb^{3+} , ou seja, a sua intensidade varia de acordo com a simetria em torno do centro metálico.^{15,16}

Conforme descrito anteriormente (Capítulo II), a excitação direta de íons lantanídeos trivalentes, Ln^{3+} , raramente apresenta forte luminescência, ainda que o rendimento quântico seja elevado, uma vez que as transições f-f são proibidas por Laporte (orbitais de mesma paridade).¹⁷ Assim, a observação de luminescência nos compostos obtidos, **RT1** e **HT1** pode ser justificada pelo efeito antena^{15,18}(Figura II.9, capítulo II). Nesse efeito, ocorre a absorção de energia pelo ligante tereftalato (1,4-benzenodicarboxilato), permitida por spin, que rodeiam o íon Tb^{3+} , seguida de cruzamento intersistemas do estado 1S para o 1T . A energia é então transferida para os estados excitados desses íons ($^1T \rightarrow Tb^{3+}$) e, por fim, observa-se a emissão com luminescência característica gerada pelos íons Tb^{3+} .

Os espectros obtidos na região do infravermelho para os compostos **RT1** e **HT1** estão representados na Figura V.11.

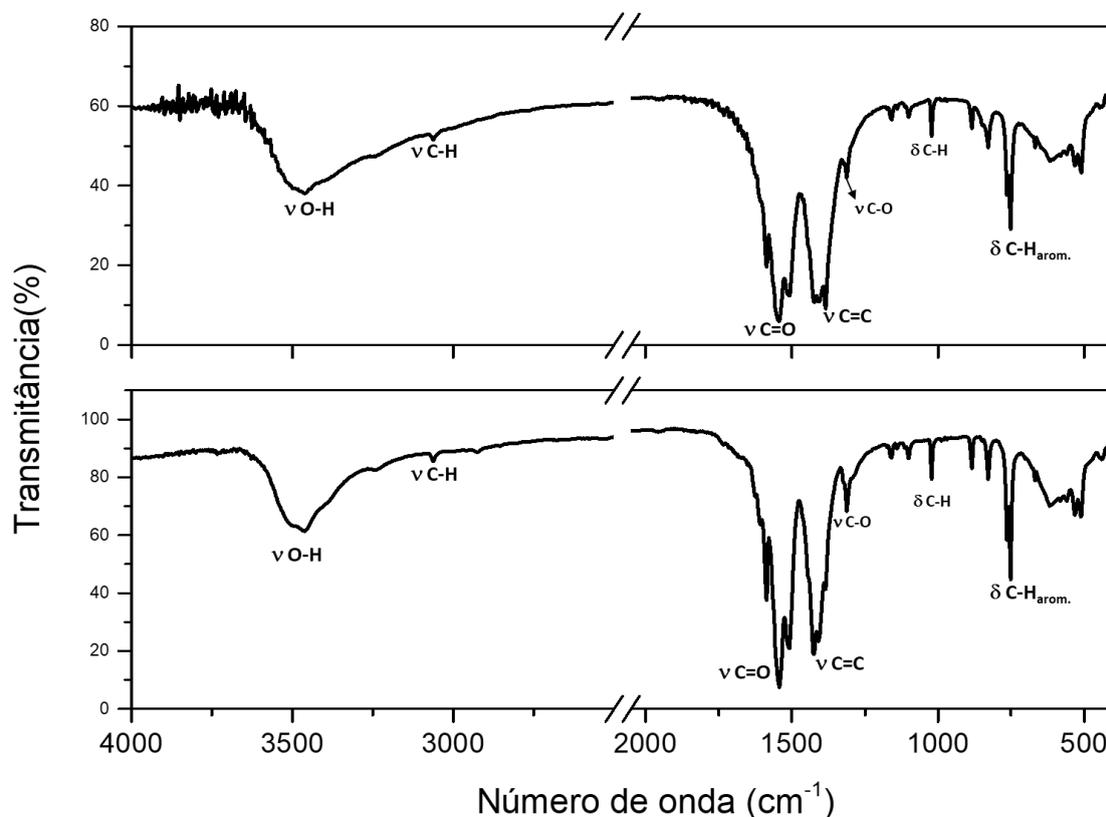


Figura V. 11. Espectros na região do infravermelho para (a) **RT1** e (b) **HT1** obtidos em pastilha de KBr.

Pode-se observar que os espectros de **RT1** e **HT1** possuem o mesmo perfil de bandas, o que sugere a formação do mesmo composto a partir dos dois métodos de síntese. Comparando-se com o espectro obtido para o ligante Na_2BDC , percebe-se o aparecimento da banda referente ao estiramento da ligação O–H centrada em 3469 cm^{-1} para a amostra **RT1** e 3462 cm^{-1} para a amostra **HT1** indicando a presença de água na estrutura dos compostos, o que já era esperado para a estrutura da Tb-OF.¹ Observa-se também a banda atribuída ao estiramento da ligação C–H centrada em 3064 cm^{-1} para ambas as amostras. Houve um deslocamento da banda atribuída ao estiramento da carbonila para um número de onda menor passando de 1565 cm^{-1} no ligante Na_2BDC para 1546 cm^{-1} nos compostos **RT1** e **HT1**, sugerindo que houve coordenação do ligante tereftalato ao térbio por meio do grupo carboxilato. As atribuições de todas as bandas encontram-se na Tabela V.4.

Tabela V. 4 Atribuição das principais bandas de **RT1** e **HT1**.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)	
	RT1	HT1
vO-H	3469	3462
vC-H	3064	3064
vC=O	1546	1546
vC=C	1405	1416
δC-H	1161, 1101, 1020, 885, 830	1156, 1101, 1020, 884, 825
vC-O	1313	1313
δC-H _{arom.}	754	755

v- estiramento, δ- deformação

O resultado da análise elementar CHN para os compostos **RT1** e **HT1** encontram-se na Tabela V.5.

Tabela V. 5. Análise elementar CHN dos compostos **RT1** e **HT1**.

Amostra	Fórmula proposta		%C	%H	%N
RT1	C ₂₄ H ₄₂ O ₂₇ Tb ₂	Calculado	26,68	3,62	-
	MM = 1080,42 g mol ⁻¹	Experimental	26,34	3,52	-
HT1	C ₂₄ H ₂₀ O ₁₆ Tb ₂	Calculado	32,67	2,28	-
	MM = 882,26 g mol ⁻¹	Experimental	32,56	1,84	-

É possível observar uma pequena diferença entre os teores de C e H calculados e os obtidos experimentalmente, podendo-se inferir ainda que a quantidade de água presente nos dois compostos é a responsável pela diferença na fórmula dos compostos obtidos por métodos de síntese distintos.

A análise térmica das amostras **RT1** e **HT1** foi realizada em atmosfera de ar sintético e as curvas TG, DTG e DTA estão representadas nas Figuras V.12, V.13 e V.14, respectivamente.

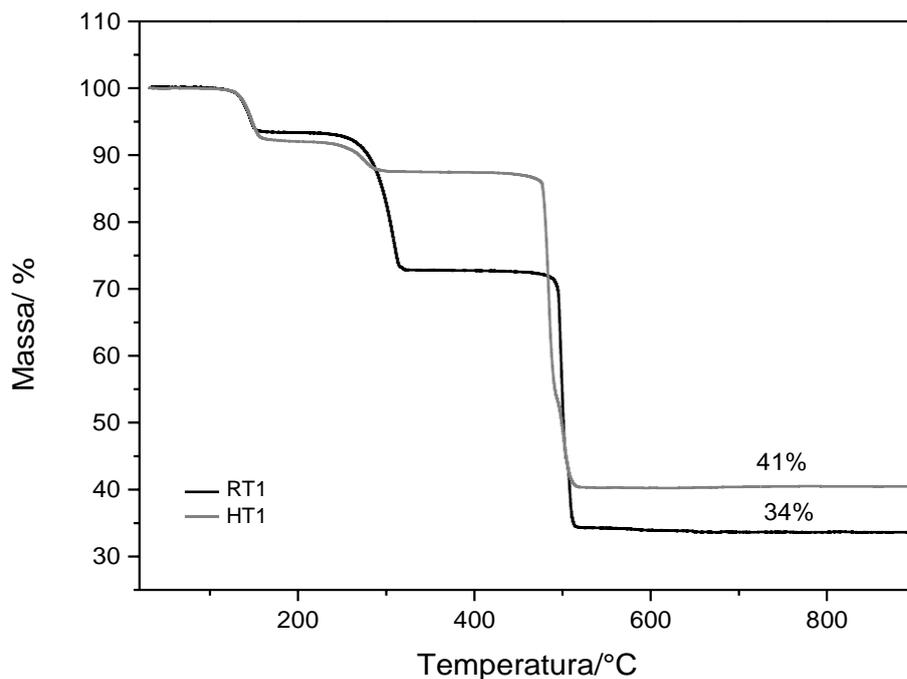


Figura V. 12. Curvas TG das amostras RT1 e HT1 realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

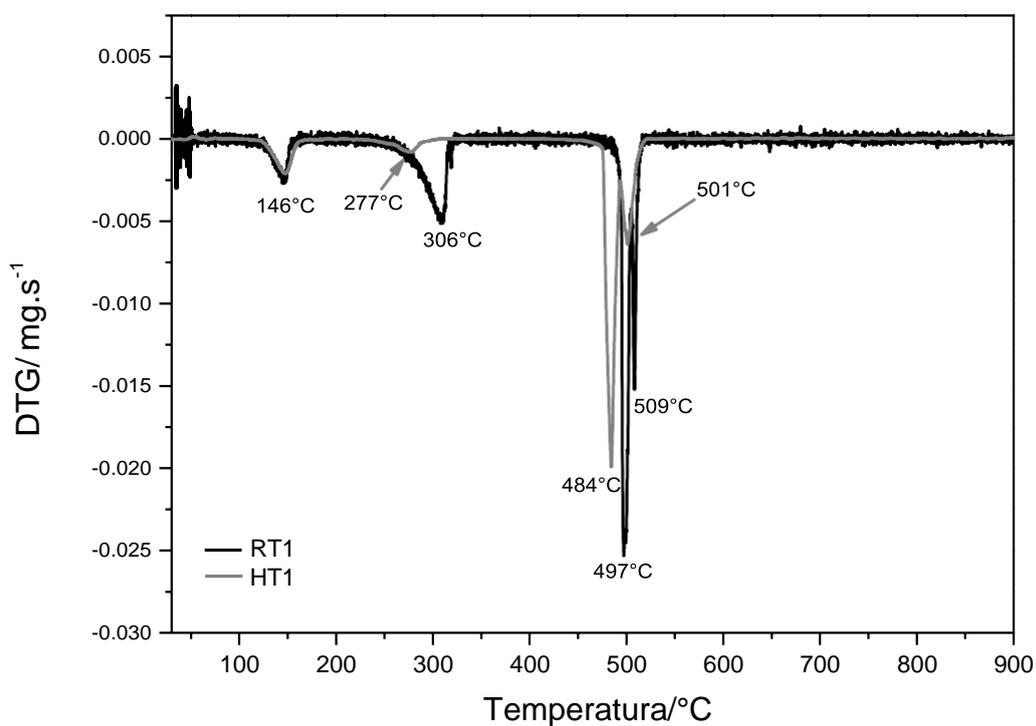


Figura V. 13 . Curvas DTG das amostras RT1 e HT1 realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

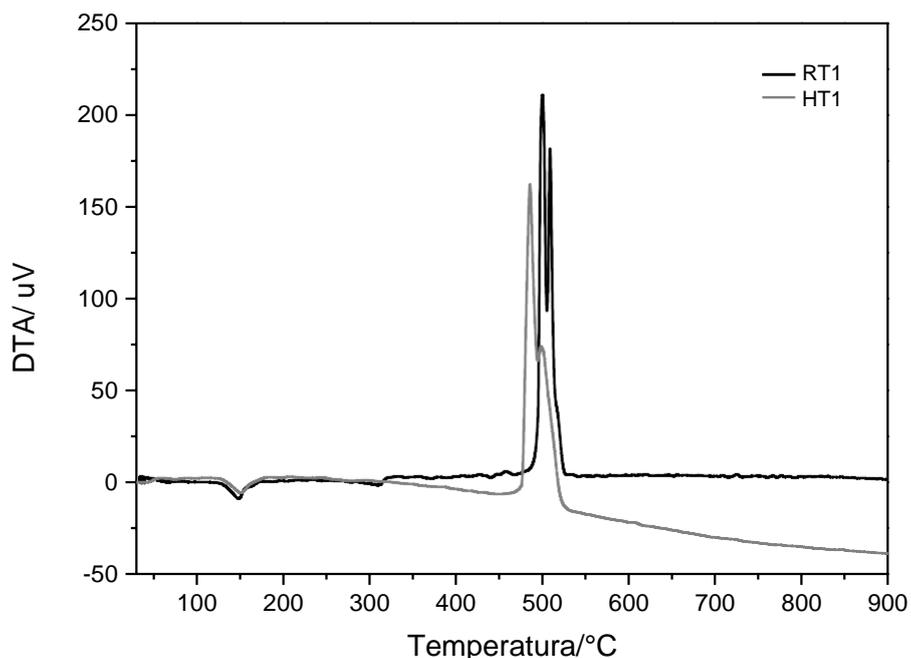


Figura V. 14. Curvas DTA das amostras **RT1** e **HT1** realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A curva TG para a amostra **RT1** possui a primeira perda de massa de aproximadamente 6,5% que ocorre de $33,8$ a $150,1 \text{ }^\circ\text{C}$, podendo ser associadas à perda de quatro moléculas de água (calc. 6,6%). A perda de solvente em **RT1** é evidenciada pelo evento endotérmico na curva DTA (pico máximo próximo a 146°C , coincidindo com o pico da curva DTG). O segundo evento ($151,1$ a $338,2 \text{ }^\circ\text{C}$) refere-se a uma perda de cerca de 20%, que pode ser atribuída à liberação de aproximadamente onze moléculas de água que provavelmente se encontram nos poros do material (calc. 18,3%), fato que pode ser corroborado pelo evento endotérmico da curva DTA com pico máximo próximo a $306 \text{ }^\circ\text{C}$). Pode-se inferir que a possível presença de moléculas de águas nos poros do composto **RT1** está relacionado com o método de síntese utilizado. A reação ocorreu em apenas uma faixa de temperatura (ambiente) e seu tempo de ocorrência foi menor que o método hidrotérmico, o que indica a pequena possibilidade de as moléculas de água saírem dos poros, uma vez que não houve tempo hábil para a organização estrutural do composto. A terceira ocorrência ($337,8$ a $899,4 \text{ }^\circ\text{C}$) corresponde à termodecomposição da MOF que resulta na formação de 33,5% de resíduo, possivelmente Tb_2O_3 , condizente com o esperado (calc. 33,8%). A análise

térmica de **RT1** juntamente com a análise elementar indicam que a fórmula molecular para sua estrutura é $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4 \cdot 11H_2O$.

Pela curva TG de **HT1** percebe-se que o primeiro evento corresponde à perda de 8,0% de massa na faixa de 30,6 a 191,3 °C, que pode ser atribuída à perda de quatro moléculas de água (calc. 8,2%). A curva DTA corrobora a ocorrência desse fato, com um evento endotérmico com pico máximo próximo a 146 °C. O segundo evento (192,3 a 459,6 °C) corresponde à perda de massa de 5,1%, que pode ser atribuída à liberação de uma molécula de dióxido de carbono proveniente da termodecomposição do ligante tereftalato (calc. 4,9%). Pela curva DTG, é possível observar o segundo evento no pico máximo de 277 °C, de pequena intensidade e, na curva DTA, percebe-se apenas uma tendência endotérmica, visto que se trata da liberação discreta de gás carbônico, diante da absorção de uma quantidade de energia considerável para decompor o ligante. O terceiro evento (458,6 a 901,8 °C) corresponde à completa termodecomposição da MOF com a perda de 46,2% da massa total levando à formação de 40,7% de massa residual, que provavelmente se deve à formação de Tb_2O_3 (calc. 41,5%). A análise térmica de **HT1** juntamente com a análise elementar indicam que a fórmula molecular para sua estrutura é $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$.

Pelas faixas de temperaturas observadas, pode-se concluir que o composto sintetizado pelo método hidrotérmico (**HT1**) apresenta as duas últimas perdas de massa em temperaturas ligeiramente menores que o composto **RT1**, sintetizado a temperatura ambiente. Esse fato pode ser justificado pelo maior número de moléculas de água dentro dos poros da estrutura de **RT1**, o que demanda mais energia térmica para a sua remoção, enquanto que em **HT1** após a remoção das moléculas de solvente, inicia-se a termodecomposição do ligante.

Os padrões de difração de raios X por policristais de **RT1** e **HT1** bem como o padrão simulado pela estrutura cristalina determinada experimentalmente por Yaghi¹ estão representados na Figura V.15.

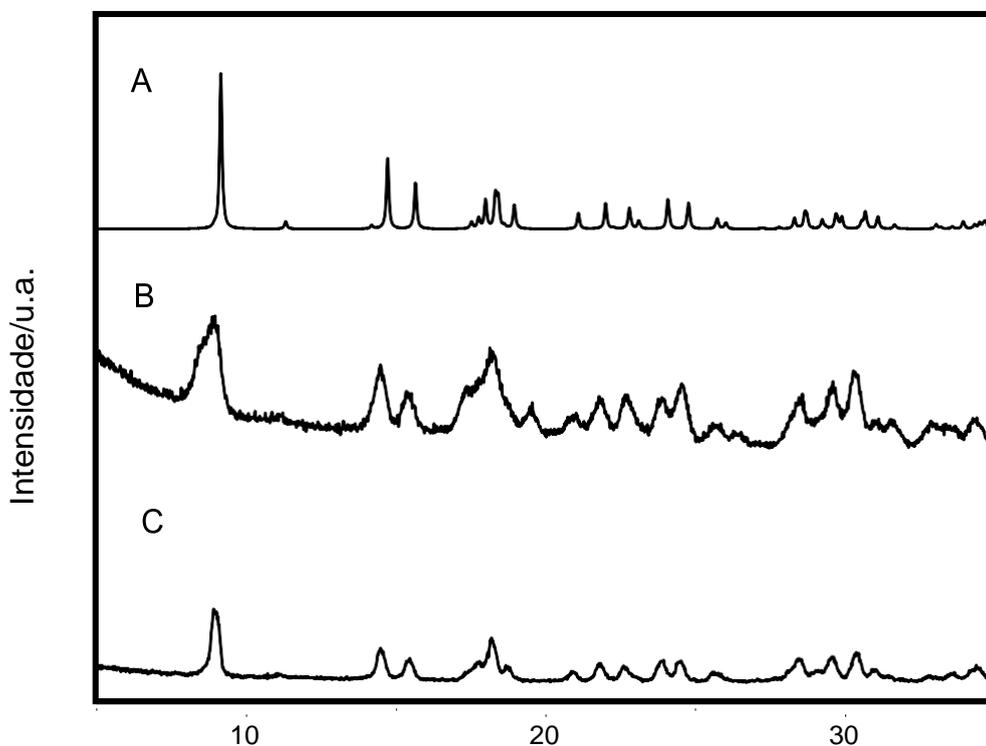


Figura V. 15. (A) Padrão de difração simulado a partir da estrutura cristalina determinada por difração de monocristal do composto $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$.³ Padrões de difração por policristais experimentais dos compostos (B) **RT1** e (C) **HT1**. Os padrões experimentais foram obtidos utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente.

Ao se avaliar os padrões de difração dos materiais obtidos, percebe-se que ambas as amostras possuem picos correspondentes ao padrão de difração do sólido de estrutura microporosa de fórmula $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$, descrita por Yaghi et. al.¹ Comparando-se os padrões de difração de **HT1** e **RT1**, pode-se observar que o método de síntese hidrotérmico levou à formação de um sólido com maior cristalinidade que o produto obtido da síntese a temperatura ambiente, uma vez que essa amostra apresenta uma linha de base mais ruidosa que aquela, o que implica uma contribuição amorfa significativa. Acredita-se que as condições de síntese hidrotérmica favorecem a automontagem da MOF devido às circunstâncias fornecidas- temperatura e pressão elevadas e resfriamento lento, promovendo a formação de um sólido homogêneo, com

maior grau de cristalinidade e um melhor controle sobre o tamanho e a forma dos policristais.⁴

Com o intuito de avaliar a morfologia dos compostos **RT1** e **HT1** foram obtidas imagens no microscópio eletrônico de varredura (MEV) que estão apresentadas na Figura V.16.

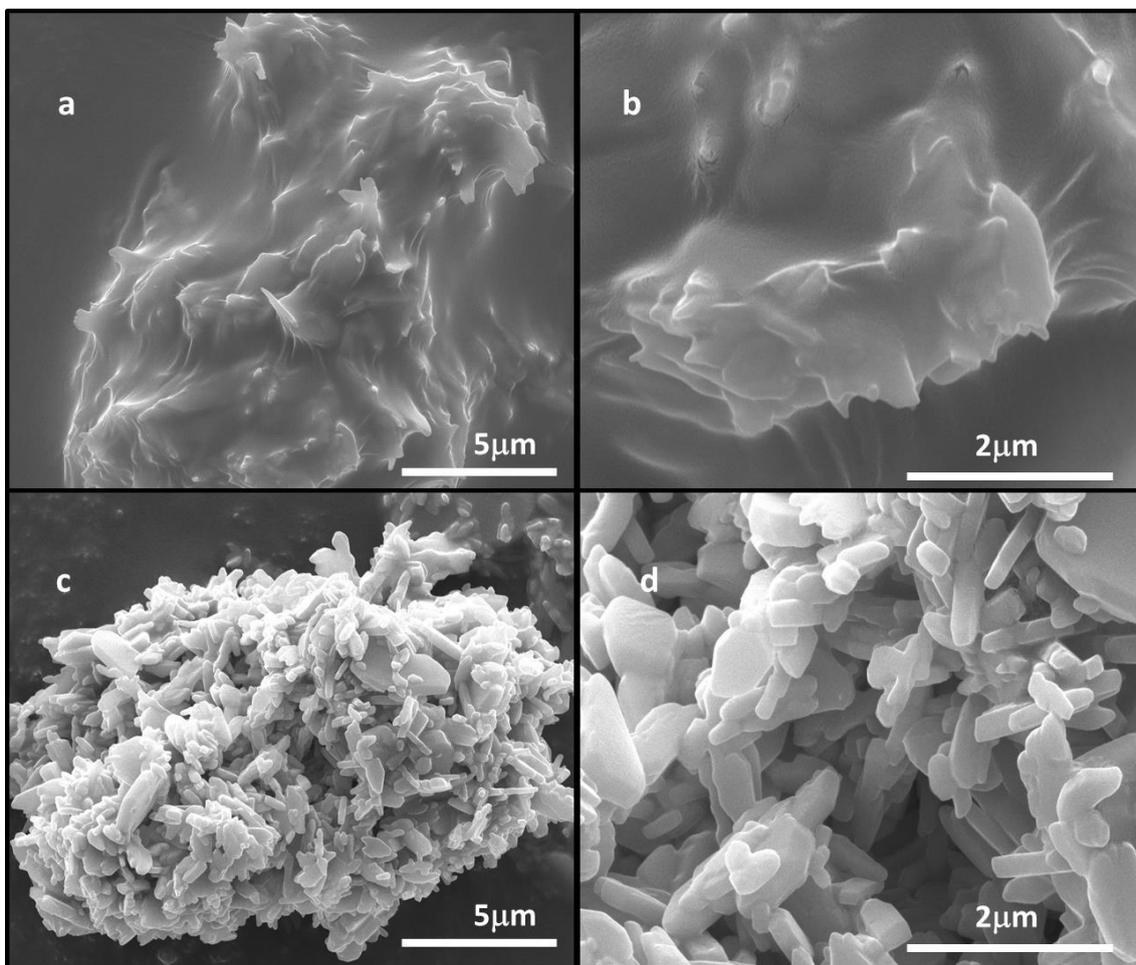


Figura V. 16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a-b) **RT1** e (c-d) **HT1**. As imagens da esquerda têm aumento de 15.000 vezes e as da direita têm aumento de 50.000 vezes.

É nítida a diferença morfológica dos dois compostos analisados. O sólido obtido na síntese a temperatura ambiente, **RT1**, apresenta uma superfície com rugosidades e menor cristalinidade. Já o composto proveniente da síntese hidrotérmica, **HT1**, apresenta-se na forma de agregado de estruturas cristalinas em formato de bastões e agulhas, típicos de materiais policristalinos. Essa é mais uma evidência que o método de síntese teve grande influência na cristalinidade das MOFs obtidas.

Os gráficos de distribuição de partícula das amostras estão apresentados na Figura V.17.

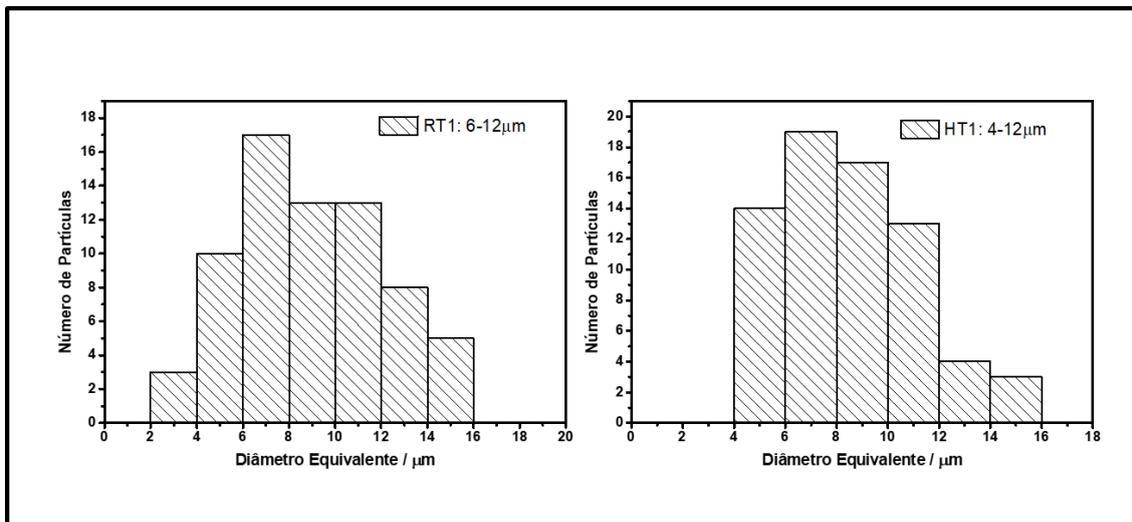


Figura V. 17. Distribuição de tamanho de partículas de (a) **RT1** e (b) **HT1**.

Ao se avaliar os gráficos de distribuição de partícula, percebe-se que as amostras apresentam tamanhos de partícula semelhantes, entre 6 e 12 μm (**RT1**) e 4 e 12 μm (**HT1**), o que indica que o método de síntese não influenciou consideravelmente no tamanho das partículas. É possível observar que **HT1** apresenta uma concentração de partículas com tamanho entre 6 e 12 μm em relação a **RT1** em que há uma dispersão mais apreciável nos tamanhos de partícula.

V.3.3. Caracterização das PET-SURMOFs

V.3.3.1 Caracterização das PET-SURMOFs a partir do PET20H (PET20H-SURMOFs)

As PET_{20H}-SURMOFs produzidas a partir do PET_{20H}, **RT2** e **HT2** apresentaram-se sob a forma de policristais brancos e luminescentes sob a luz UV (254 e 366 nm), como pode ser observado na Figura V.18. As amostras **RT2** e **HT2** foram caracterizadas usando-se espectroscopia de absorção na região do infravermelho, medidas de luminescência, difração de raios X por policristais, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura, distribuição de tamanho de partículas.

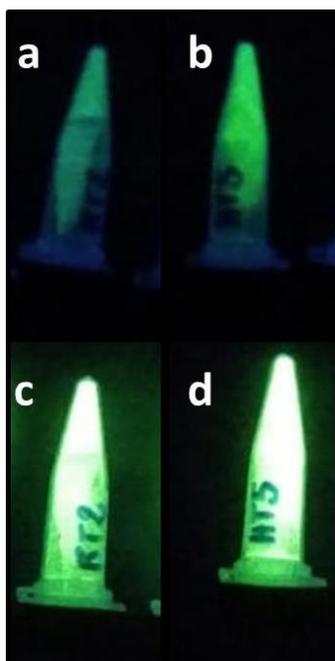


Figura V. 18. PET-SURMOFs sob luz UV de comprimento de onda de 366 nm: (a) **RT2** e (b) **HT2** e sob comprimento de onda de 254 nm: (c) **RT2** e (d) **HT2**.

Os espectros de emissão dos materiais **RT2** e **HT2** (Figura V.19) foram registrados no intervalo de 300 a 1000nm, com excitação em 254 e 366nm.

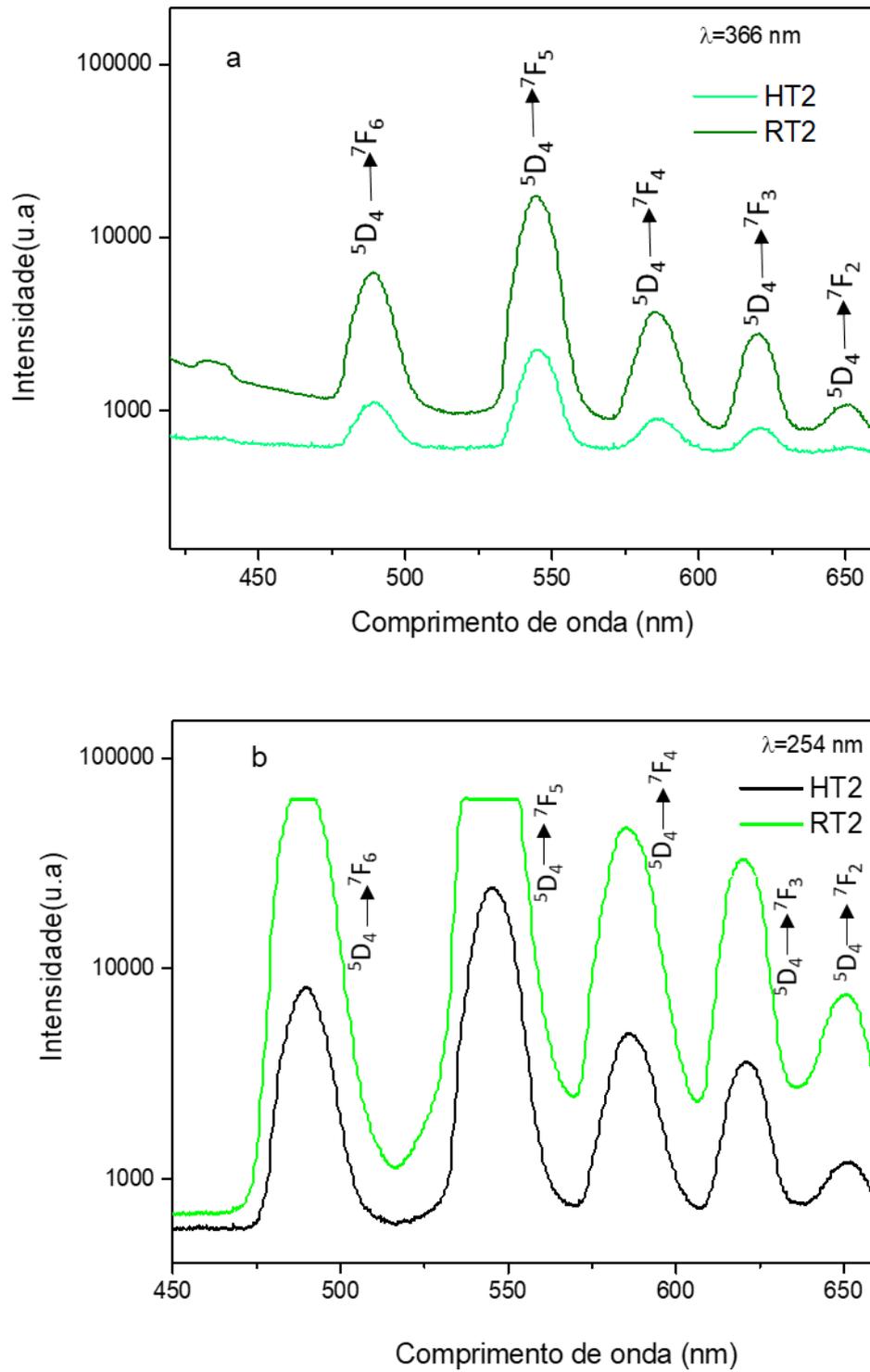


Figura V. 19. Espectros de emissão para os materiais em RT2 e HT2 em (a) $\lambda = 366 \text{ nm}$ e (b) $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Percebe-se que as intensidades dos picos observados nos espectros dos materiais **RT2** e **HT2** seguem o mesmo comportamento observado para os compostos **RT1** e **HT1**, discutidos na seção V.3.2. Comparando-se as intensidades e largura dos picos das SURMOFs (**RT2** e **HT2**) com as das MOFs puras (**RT1** e **HT1**), observa-se que as primeiras apresentam picos de maior intensidade que as últimas.

Os espectros apresentam as principais transições associadas ao íon Tb^{3+} : $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$,¹ sendo a transição mais intensa a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, em torno de 545 nm, responsável pela emissão no verde e hipersensível ao ambiente químico do íon Tb^{3+} , ou seja, a sua intensidade varia de acordo com a simetria pontual do íon Tb^{3+} . As transições são justificadas pelo efeito antena, conforme explicitado na seção V.3.2 deste capítulo.

Os espectros obtidos na região do infravermelho para os materiais **RT2** e **HT2** estão representados na Figura V.20.

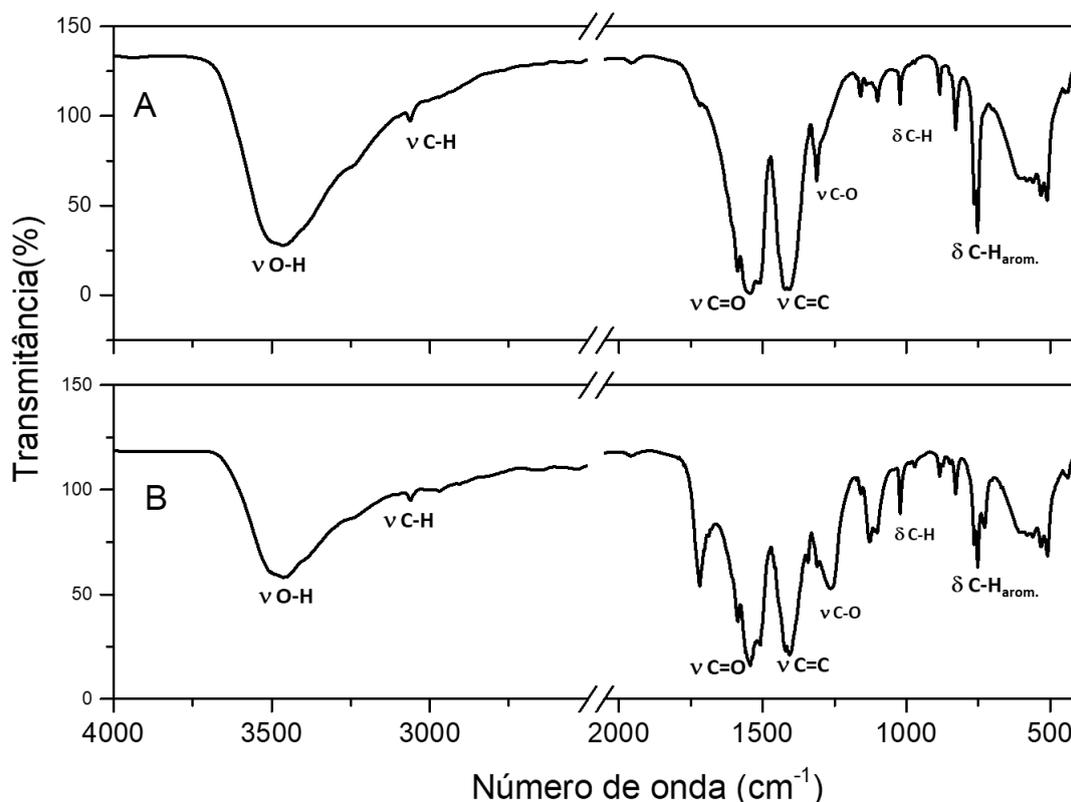


Figura V. 20. Espectro na região do infravermelho para (A) **RT2** e (B) **HT2** obtidos em pastilhas de KBr.

Observa-se uma semelhança entre os espectros no IV obtidos para **RT2** e **HT2** assim como foi observado para os espectros das amostras **RT1** e **HT1**. O **PET_{20H}** apresentou as seguintes bandas: 2969 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação C–H da cadeia carbônica do polímero, 1723 cm⁻¹ (νC=O), 1413 cm⁻¹ (νC=C), 1258 cm⁻¹ (νC–O), 1092, 1015 e 871 cm⁻¹ referentes à deformação da ligação C–H e 724 cm⁻¹ (δC–H_{arom}).

Analisando-se os espectros dos materiais **RT2** e **HT2**, percebe-se o surgimento, em ambas amostras, da banda de estiramento da ligação O–H centrada em 3472 cm⁻¹, indicando a presença de moléculas de água na estrutura dos materiais. Houve um deslocamento da banda de estiramento da carbonila para um número de onda menor, em 1546 cm⁻¹ (**RT2**) e 1530 cm⁻¹ (**HT2**), podendo-se inferir que houve coordenação da parte hidrolisada do polímero que contém íons tereftalato ao térbio por meio dos grupos carboxilato. A banda centrada em 1710 cm⁻¹ pode ser associada ao ácido acético, que estava presente no meio reacional. As atribuições de todas as bandas para os materiais encontram-se na Tabela V.6.

Tabela V. 6. Atribuição das principais bandas de **RT2** e **HT2**.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)	
	RT2	HT2
νO–H	3472	3472
νC–H	3061	3062
νC=O	1546	1530
νC=C	1411	1405
δC–H	1156, 1101, 1025, 885, 825	1118, 1020, 880, 820
νC–O	1308	1264
δC–H _{arom}	758	755

v- estiramento, δ- deformação

Não foram realizadas análises elementares das amostras de PET_{20H}-SURMOFs, uma vez que MOFs ocorrem na superfície do polímero e não em toda sua extensão, o que pode ser interpretado como uma mistura de dois compostos ao se analisar o *bulk*.

A análise térmica das amostras **RT2** e **HT2** foi realizada em atmosfera de ar sintético e as curvas TG, DTG e DTA estão representadas na Figura V.21, V.22 e V.23 respectivamente. Os resultados dos dois materiais foram comparados aos da amostra **RT1**, por questões de similaridade.

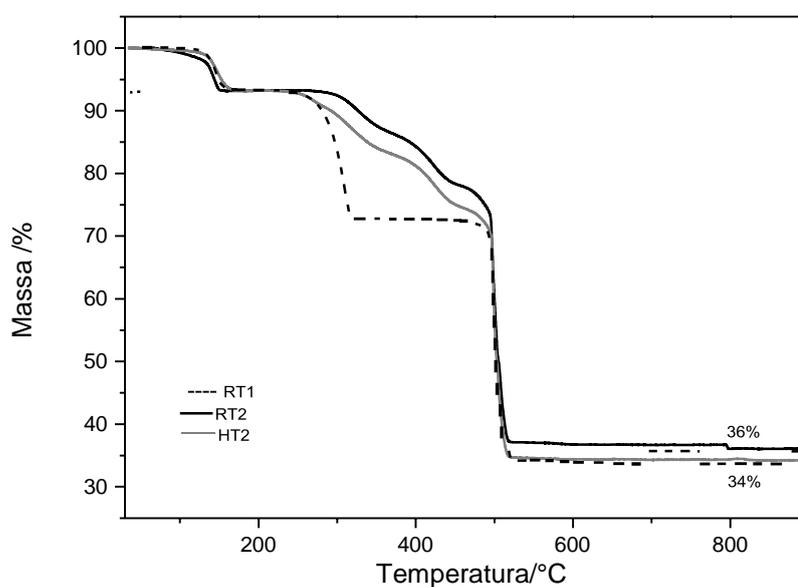


Figura V. 21. Curvas TG das amostras **RT1**, **RT2** e **HT2** realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

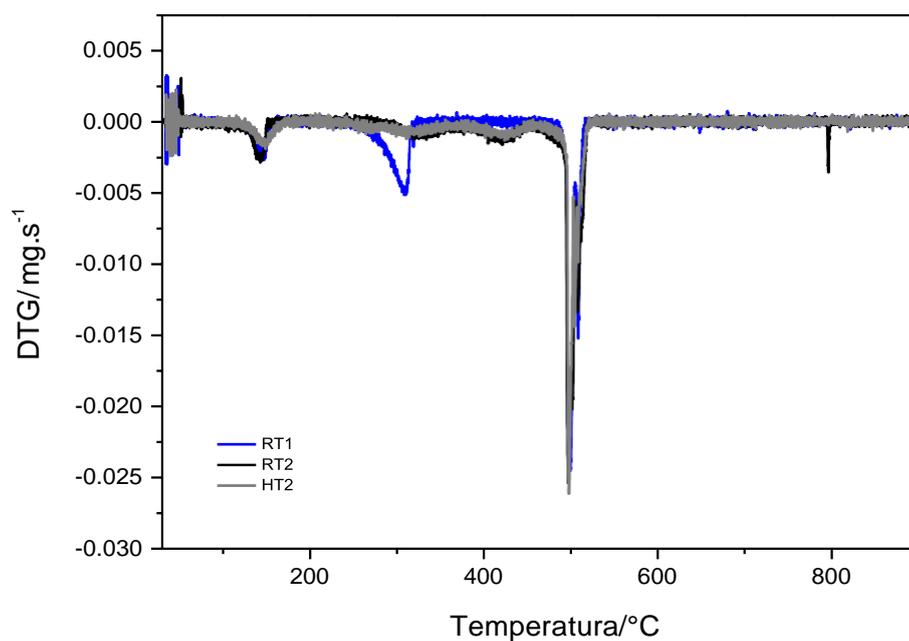


Figura V. 22. Curvas DTG das amostras RT1, RT2 e HT2 realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

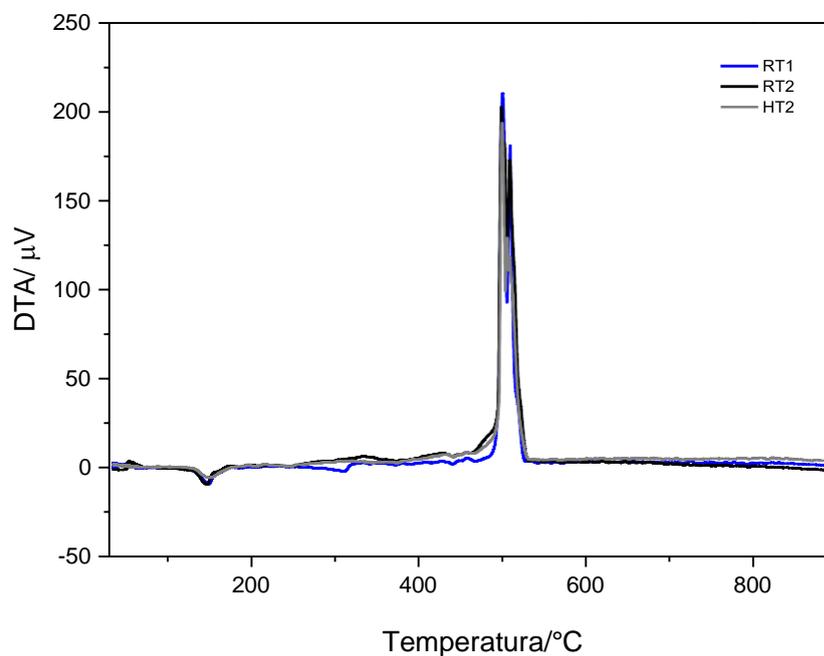


Figura V. 23. Curvas DTA das amostras RT1, RT2 e HT2 realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

As curvas TG, DTG e DTA das PET₂₀-SURMOFs obtidas apresentam o mesmo perfil do composto **RT1**. Ambas amostras apresentam uma perda equivalente à de **RT1**, evento endotérmico associado à perda de moléculas de água de hidratação, ocorrendo próximo a 146 °C. O segundo evento, que se realiza na faixa de de 176,6 a 456,2 °C para **RT2** e de 168,5 a 453,6 °C para **HT2** possui um perfil de perda menos acentuada que **RT1**, porém numa faixa de temperatura próxima à faixa que essa amostra apresentou o mesmo evento, o que provavelmente se deve à presença da MOF apenas na superfície do polímero. Esse evento também pode estar associado a moléculas de água presentes nos defeitos da superfície ou em alguns poros presentes na estrutura do material. O terceiro evento (456,2 a 901,9 °C- **RT2** e 453,6 a 901,7 °C- **HT2**) pode ser associado à termo decomposição das PET_{20H}-SURMOFs. A análise térmica do **PET₂₀** encontra-se na Figura B.1 do Anexo B.

Os padrões de raios X para as amostras **RT2** e **HT2** estão mostrados na Figura V.24.

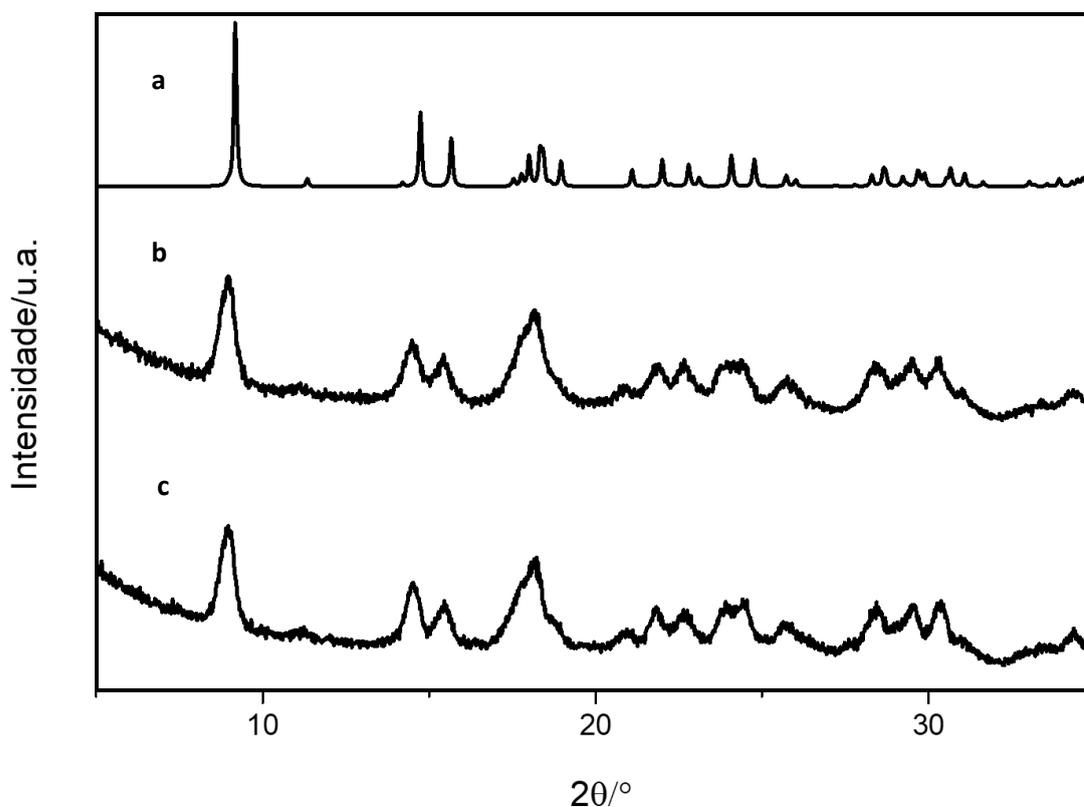


Figura V. 24. (a) Padrão de difração simulado a partir da estrutura cristalina determinada por difração de monocristal do composto Tb₂(BDC)₃(H₂O)₄.³ Padrões de difração por policristais experimentais dos compostos (b) **RT2** e (c) **HT2**. Os padrões experimentais foram obtidos utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente.

Pode-se observar que os padrões de difração de ambas as amostras coincidem com o padrão de difração do composto cuja estrutura foi determinada por difração de monocristal por Yaghi et.al.¹ Percebe-se que tanto **RT2**, quanto **HT2**, apresentam uma linha base ruidosa, indicando um pequeno perfil cristalino dos materiais, independentemente do método de síntese empregado. Esse fato provavelmente se deve à ordem de curto alcance das PET_{20H}-SURMOFs, que estão condicionadas a estenderem a sua estrutura utilizando o tereftalato (grupo extensor) proveniente da hidrólise da superfície do PET, o que provavelmente não ocorre com grande homogeneidade, levando à formação de uma rede com considerável desorganização quando comparada à uma rede obtida pelo ligante tereftalato em solução.

As imagens de MEV obtidas para as PET_{20H}-SURMOFs podem ser visualizadas na Figura V.25.

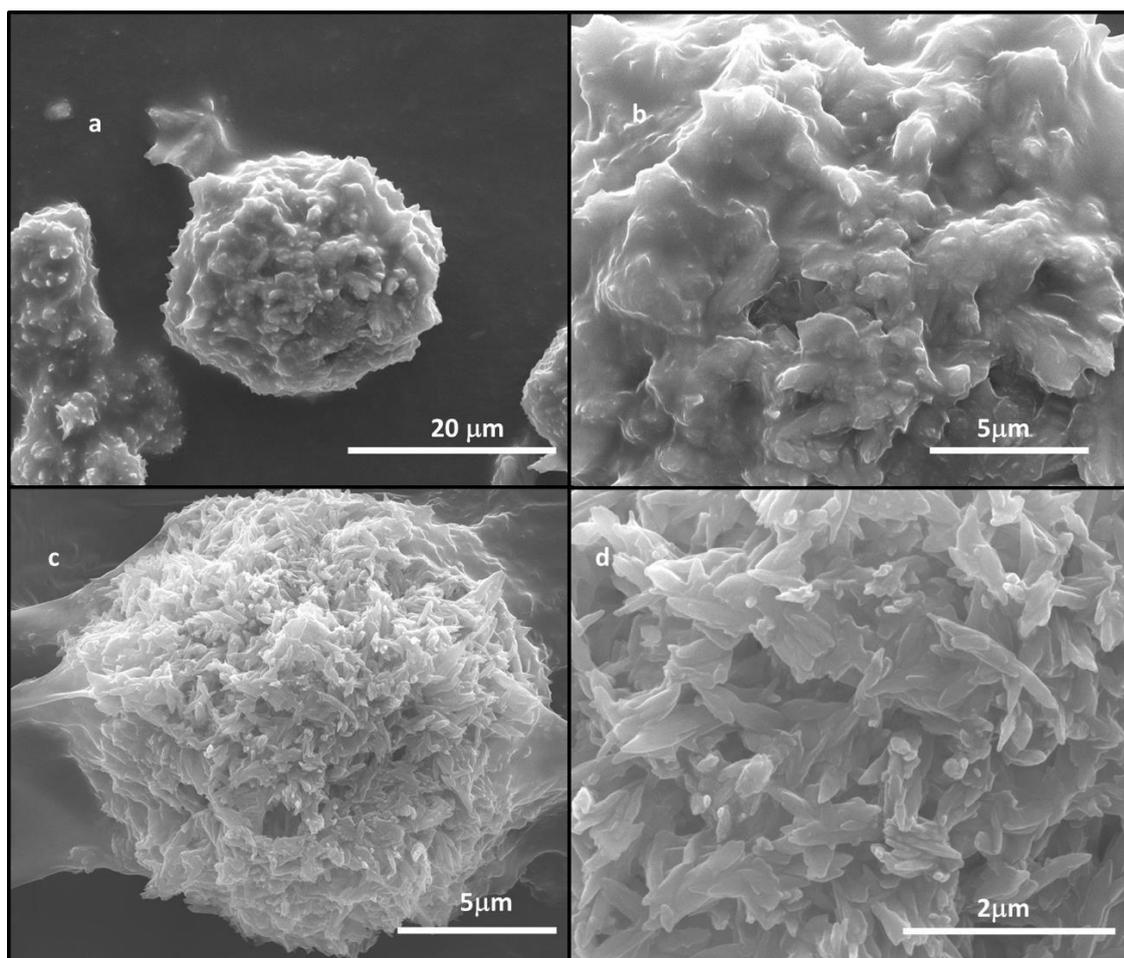


Figura V. 25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de **RT2** com aumento de (a) 5.000 vezes e (b) 15.000 vezes; **HT2** com aumento de (c) 15.000 vezes e (d) 50.000 vezes.

A morfologia das PET_{20H} -SURMOFs **RT2** e **HT2** sintetizadas são semelhantes às das MOFs **RT1** e **HT1**, respectivamente, diferindo no tamanho dos agregados, o que já era esperado, uma vez que estes estariam condicionados ao tamanho das partículas do PET moído. É possível observar a manutenção do padrão de cristalinidade observado para as MOFs **RT1** e **HT1**, uma vez que a síntese hidrotérmica favorece a formação de partículas com morfologia mais cristalina quando comparada à síntese realizada à temperatura ambiente.

A Figura V.26 apresenta os gráficos com distribuição de partículas de **RT2** e **HT2**.

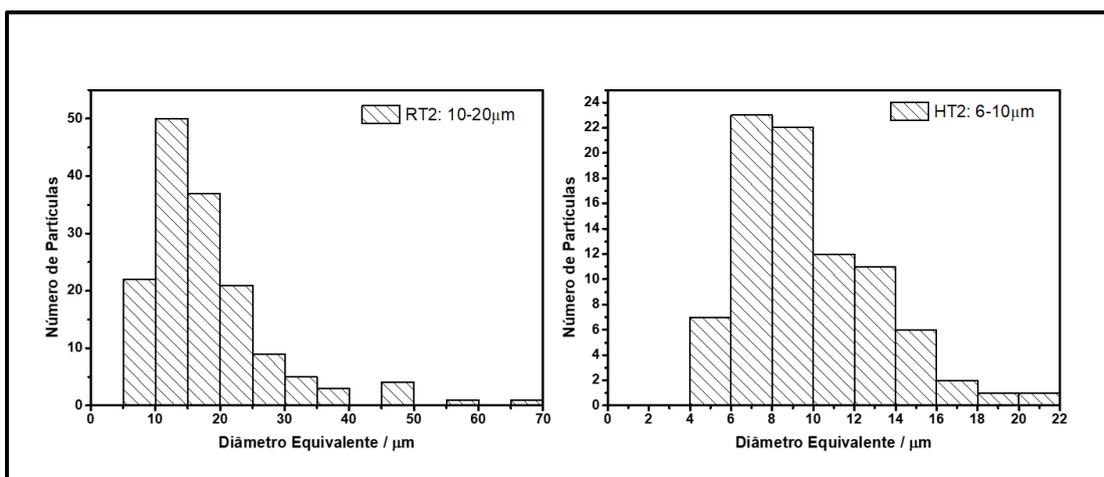


Figura V. 26. Distribuição de tamanho de partículas de (a) **RT2** e (b) **HT2**.

Percebe-se que as amostras apresentam tamanhos de partícula entre 10 e 20 μm (**RT2**) e 6 e 10 μm (**HT2**). Além disso, comparando-se com o tamanho de partícula do ligante PET_{20H} , observa-se que houve uma redução no tamanho de partículas médio após a síntese pelo método hidrotérmico, enquanto que a síntese a temperatura ambiente não diminuiu de forma generalizada os tamanhos das partículas do sistema.

V.3.3.2. Caracterização das PET-SURMOFs em Placa (PET_{PLH}-SURMOFs)

As PET_{PLH}-SURMOFs foram preparadas sobre as placas de PET previamente hidrolisadas (Capítulo IV) pelos métodos LBL (amostra **P1**) e hidrotérmico (**HTP1**) e foram caracterizadas usando-se espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

Os espectros obtidos na região do infravermelho para **P1** e **HTP1** estão representados na Figura V.27.

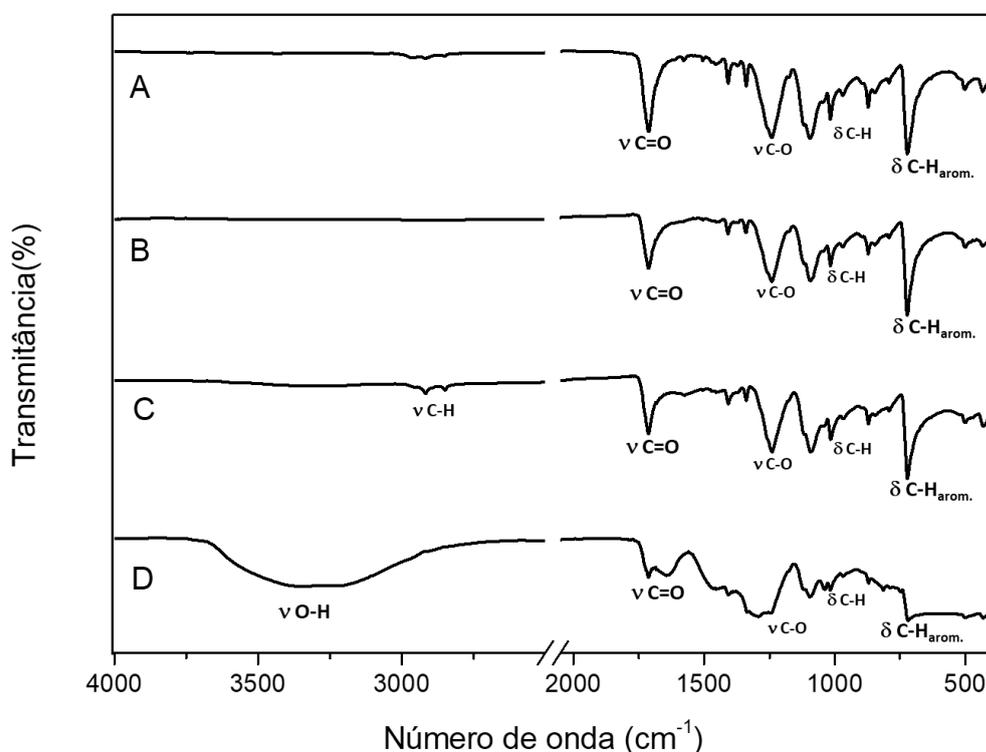


Figura V. 27. Espectros de absorção na região do infravermelho para (a) **PET_{PL}**, (b) **PET_{PLH}**, (c) **P1** e (d) **HTP1** obtidos usando o método ATR.

Os espectros de **PET_{PL}**, **PET_{PLH}** e **P1** apresentam um perfil bastante semelhante, com bandas referentes ao estiramento da ligação C=O centradas em aproximadamente 1714 cm⁻¹, estiramento da ligação C=C do anel benzênico em aproximadamente 1410 cm⁻¹, além das deformações das ligações C-H descritas na Tabela V.7, que também apresenta a atribuição das principais bandas presentes nos espectros de cada amostra. O espectro no infravermelho para **HTP1** é bem distinto dos demais, apresentando uma banda larga centrada em 3314 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação O-H. O alargamento da banda

se deve provavelmente ao estabelecimento de ligação de hidrogênio envolvendo os grupos hidroxila de ácido carboxílico e também à presença de água na superfície do material. A banda referente ao $\nu\text{C}=\text{O}$ de **HTP1** também se apresenta alargada, centrada em 1665 cm^{-1} . O aspecto dessa banda é característico de carbonila de ácido acético¹⁹, o que está em conformidade com o procedimento experimental, visto que a síntese da $\text{PET}_{\text{PL}}\text{-SURMOF}$ foi realizada em presença de ácido acético e o deslocamento para número de onda menor pode evidenciar a coordenação ao térbio pelo grupo carboxilato (a banda referente ao $\nu\text{C}=\text{O}$ de ácido acético livre se encontra centrada em 1720 cm^{-1}).

Tabela V. 7. Atribuição das principais bandas de **PET_{PL}**, **PET_{PLH}** e **P1** e **HTP1**.

Atribuições	Número de onda (cm^{-1})			
	PET_{PL}	PET_{PLH}	P1	HTP1
$\nu\text{O}-\text{H}$	-	-	-	3314
$\nu\text{C}-\text{H}$	2960	-	2921	-
$\nu\text{C}=\text{O}$	1714	1713	1714	1665
$\nu\text{C}=\text{C}$	1411	1410	1406	-
$\delta\text{C}-\text{H}$	1096,1015, 966, 874	1090,1015, 971, 873	1091,1015, 966, 874	1096,1036,1009, 863
$\nu\text{C}-\text{O}$	1246	1242	1237	-
$\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$	718	722	717	716

ν - estiramento, δ - deformação

A Figura V.28 mostra os padrões de difração de raios X de **P1** e **HTP1** além dos padrões de difração de uma placa de PET não hidrolisada e outra submetida à hidrólise na melhor condição de reação (NaOH , 10 mol L^{-1} por 5h) conforme descrito no capítulo IV.

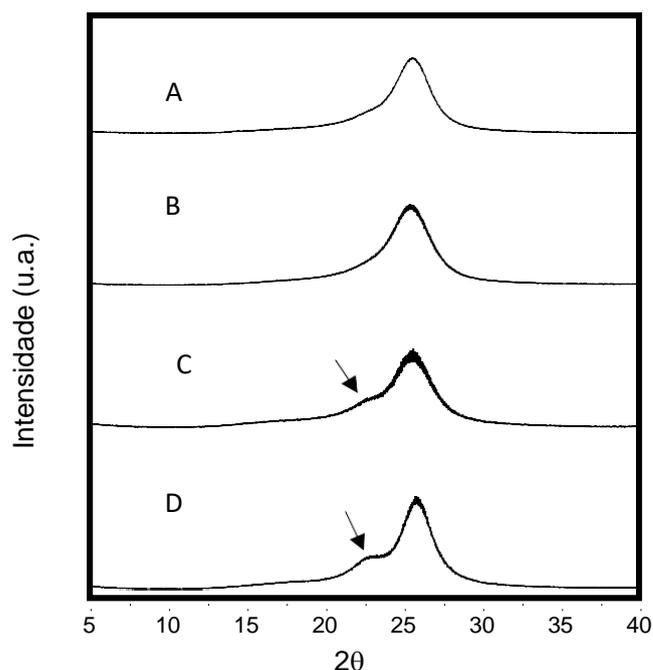


Figura V. 28. Padrões de difração experimentais de (a) **PET_{PL}**, (b) **PET_{PLH}** e dos materiais (c) **P1** e (d) **HTP1**. Os padrões experimentais foram obtidos utilizando-se tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente.

Os padrões de difração apresentaram um pico comum em 2θ igual a 25° correspondente ao PET.²⁰ Nas amostras **P1** e **HTP1**, percebe-se um ombro centrado em 2θ igual a $22,6^\circ$ (indicado pelas setas na Figura V.29) presente no padrão de difração do **PET₂₀** e do **PET_{20H}**, (Figura IV.9, capítulo IV), bem como no padrão de difração das MOFs e **PET₂₀-SURMOFs** previamente apresentadas. Esse ombro pode estar relacionado com a modificação química e estrutural da superfície do PET.

Foram obtidas imagens de MEV para os materiais obtidos com o intuito de se avaliar a morfologia da superfície das amostras. A Figura V.29 apresenta os resultados das PET_{PLH}-SURMOFs **P1** e **HTP1** em comparação com a placa de PET hidrolisada. A Figura IV.5 no Capítulo IV, apresenta as imagens de MEV obtidas para a amostra de **PET_{PL}** não hidrolisada.

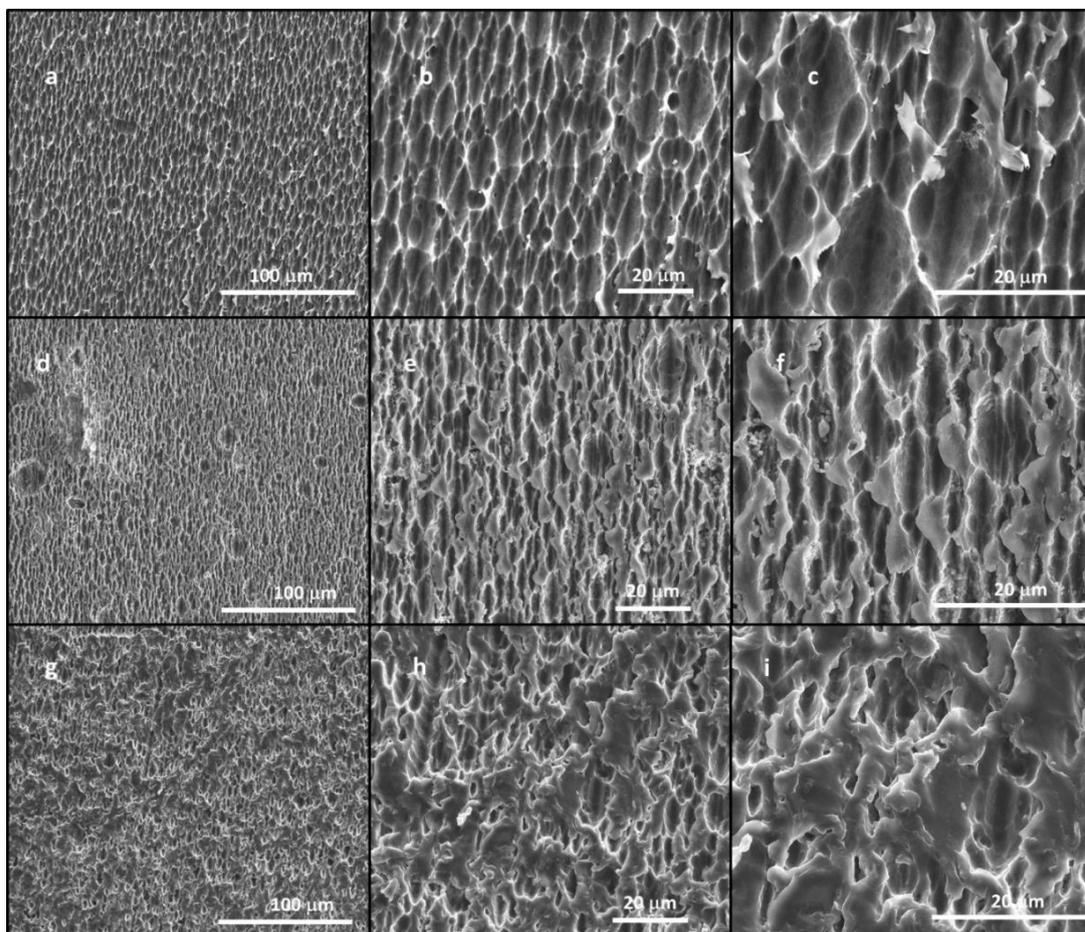


Figura V. 29. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a-c) uma placa de PET hidrolisada com NaOH, de (d-f) **P1** e de (g-i) **HTP1**. As imagens da esquerda para a direita para cada amostra possuem aumento de 1.000, 3.000 e 6.000 vezes, respectivamente.

A placa de PET hidrolisada apresenta sulcos em sua superfície evidenciadas na Figura V.29c, que são atribuídas à atuação do hidróxido de sódio concentrado na reação de hidrólise do PET levando à escamação da superfície e exposição dos grupos carboxilato na superfície conforme anteriormente discutido no capítulo IV. Esses grupos disponíveis na superfície, ao entrar em contato com a solução de íons Tb^{3+} formam agregados que se organizam preenchendo os sulcos da placa de PET hidrolisada. A formação da estrutura do material é mostrada nas Figuras V.29f para a amostra **P1** e V.29i

para a amostra **HTP1**. É possível observar que a amostra **HTP1** sintetizada em condições hidrotermais apresenta uma camada mais espessa que a camada formada na amostra **P1**. As Figuras V.30a e V.30b mostram as PET_{PLH} -SURMOFs **P1** e **HTP1** com maiores aumentos para melhor visualização dos sulcos formados e alguns deles preenchidos.

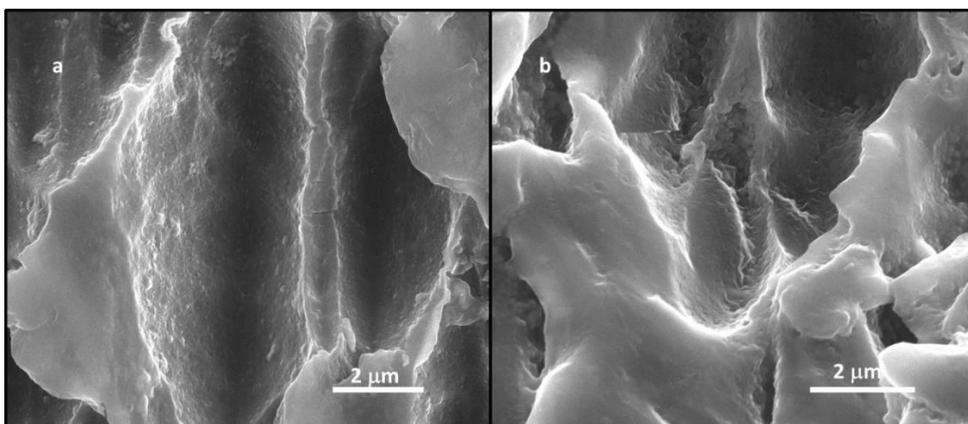


Figura V. 30.Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) **P1** e de (b) **HTP1**. A imagem da esquerda está com aumento de 25.000 vezes, e a da direita, 30.000 vezes.

Pela diferença de nível de profundidade, percebe-se que o preenchimento dos sulcos da amostra **HTP1** é mais denso e compacto que aquele observado para a amostra **P1**. Esse fato pode ser associado às condições de síntese hidrotérmica, como por exemplo o resfriamento lento, após manutenção em temperatura elevada, favorecendo a deposição e formação de uma PET_{PLH} -SURMOF mais agregada à superfície da placa de PET hidrolisada.

Utilizando a microscopia de força atômica (MFA) (Figura V.31), pode-se observar mais detalhadamente as modificações na superfície dos materiais.

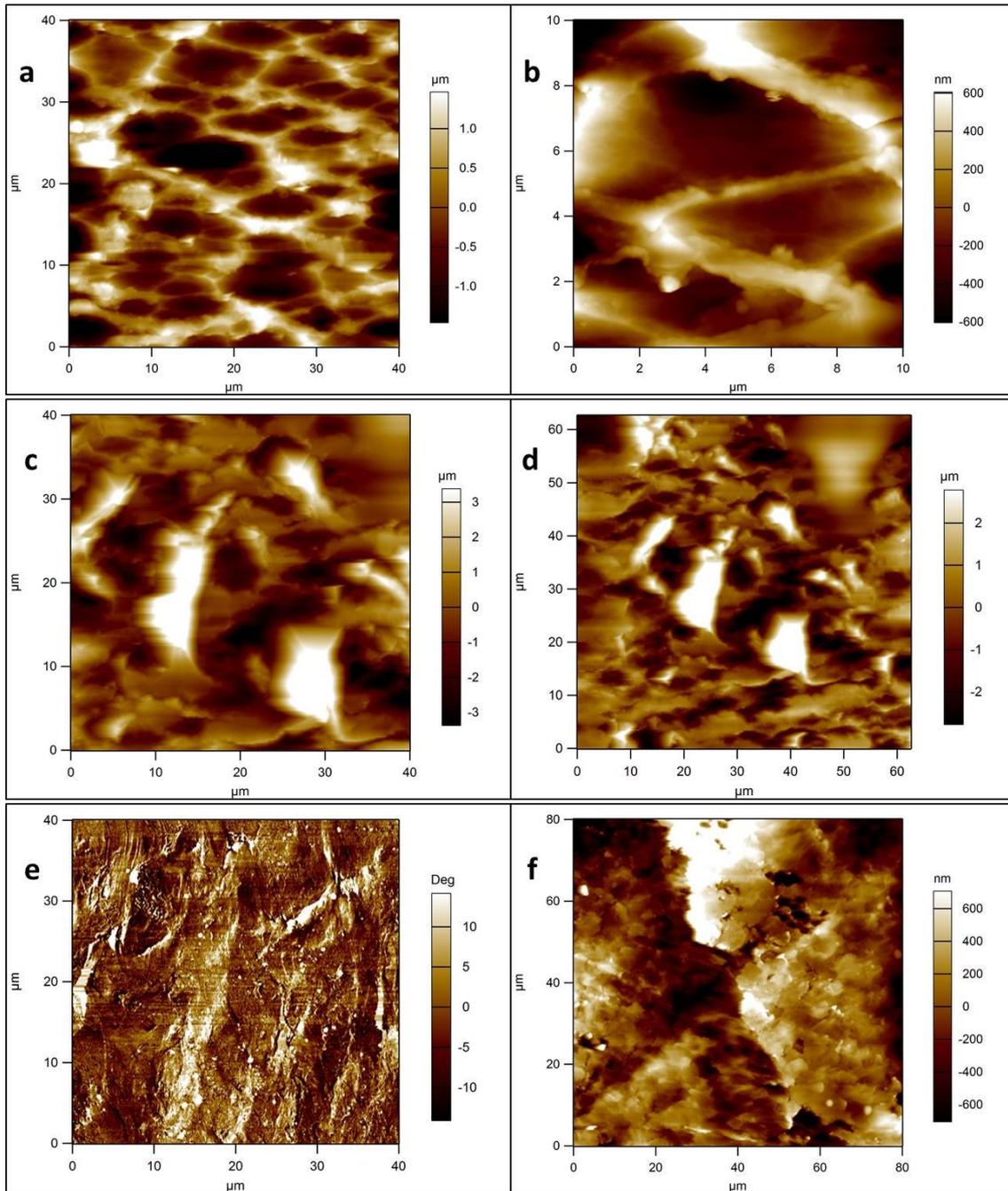


Figura V. 31. Imagens de microscopia de força atômica de PET com área de varredura de (a) $1600 \mu\text{m}^2$ e (b) $100 \mu\text{m}^2$; **P1** com área de varredura de (c) $1600 \mu\text{m}^2$ e (d) $3600 \mu\text{m}^2$; **HTP1** com área de varredura de (e) $1600 \mu\text{m}^2$ e (f) $6400 \mu\text{m}^2$.

As imagens corroboram o que foi observado nas imagens de MEV, em que se observam sulcos formados na superfície do PET_{PL} provavelmente causados pela hidrólise do polímero (Figuras V.31a e V.31b). Nas imagens da amostra **P1** (Figuras V.31c e V.31d) observam-se estruturas que aparentam preencher parcialmente os sulcos observados nas imagens do PET_{PLH}, o que

também corrobora o que foi observado nas imagens de MEV para esta amostra, e que podem ser atribuídas à formação das MOFs de térbio (III) no interior dessas cavidades. Por fim, as imagens de MFA de **HTP1** apresentam, de acordo com o que era esperado após análise das imagens de MEV, um aumento considerável na deposição das estruturas contendo térbio nos sulcos da placa, podendo ser atribuído à formação de uma PET_{PLH} -SURMOF com recobrimento mais homogêneo quando comparado à estrutura de **P1**.

V.3.4. Ativação das MOFs e PET_{20H} -SURMOFs

Medidas de adsorção/dessorção para os compostos **RT1**, **HT1** e para os materiais **RT2** e **HT2** foram realizadas com a finalidade de avaliar a porosidade, bem como suas áreas específicas após procedimento de ativação. As isotermas obtidas, juntamente com a distribuição dos volumes dos poros estão apresentadas nas Figuras V.32 para ativação por troca de solventes e V.33 para a ativação por aquecimento.

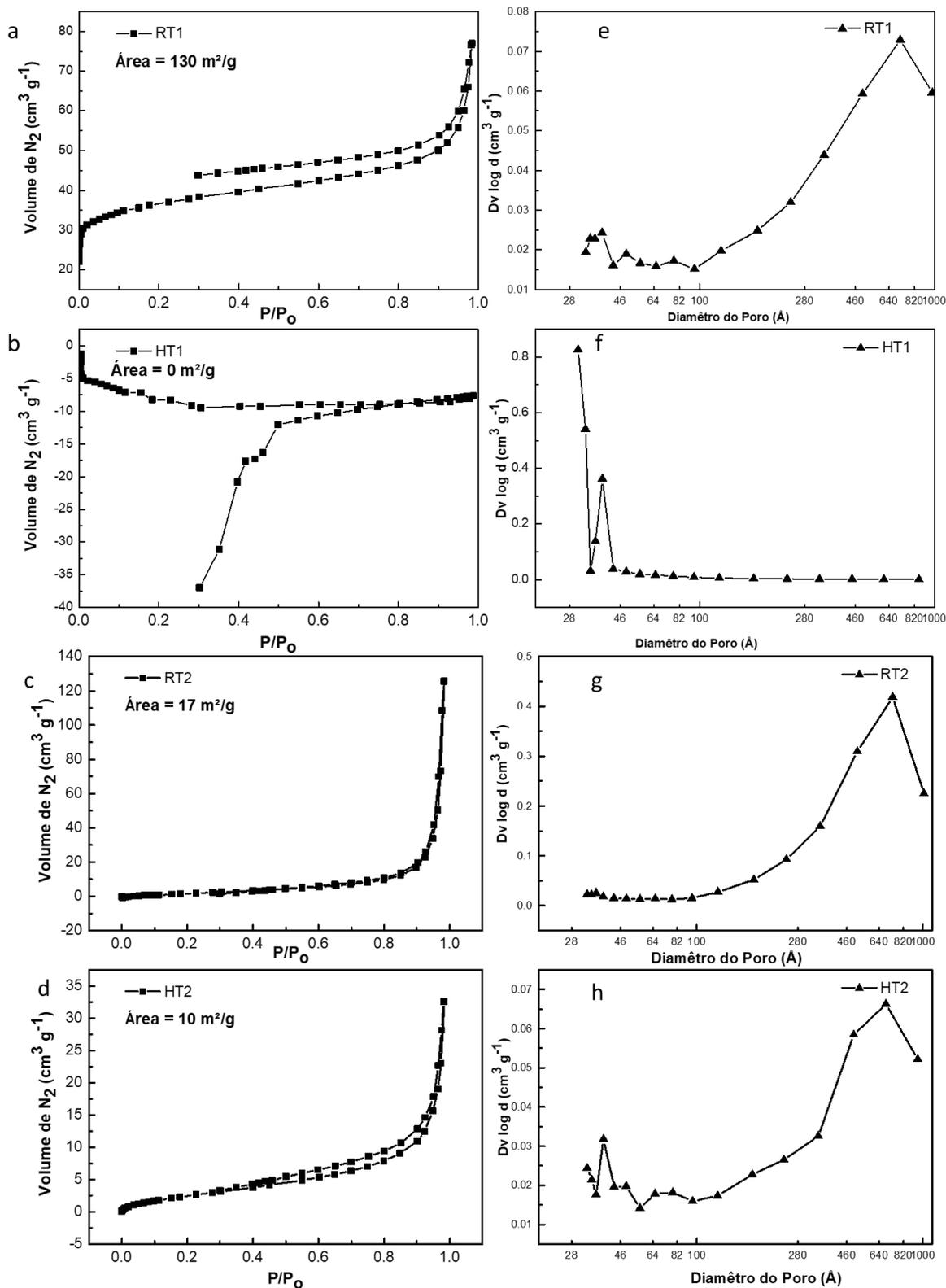


Figura V. 32 Área superficial após ativação por troca de solventes de (a) RT1, (b) HT1, (c) RT2 e (d) HT2; distribuição de tamanhos de poros após ativação por troca de solventes de (e) RT1; (f) HT1, (g) RT2 e (h) HT2.

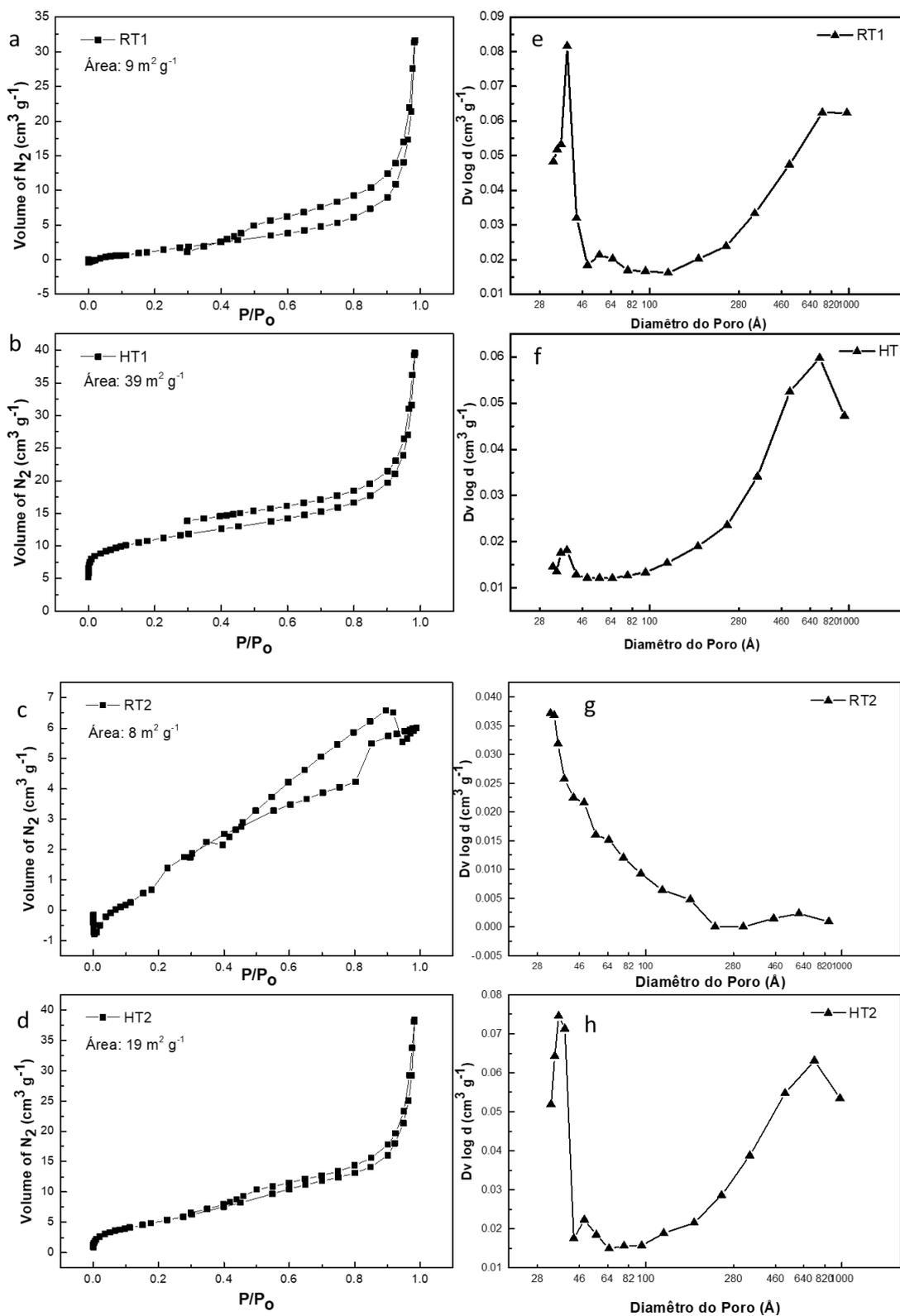


Figura V. 33. Área superficial após ativação por aquecimento de (a) RT1, (b) HT1, (c) RT2 e (d) HT2; distribuição de tamanhos de poros após aquecimento de (e) RT1; (f) HT1, (g) RT2 e (h) HT2.

Ao se observar as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras das MOFs e PET-SURMOFs obtidas após a desobstrução dos poros pela troca de solventes, e posteriormente por aquecimento, percebe-se uma tendência de acordo com as condições de síntese adotada. Nos materiais preparados a temperatura ambiente, ocorre uma diminuição da área superficial, de 130 para 9 m² g⁻¹ (**RT1**) e de 17 para 8 m² g⁻¹ em **RT2**, indicando um possível colapso da estrutura de poros das amostras, o que já era esperado, visto que na síntese da MOF [Tb₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n reportada por Yaghi¹ houve colapso da amostra após tentativa de liberação dos poros por aquecimento. Além disso, por se tratarem de MOFs e SURMOFs de primeira geração, os resultados estão coerentes, pois os centros metálicos não apresentam a robustez necessária para manterem a estrutura intacta desses materiais.²¹ Comparando-se a área de **RT1** e **RT2**, nota-se que a área da PET_{20H}-SURMOF (**RT2**) é menor que a da MOF (**RT1**), uma vez que a PET-SURMOF provavelmente apresenta canais de poros de menor extensão.

As amostras sintetizadas em condições hidrotérmicas, **HT1** e **HT2**, apresentaram comportamento inverso das amostras **RT1** e **RT2**. Inicialmente a MOF **HT1** não apresentou área e a PET_{20H}-SURMOF **HT2** indicou área de 10 m² g⁻¹ evidenciando que a troca de solvente nos poros não foi efetiva no primeiro caso e pouco efetiva no segundo caso. Após aquecimento, ocorreu um aumento na área superficial: 39 m² g⁻¹ para **HT1** e 19 m² g⁻¹ para **HT2**. Comparando-se as áreas finais de **RT1** (9 m² g⁻¹) e **RT2** (8 m² g⁻¹) com **HT1** (39 m² g⁻¹) e **HT2** (19 m² g⁻¹), percebe-se que os materiais sintetizados em condições hidrotérmicas apresentam maior área e maior estabilidade para remoção de moléculas em seus poros do que os materiais sintetizados em temperatura ambiente, fato que pode ser justificado pelas condições de síntese hidrotérmica, que propiciam a formação de estruturas mais organizadas, estáveis e com maior cristalinidade.⁵

Em relação aos diâmetros dos poros, pode-se concluir que todas as amostras apresentam mesoporos com diâmetros na faixa de 4 nm em menor extensão e macroporos com distribuição em torno de 64 nm segundo a classificação da IUPAC.²²

V.4. Referências Bibliográficas

- (1) Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 1651-1657.
- (2) Vagin, S.; Ott, A. K.; Rieger, B. Paddle-Wheel Zinc Carboxylate Clusters as Building Units for Metal-Organic Frameworks. *Chemie Ingenieur Technik* **2007**, *79*, 767-780.
- (3) Cook, T. R.; Zheng, Y.-R.; Stang, P. J. Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 734-777.
- (4) Leila, M.; Jafar, J.; Mohammad Ali, S.; Shahin, B.; Sayfoddin, J. Hydrothermal synthesis and characterization of hydroxyapatite and fluorhydroxyapatite nano-size powders. *Biomedical Materials* **2010**, *5*, 045004.
- (5) Suchanek, W. L.; Riman, R. E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. *Advances in Science and Technology* **2006**, *45*, 184-193.
- (6) Yang, W.; Feng, J.; Zhang, H. Facile and rapid fabrication of nanostructured lanthanide coordination polymers as selective luminescent probes in aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 6819-6823.
- (7) Shekhah, O.; Wang, H.; Strunskus, T.; Cyganik, P.; Zacher, D.; Fischer, R.; Wöll, C. Layer-by-Layer Growth of Oriented Metal Organic Polymers on a Functionalized Organic Surface. *Langmuir* **2007**, *23*, 7440-7442.
- (8) Leite, A. K. P.; Barros, B. S.; Kulesza, J.; Nascimento, J. F. S. d.; Melo, D. M. d. A.; Oliveira, A. A. S. d. Modulator Effect of Acetic Acid on the Morphology of Luminescent Mixed Lanthanide-Organic Frameworks. *Materials Research* **2017**, *20*, 681-687.
- (9) Deleu, W. P. R.; Stassen, I.; Jonckheere, D.; Ameloot, R.; De Vos, D. E. Waste PET (bottles) as a resource or substrate for MOF synthesis. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 9519-9525.
- (10) Mu, B.; Li, F.; Huang, Y.; Walton, K. S. Breathing effects of CO₂ adsorption on a flexible 3D lanthanide metal–organic framework. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 10172-10178.

- (11) Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. A Microporous Lanthanide–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 2590-2594.
- (12) Wang, Y.; Kretschmer, K.; Zhang, J.; Mondal, A. K.; Guo, X.; Wang, G. Organic sodium terephthalate@graphene hybrid anode materials for sodium-ion batteries. *RSC Advances* **2016**, *6*, 57098-57102.
- (13) Park, Y.; Shin, D.-S.; Woo, S. H.; Choi, N. S.; Shin, K. H.; Oh, S. M.; Lee, K. T.; Hong, S. Y. Sodium Terephthalate as an Organic Anode Material for Sodium Ion Batteries. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3562-3567.
- (14) Kaduk, J. Terephthalate salts: salts of monopositive cations. *Acta Crystallographica Section B* **2000**, *56*, 474-485.
- (15) Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 4283-4374.
- (16) SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W.: *Química Inorgânica*; 4^o ed.: Porto Alegre, 2008.
- (17) Lever, A. B. P.: *Inorganic Electronic Spectroscopy*; Elsevier Publishing Company: London, UK., 1968.
- (18) Cotton, S.: *Lanthanide and Actinide Chemistry*. Chichester, UK, 2006.
- (19) Turi, L.; Dannenberg, J. J. MOLECULAR-ORBITAL STUDY OF ACETIC-ACID AGGREGATION .1. MONOMERS AND DIMERS. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12197-12204.
- (20) Demirel, B.; Yaraş, A.; EIÇİÇEK, H.: *Crystallization Behavior of PET Materials*, 2011; Vol. 13.
- (21) Frem, R. C. G.; Arroyos, G.; Flor, J. B. d. S.; Alves, R. C.; Lucena, G. N.; Silva, C. M. d.; Coura, M. F. MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): UMA FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS. *Química Nova* **2018**, *41*, 1178-1191.
- (22) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark Alexander, V.; Olivier James, P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing Kenneth, S. W.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). In *Pure and Applied Chemistry*, 2015; Vol. 87; pp 1051.

Capítulo VI

Conclusões e perspectivas

VI.1. Conclusões

Neste trabalho, foram sintetizadas MOFs à base de térbio(III) e 1,4-benzenodicarboxilato (BDC) a temperatura ambiente (**RT1**) e sob condições hidrotérmicas (**HT1**). Para síntese desses compostos foi realizado o preparo do ligante 1,4-benzenodicarboxilato a partir do ácido 1,4-benzenodicarboxílico comercial, cujas caracterizações indicaram o produto obtido com elevada pureza.

As diferentes rotas sintéticas das MOFs levaram à formação de compostos com as seguintes fórmulas propostas a partir das análises térmica e elemental: $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4 \cdot 11H_2O$ para a amostra **RT1** e $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$ para a amostra **HT1**. O método de síntese influenciou, portanto, no grau de hidratação dos produtos. As medidas de difração de raios X por policristais corroboraram com a estrutura determinada por difração de raios X por monocristal descrita por Yaghi e colaboradores, cuja fórmula é $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$. Além disso, as medidas de difração de raios X por policristais mostram que a cristalinidade da amostra obtida *via* síntese hidrotérmica foi maior que a da amostra produzida a temperatura ambiente. Esse fato, juntamente com as imagens de MEV para ambos os compostos confirmou a ideia de que o sistema hidrotérmico favorece a obtenção de estruturas mais cristalinas. Foi feito o estudo da luminescência das MOFs, concluindo-se que ambas as amostras apresentaram transições provenientes do térbio(III) e que estão de acordo com as atribuições descritas na literatura.

O estudo da hidrólise do polímero poli(tereftalato de etileno), PET, para disponibilização dos grupos tereftalatos utilizado para o crescimento das MOFs em superfície (PET-SURMOFs) mostrou que a condição ideal de hidrólise encontrada foi aquela com a amostra submetida a solução de NaOH 10 mol L⁻¹ durante 5 horas. Essa condição de hidrólise foi então utilizada, portanto, durante o desenvolvimento das SURMOFs PET_{PLH}-SURMOFs e PET_{20H}-SURMOFs.

As PET_{20H}-SURMOFs (**RT2** e **HT2**) apresentaram padrões de difração de raios X com picos correspondentes à MOF $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$, descrita por Yaghi, o que mostrou a eficiência do método empregado. Além disso, as curvas TG das amostras seguiram um perfil de perdas semelhantes ao da MOF **RT1**

previamente preparada. As imagens de MEV mostraram estruturas com morfologias cristalinas na superfície da amostra produzida em condições hidrotérmicas (**HT2**). As amostras apresentaram intensa luminescência, com transições eletrônicas que foram atribuídas ao íon térbio(III) atreladas ao efeito antena dos ligantes espaçadores.

A síntese para obtenção das PET_{PLH} -SURMOFs foi realizada pelo método *camada por camada* (**P1**) e em condições hidrotérmicas (**HTP1**). Comparando-se as imagens de MEV e AFM, com as imagens de MEV e AFM obtidas para PET_{PLH} juntamente com os padrões de difração de raios X das amostras, pôde-se concluir que houve uma modificação química e estrutural da superfície de PET_{PLH} , após essa amostra ter sido submetida aos procedimentos de síntese. A observação de luminescência em câmara de luz UV ($\lambda = 254$ nm) para as amostras **P1** e **HTP1** evidenciam que o térbio(III) coordenou-se ao íon tereftalato disponível na superfície da placa de PET previamente hidrolisada.

As MOFs e PET_{20H} -SURMOFs passaram por um processo de ativação dos poros com troca de solventes e posterior aquecimento para avaliação da área superficial. Medidas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K, revelaram as seguintes áreas: **RT1** (130; $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), **RT2** (17; $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), **HT1** (0; $39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e **HT2** (10; $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sendo a primeira área medida após troca de solventes e a segunda por aquecimento. Concluiu-se que os materiais sintetizados em condições hidrotérmicas apresentam maior área superficial após submetidos aos dois processos de ativação dos poros e maior estabilidade para remoção de moléculas em seus poros do que os materiais sintetizados a temperatura ambiente, fato que pode ser justificado pelas condições de síntese hidrotérmica, que propiciam estruturas mais organizadas, estáveis e com maior grau de cristalinidade. De forma geral, os materiais obtidos apresentaram áreas muito pequenas em comparação com as MOFs descobertas mais recentemente, porém, tal fato está de acordo com o esperado, uma vez que as MOFs e SURMOFs sintetizadas neste trabalho são classificadas como de primeira geração, em que o centro metálico é constituído por um átomo metálico que não apresenta robustez suficiente para sustentar a estrutura do composto quando este é submetido à remoção de moléculas hóspedes presentes em seu interior.

Dessa forma, o estudo de síntese desenvolvido neste trabalho alcançou os objetivos propostos, abrindo um vasto leque de aplicações de MOFs luminescentes crescidas em superfície de PET como própria fonte do ligante tereftalato.

VI.2 Perspectivas

Como perspectivas desse trabalho tem-se a aplicação desses materiais na área de sensores luminescentes, com especial atenção à área forense, na revelação de impressões digitais, visto que trabalhos preliminares foram reportados na literatura indicando crescimento de MOFs em superfície de proteínas.

Além disso, o desenvolvimento deste trabalho abriu um leque para o desenvolvimento de diversas MOFs montadas em superfícies de PET com potenciais aplicações em magnetismo, catálise, sensores e adsorventes.

Anexos

Anexo A- Estudo da hidrólise da superfície do PET

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras hidrolisadas estão representados na Figura A.1 e na Tabela A.1 estão apresentadas as atribuições das principais bandas. O código de cada amostra indica se a hidrólise foi ácida, com HNO₃, HA, ou básica, com NaOH, HB, seguida da concentração da solução (5 ou 10 mol L⁻¹) e do tempo de retirada do ambiente reacional (1 h a 5 h).

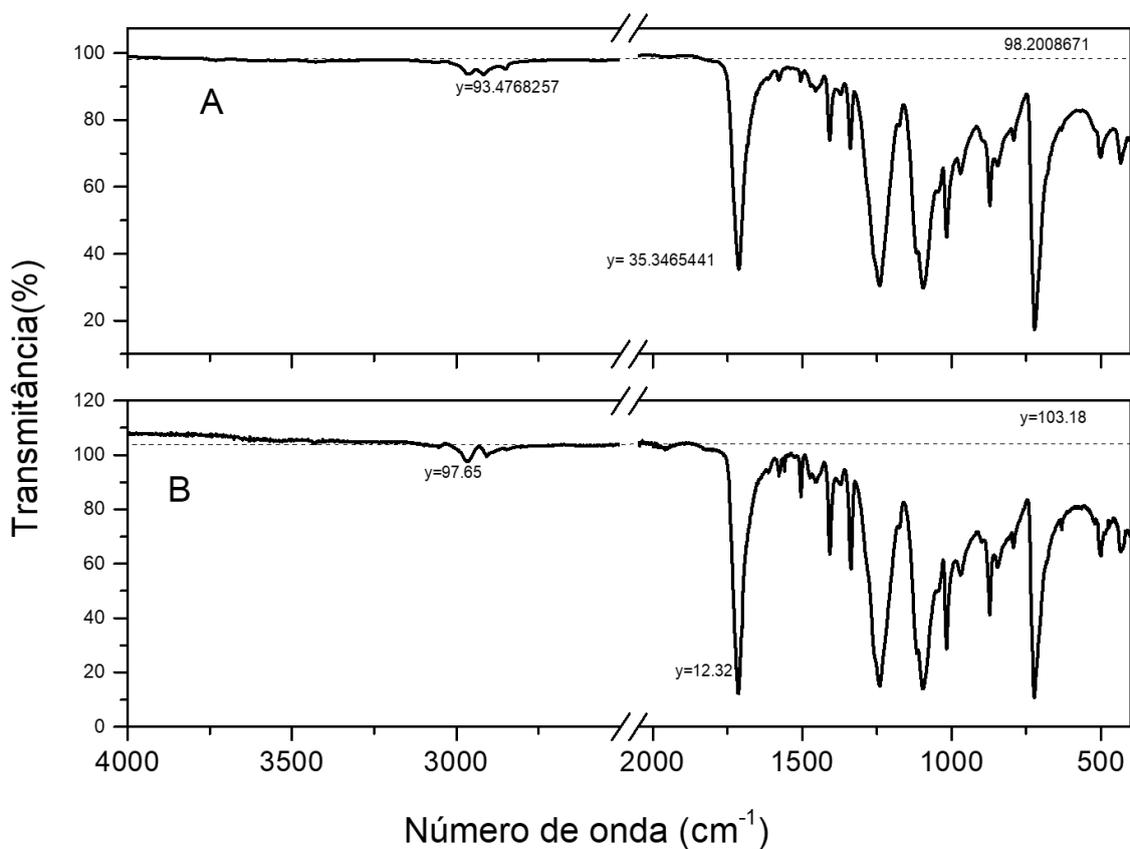


Figura A. 1. Espectros de absorção na região do infravermelho para (A) PET sem hidrólise e (B) para HA5M2H obtidos usando-se o método ATR.

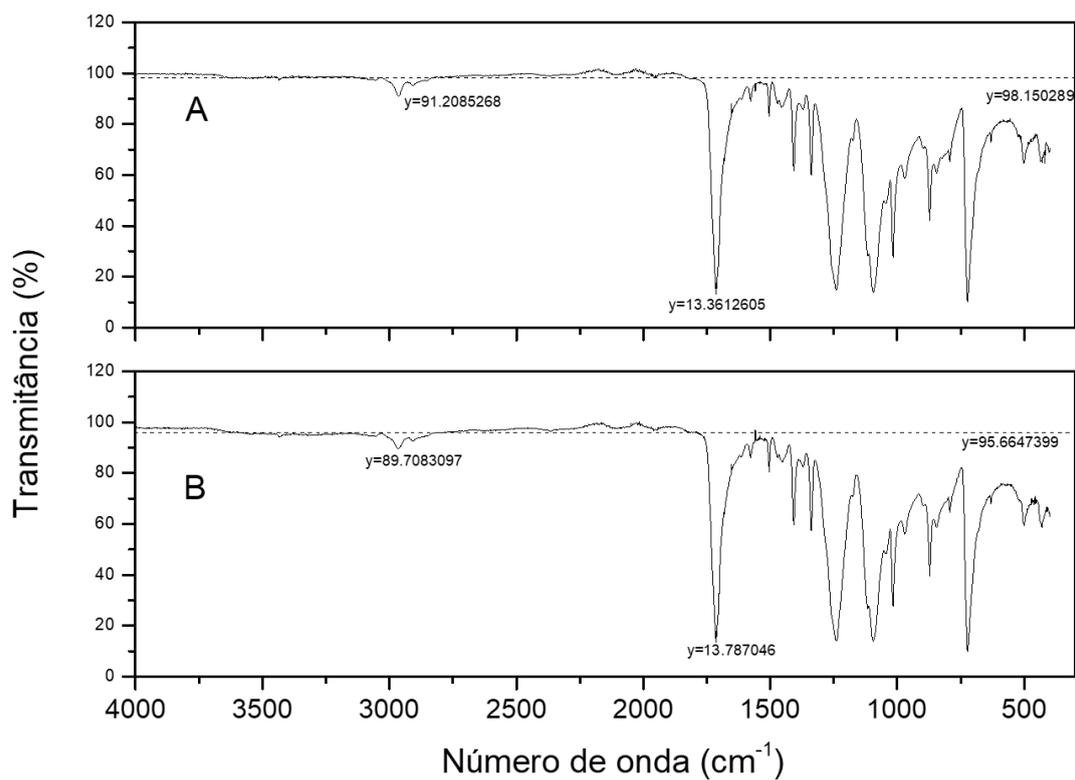


Figura A. 2. Espectros na região do infravermelho para (A) **HA5M3H** e para (B) **HA5M4H** obtidos usando-se o método ATR.

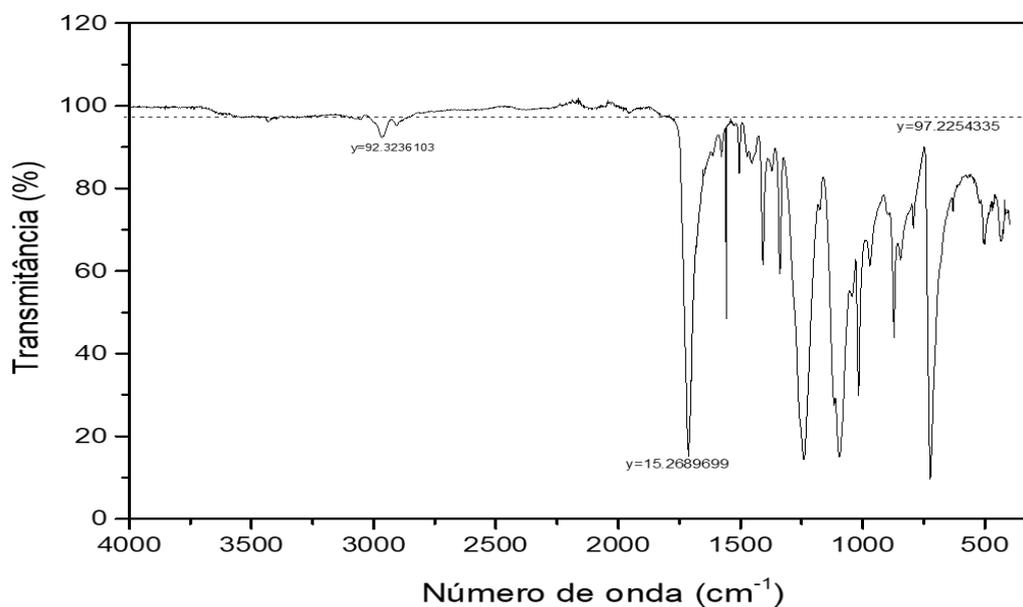


Figura A. 3. Espectro na região do infravermelho para **HA5M5H** obtido usando-se o método ATR.

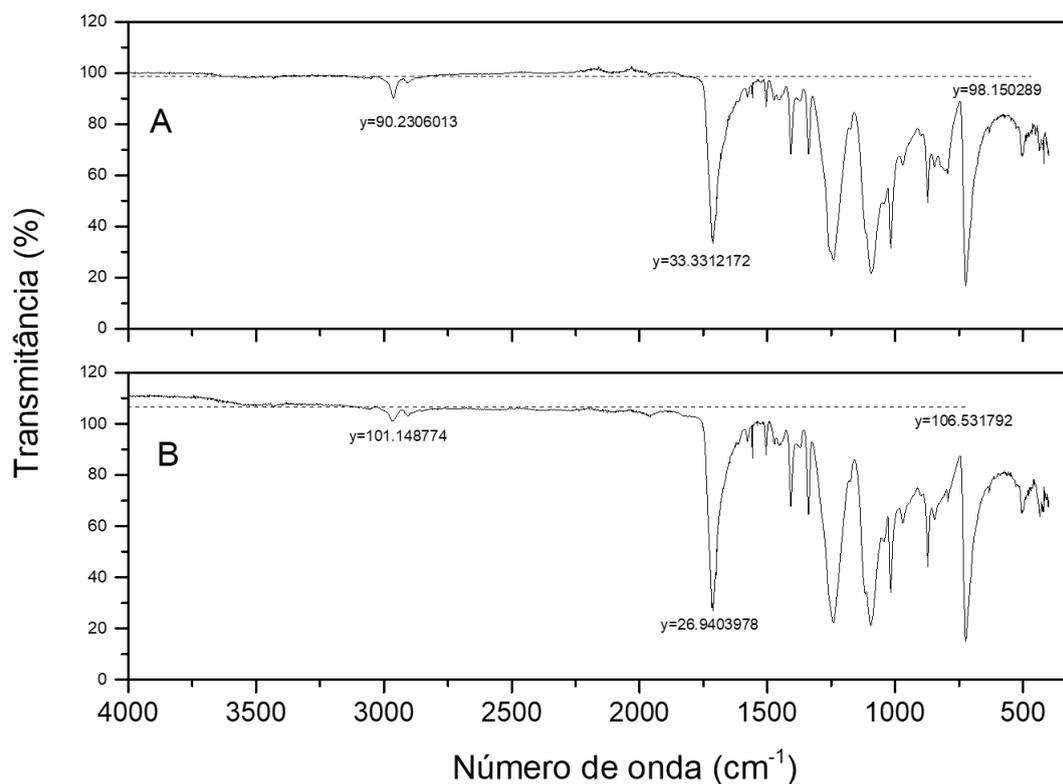


Figura A.4. Espectros na região do infravermelho para (A) **HA10M1H** e para (B) **HA10M2H** obtidos usando-se o método ATR.

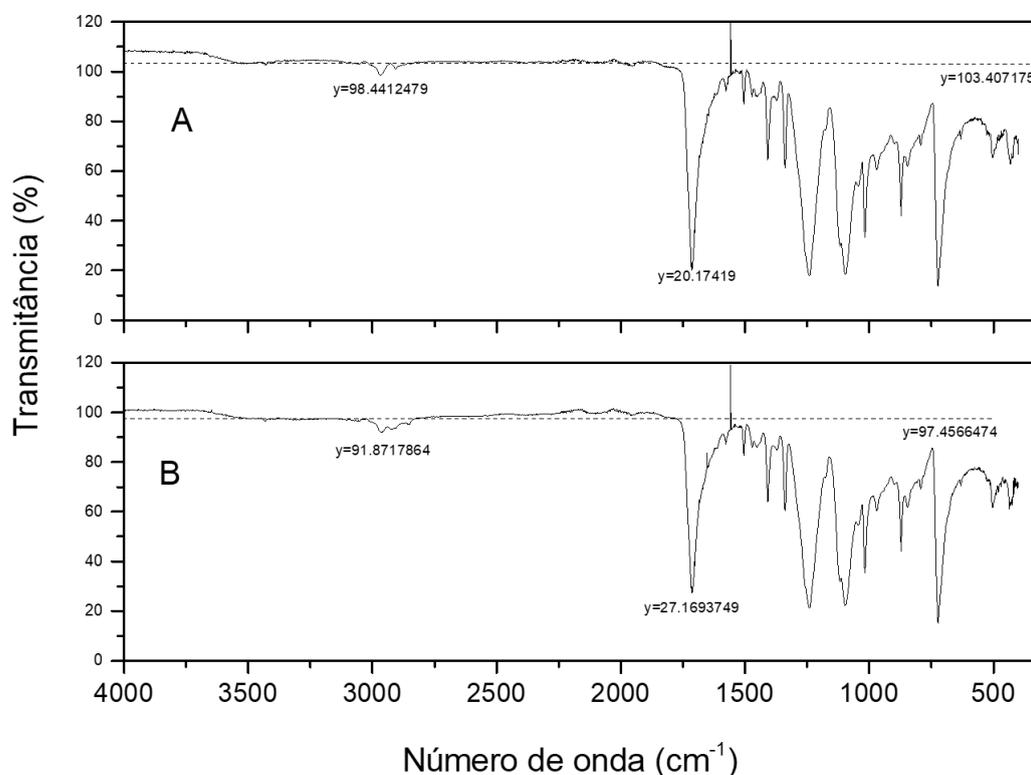


Figura A. 5. Espectros na região do infravermelho para (A) **HA10M3H** e para (B) **HA10M4H** obtidos usando-se o método ATR.

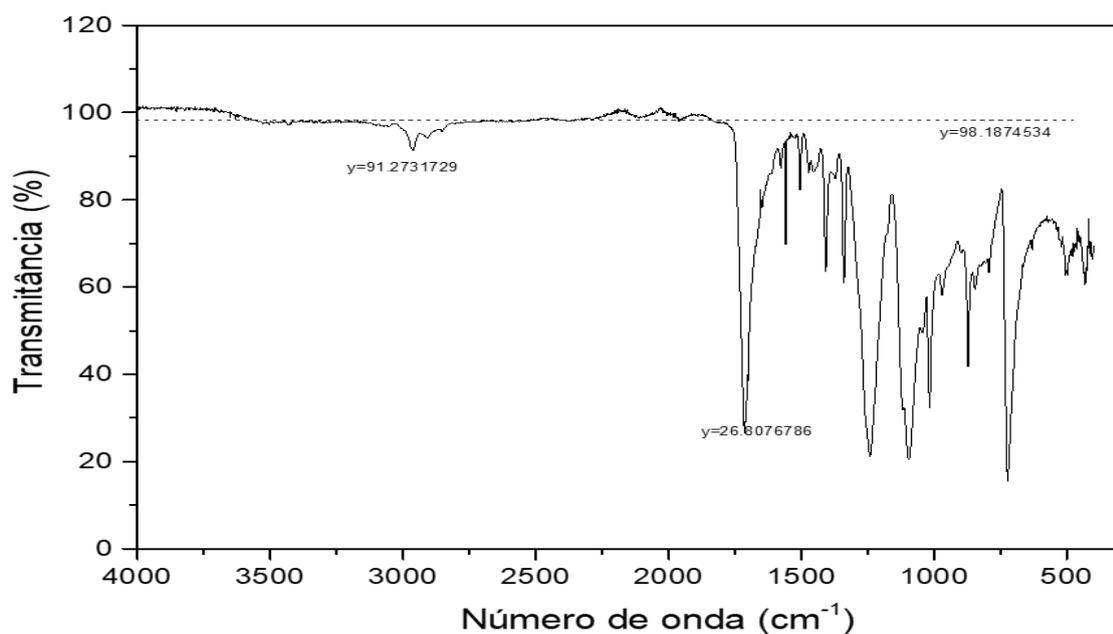


Figura A.6. Espectro na região do infravermelho para HA10M5H obtido usando-se o método ATR.

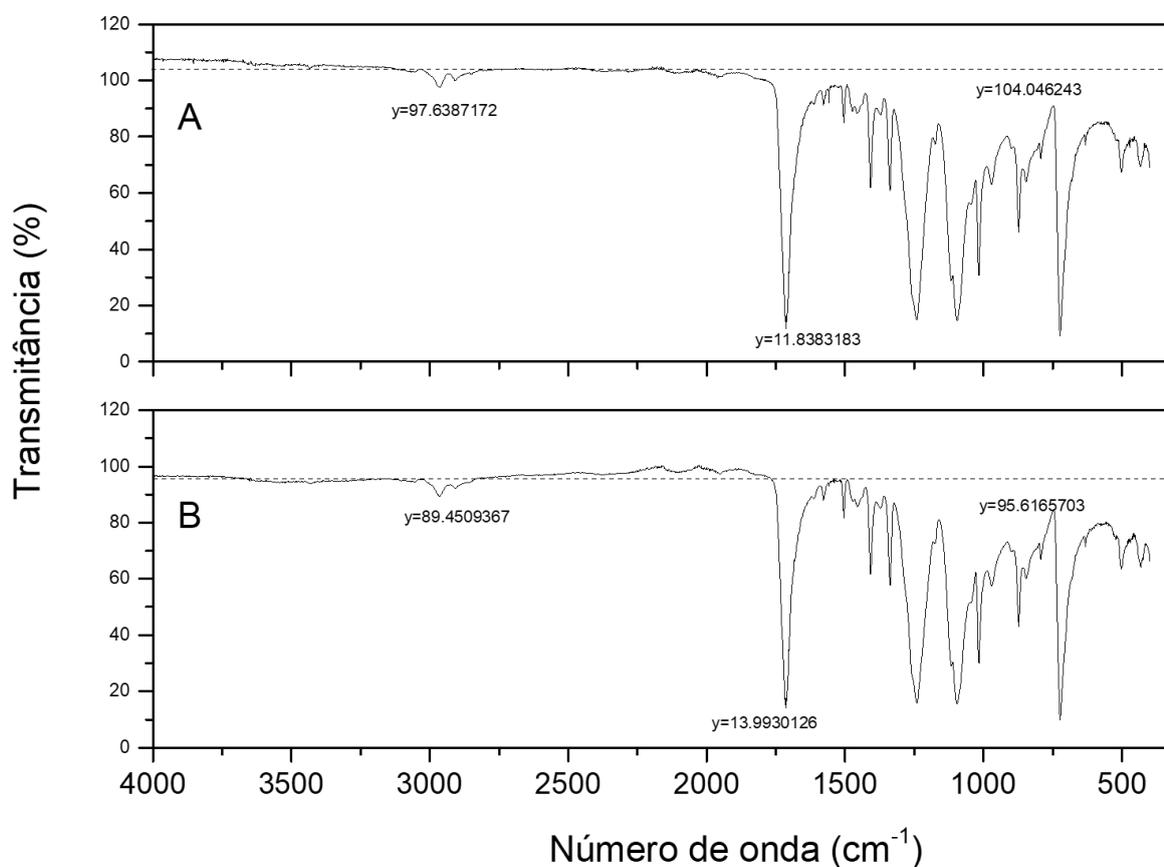


Figura A. 7. Espectros na região do infravermelho para (A) **HB5M1H** e para (B) **HB5M2H** obtidos usando-se o método ATR.

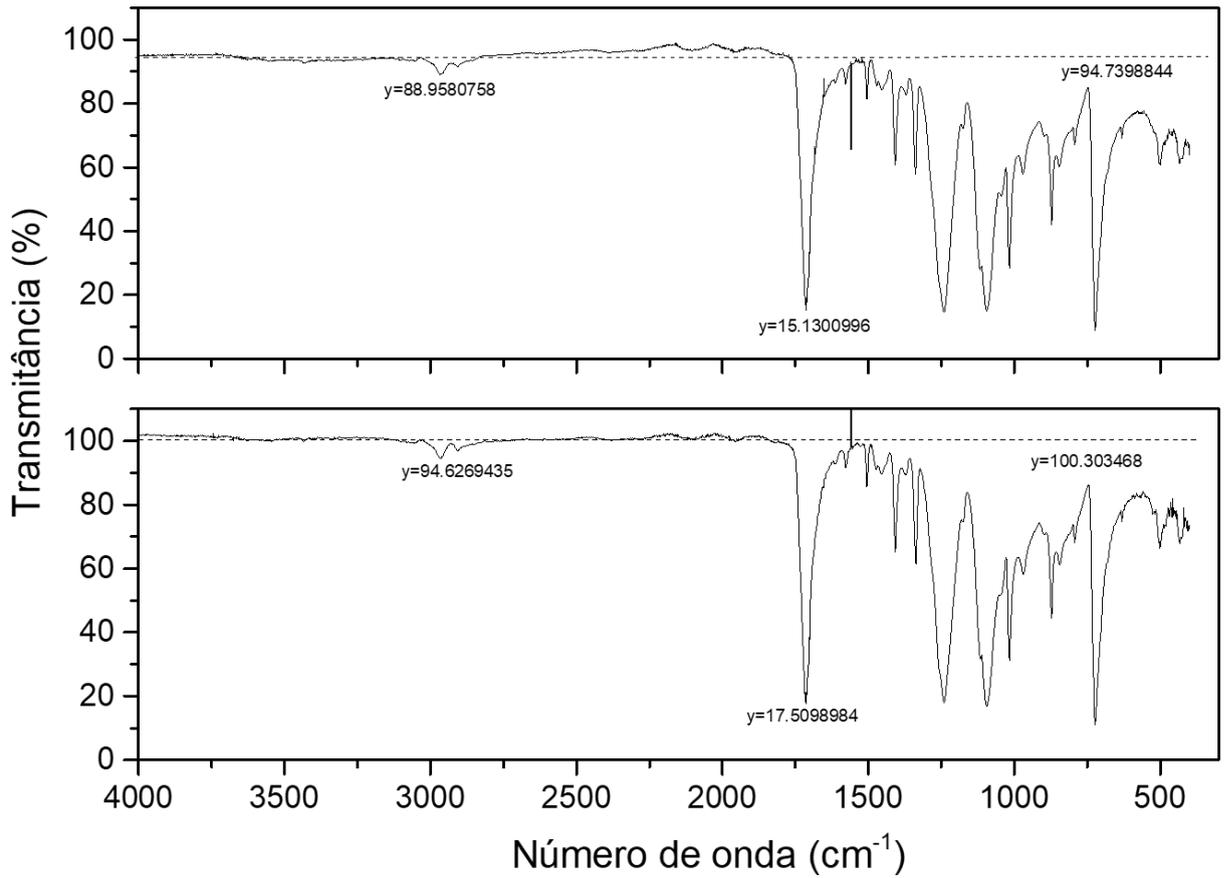


Figura A.8. Espectros na região do infravermelho para (A) **HB5M3H** e para (B) **HB5M4H** obtidos usando-se o método ATR.

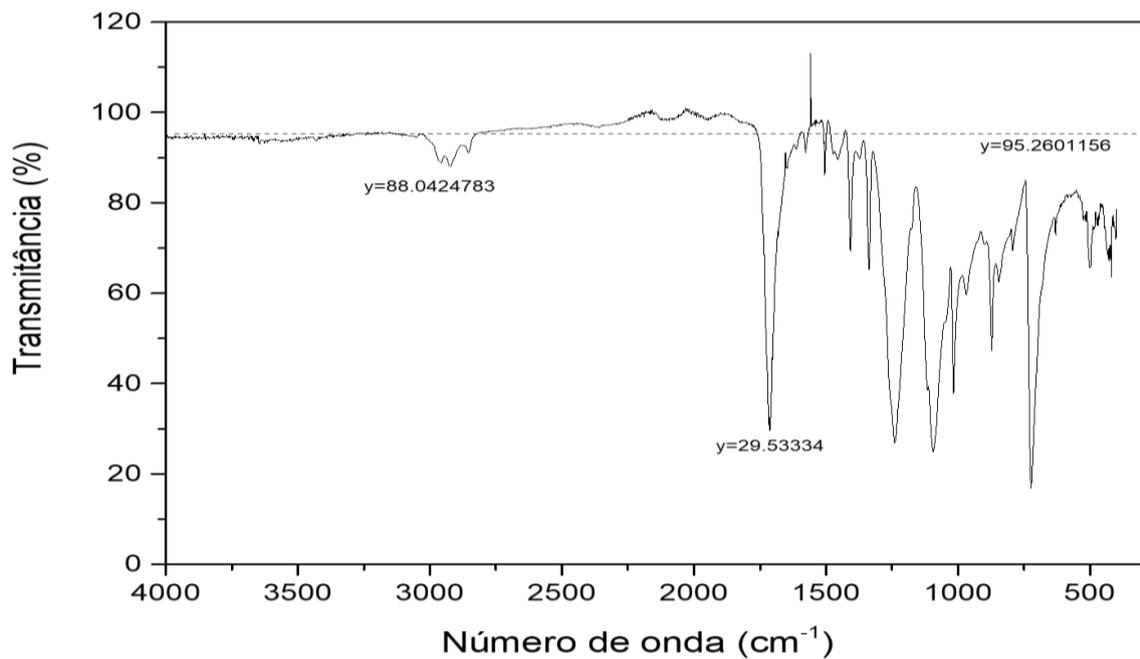


Figura A. 9. Espectro na região do infravermelho para **HB5M5H** usando o método ATR.

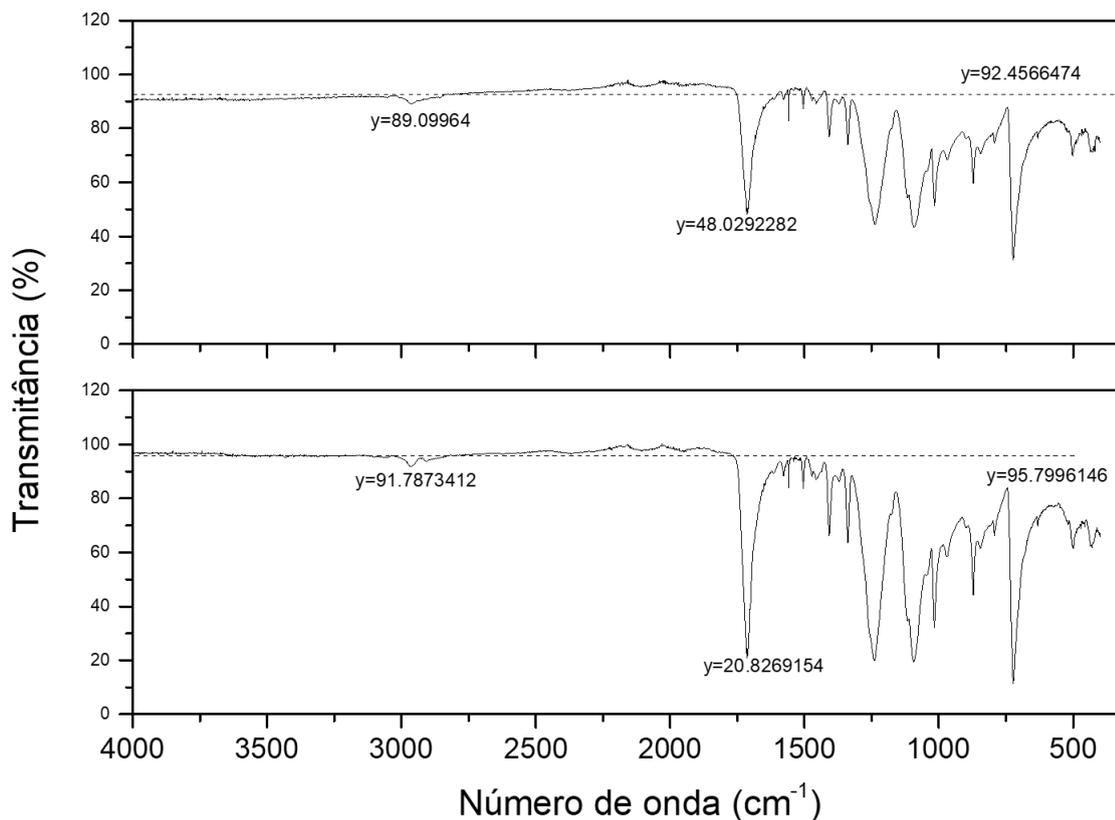


Figura A. 10. Espectros na região do infravermelho para (A) **HB10M1H** e para (B) **HB10M2H** obtidos usando-se o método ATR.

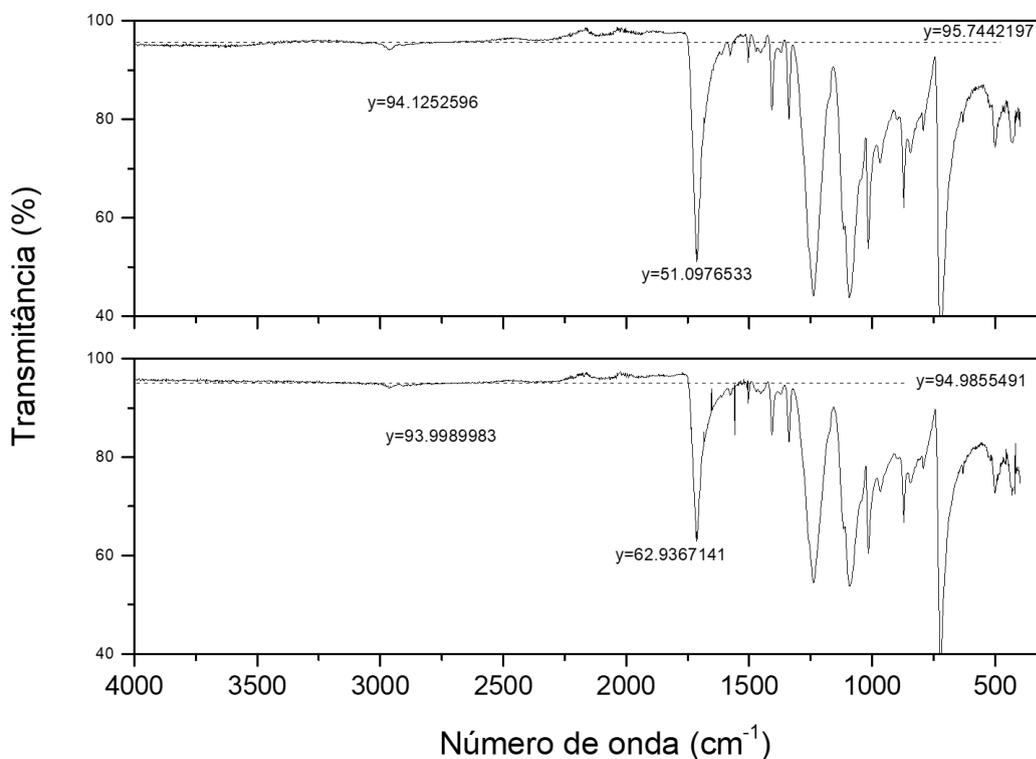


Figura A.11. Espectros na região do infravermelho para (A) **HB10M3H** e para **HB10M4H** (B) obtidos usando-se o método ATR.

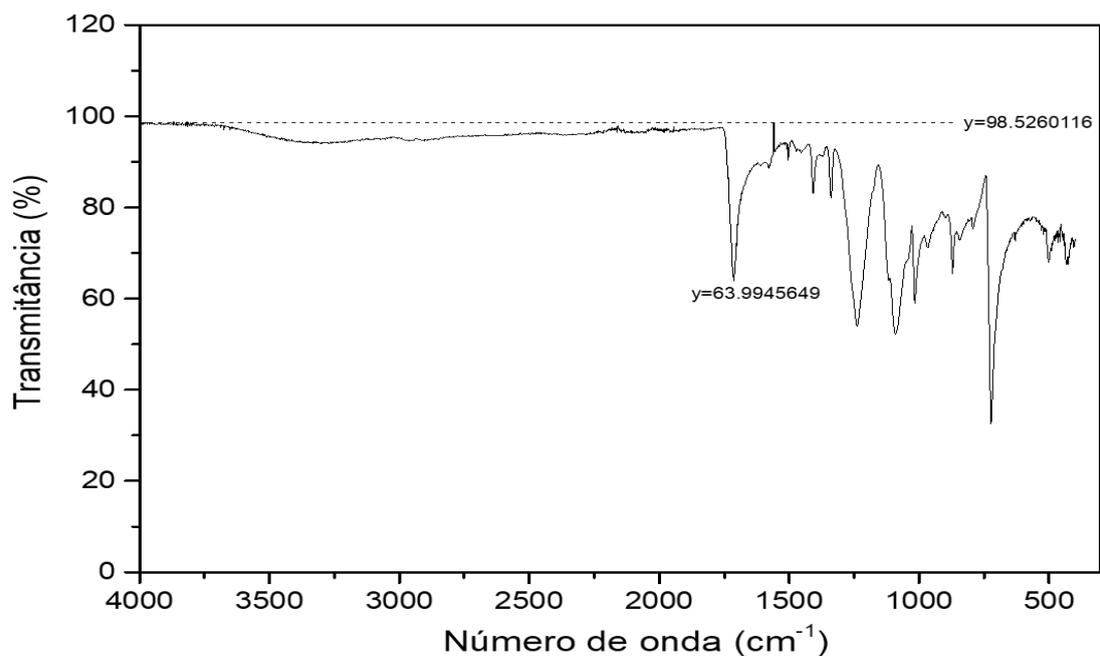


Figura A.12. Espectro na região do infravermelho para **HB10M5H** obtido usando-se o método ATR.

Tabela A. 1 . Atribuição de forma geral das principais bandas de todas as placas analisadas.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
2965, 2912, 2848	vC–H
1713	vC=O
1577, 1504	vC=C
1408, 1340, 1100	δC–H
1240	vC–O
728	δC–H _{arom}

v- estiramento, δ- deformação

A Tabela A.2 mostra as intensidades relativas das bandas referentes aos vC–H e vC=O e suas respectivas razões, indicando que, quanto menor a razão entre as bandas vC–H e vC=O mais efetiva foi a hidrólise.

Tabela A. 2. Intensidades relativas das bandas referentes aos $\nu\text{C-H}$ e $\nu\text{C=O}$ e suas respectivas razões de todas as amostras analisadas.

Amostra	Intensidade da banda		Razão entre bandas
	$\nu\text{C-H}$	$\nu\text{C=O}$	
Branco	5%	63%	0,08
HA5M2H	5%	88%	0,06
HA5M3H	7%	86%	0,08
HA5M4H	6%	86%	0,07
HA5M5H	5%	84%	0,06
HA10M1H	9%	66%	0,14
HA10M2H	5%	75%	0,07
HA10M3H	5%	80%	0,06
HA10M4H	6%	72%	0,08
HA10M5H	7%	73%	0,10
HB5M1H	6%	89%	0,07
HB5M2H	6%	85%	0,07
HB5M3H	6%	84%	0,07
HB5M4H	6%	83%	0,07
HB5M5H	8%	69%	0,12
HB10M1H	4%	48%	0,08
HB10M2H	4%	78%	0,05
HB10M3H	2%	47%	0,04
HB10M4H	1%	34%	0,03
HB10M5H	0%	35%	0,00

Anexo B- TG do PET₂₀

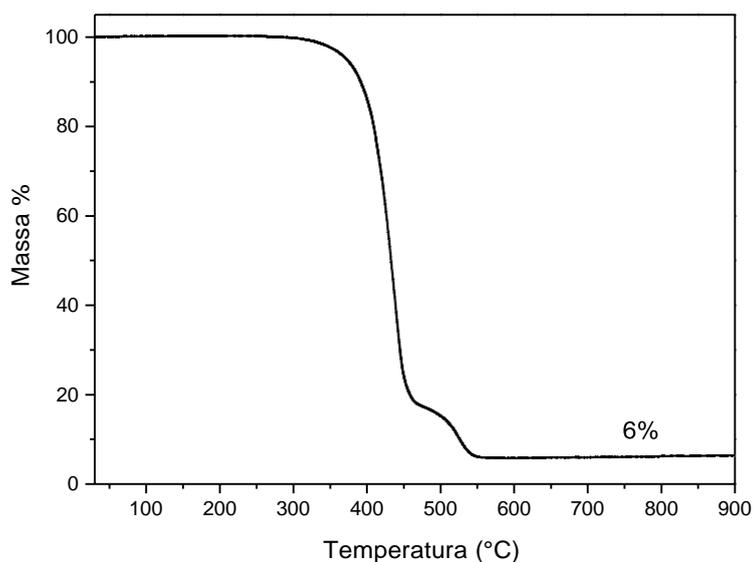


Figura B. 1 Curva TG da amostra PET₂₀ realizada em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min⁻¹) em cadinho de alumina com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.