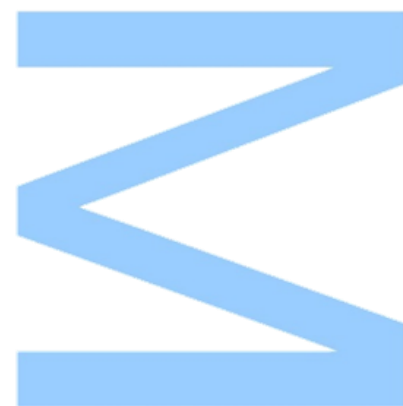
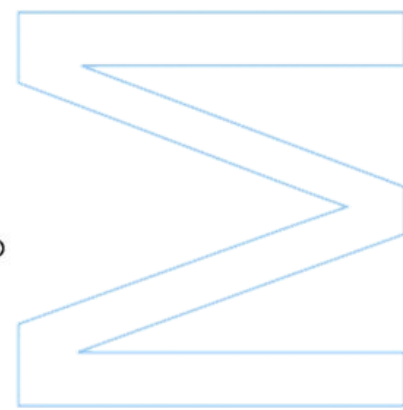


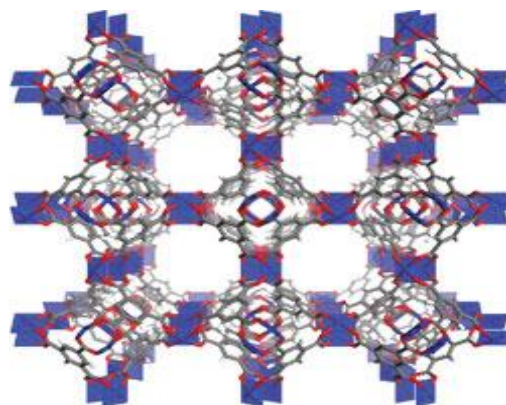
Desenvolvimento de novos materiais com base em redes metalo-orgânicas

Pedro Miguel César Barbosa Ferreira

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em
Química

2019





Desenvolvimento de novos materiais com base em redes metalo-orgânicas

Pedro Miguel César Barbosa Ferreira

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

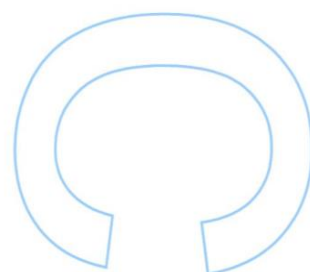
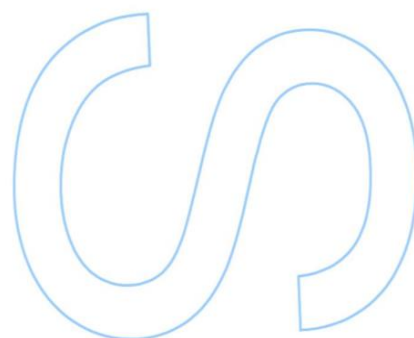
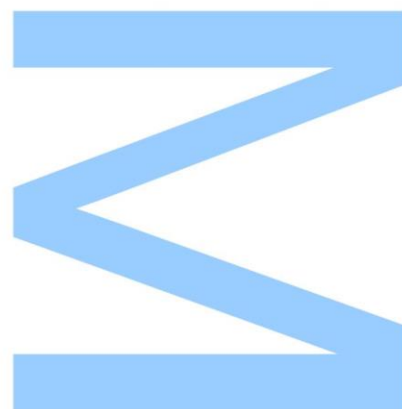
2019

Orientador

Luís Ribeiro, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

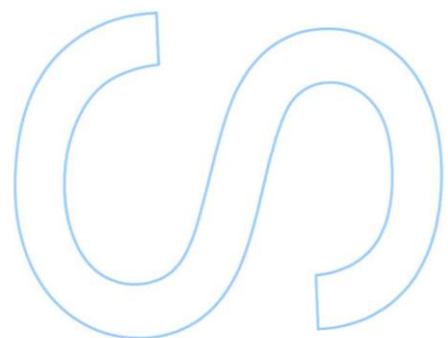
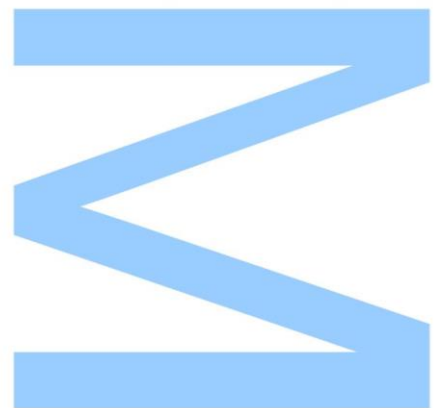
Carlos Granadeiro, Investigador Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto





Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Ao Departamento de Química e Bioquímica da FCUP, por me ter proporcionado as condições necessárias para a realização desta dissertação.

Ao Professor Doutor Luís Miguel Ribeiro, meu orientador, por ter possibilitado a realização deste trabalho de investigação numa área que aprecio muito, a Química Inorgânica.

Ao Doutor Carlos Granadeiro, meu co-orientador, pela sua orientação durante este ano de trabalho. A sua disponibilidade, dedicação e boa disposição tornaram possível a realização deste trabalho e o meu desenvolvimento a nível profissional, aumentando ainda mais o meu gosto pelo mundo da investigação.

Ao grupo de investigação onde estive inserido, em especial à Doutora Salete Balula, Doutor Luís Cunha-Silva, Doutora Fátima Mirante e Doutora Diana Julião, pela constante boa disposição, entusiasmo, simpatia e espírito de entreajuda transmitidos ao longo do trabalho.

À Doutora Marisa Almeida, pela disponibilidade e ajuda nos estudos de remoção de iões de metais pesados.

À Doutora Anna Kaczmarek, da Universidade de Ghent (Bélgica), pela sua colaboração nos estudos de fotoluminescência.

À Doutora Salomé Soares da FEUP, pela realização das análises de adsorção-desadsorção de azoto.

À Doutora Rosário Soares, da Universidade de Aveiro, e à Doutora Sandra Gago, da Universidade NOVA de Lisboa, pela realização das análises por difração de raios-X de pós.

À Mestre Mafalda Flores, pela ajuda no manuseamento do equipamento de espectroscopia de absorção atómica, e à Mestre Cláudia Alves, pela realização das análises termogravimétricas.

Aos meus colegas de laboratório, em especial à Daniela Flores, pela companhia, e pelo otimismo e alegria que transmitia, tornando o laboratório um lugar mais alegre.

Aos meus colegas e amigos de Mestrado, Renata Matos, Rodrigo Monteiro, Alexandre Viana, Carlos Miranda, Ana Sofia Silva, Rita Magalhães, Inês Garrido, Dinis Silva e Mário Pinho, pela amizade, pelo espírito de entreajuda sempre presente, e pela boa disposição demonstrados ao longo destes anos.

À minha mãe, pelo imenso orgulho que sempre teve por mim, e pelo apoio que, até aos dias de hoje, me continua a dar. Muito obrigado.

Ao meu pai, que, apesar de já não estar entre nós, sempre teve muito orgulho em mim, e sempre terá. Muito obrigado, e descansa em paz.

À restante família, colegas e amigos, que sempre me apoiaram, não só ao longo do meu percurso académico, mas também ao longo da minha vida.

Resumo

O trabalho que levou ao desenvolvimento desta dissertação de Mestrado em Química teve como principal objetivo a preparação de materiais com base em redes metalo-orgânicas para sua aplicação na remediação ambiental, mais concretamente na remoção e/ou deteção de contaminantes inorgânicos presentes em meio aquoso.

Durante a execução laboratorial, foram inicialmente preparados seis redes metalo-orgânicas, que têm como base o ião zircónio(IV), mas diferindo no ligando orgânico a si coordenado. Os materiais preparados são usualmente conhecidos como UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-(COOH)₂, UiO-67, UiO-67-bpydc e MOF-802. Estes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X de pó, análise termogravimétrica, microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectroscopia dispersiva de raios-X) e adsorção-desadsorção de azoto. Posteriormente, foram também preparados dois polioxometalatos, do tipo [Ln(W₅O₁₈)₂]⁹⁻ com Ln = Eu³⁺ (EuW₁₀) e Tb³⁺ (TbW₁₀), que foram incorporados em quatro das seis redes metalo-orgânicas, totalizando oito materiais compósitos, nomeadamente o EuW₁₀@UiO-66, EuW₁₀@UiO-66-NH₂, EuW₁₀@UiO-66-(COOH)₂, EuW₁₀@MOF-802, TbW₁₀@UiO-66, TbW₁₀@UiO-66-NH₂, TbW₁₀@UiO-66-(COOH)₂, e TbW₁₀@MOF-802. Desta forma, foi possível a obtenção de materiais que conjugam as propriedades de luminescência dos polioxometalatos com a estabilidade térmica e química das redes metalo-orgânicas. Os compósitos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X de pó, adsorção-desadsorção de azoto, espetrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente e por estudos de fotoluminescência em estado sólido.

A estabilidade em meio aquoso das redes metalo-orgânicas foi avaliada através de testes de estabilidade, em meio ácido, neutro e alcalino, e posterior caracterização destes materiais porosos por espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X de pó e análise termogravimétrica. Os estudos permitiram concluir que, das seis redes metalo-orgânicas preparadas, o UiO-67 e o UiO-67-bpydc são os que apresentam uma menor estabilidade em meio aquoso, relativamente aos materiais do tipo UiO-66 (incluindo os seus derivados UiO-66-NH₂ e UiO-66-(COOH)₂) e ao MOF-802.

Após a preparação e caracterização dos materiais, estes foram testados em duas áreas de aplicação distintas: as redes metalo-orgânicas foram aplicadas em testes de adsorção de iões de metais pesados (Cu²⁺, Cd²⁺) presentes como contaminantes inorgânicos em águas residuais; enquanto que os materiais compósitos foram aplicados como sensores óticos na deteção de contaminantes inorgânicos (Cu²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺) em solução aquosa.

Para a adsorção dos iões de metais pesados foram realizados testes preliminares através da variação de certos parâmetros de adsorção, nomeadamente o tempo de contacto, pH ou massa de adsorvente. Para estes estudos, utilizou-se o UiO-66 como material adsorvente para a adsorção de Cd^{2+} , tendo-se determinado as melhores condições como: tempo de contacto de 2 horas, pH = 2 e 10 mg de massa de adsorvente. Posteriormente, estudou-se a capacidade de adsorção dos iões Cu^{2+} e Cd^{2+} para as seis redes metalo-orgânicas e verificou-se que o UiO-66-(COOH)₂ e o UiO-67-bpydc apresentam a melhor capacidade de adsorção para os iões em estudo. O passo seguinte consistiu na reciclagem dos materiais adsorventes, onde se observou uma diminuição da capacidade de adsorção, coerente com a possível ocupação de locais de adsorção e saturação, mas mantendo uma elevada eficiência de adsorção.

Para a deteção dos iões de metais pesados, foi selecionado o compósito com as melhores propriedades de luminescência, o $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$. Foi possível observar a diminuição da intensidade de fluorescência do compósito na presença de cada um dos iões em solução aquosa. De facto, as diferenças observadas nas propriedades de luminescência após exposição aos iões indicam que o compósito permite a deteção ótica dos iões estudados. Para além disso, foi ainda possível concluir que o compósito apresenta uma maior sensibilidade para o Cu^{2+} através dos diferentes valores de extinção de fluorescência.

Palavras-chave: redes metalo-orgânicas; polioxometalatos; materiais compósitos; adsorção; deteção ótica; contaminantes inorgânicos; iões de metais pesados; remediação ambiental.

Abstract

The work that led to the development of this MSc thesis had as a main goal the development of new materials based on metal-organic frameworks, for their application in environmental remediation, namely in the adsorption and/or detection of inorganic contaminants in wastewater.

Initially, the laboratorial work consisted in the synthesis of six metal-organic frameworks based on the zirconium(IV) ion but differing in the organic ligand coordinated to it. The prepared materials are commonly known as UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-(COOH)₂, UiO-67, UiO-67-bpydc and MOF-802. These materials were characterized by several techniques, such as infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy with X-ray dispersive spectroscopy, and nitrogen adsorption-desorption. Afterwards, two polyoxometalates of the [Ln(W₅O₁₈)₂]⁹⁻ type with Ln = Eu³⁺ (EuW₁₀) and Tb³⁺ (TbW₁₀) were prepared and incorporated in four of the six metal-organic frameworks previously prepared, resulting in eight different composite materials, namely EuW₁₀@UiO-66, EuW₁₀@UiO-66-NH₂, EuW₁₀@UiO-66-(COOH)₂, EuW₁₀@MOF-802, TbW₁₀@UiO-66, TbW₁₀@UiO-66-NH₂, TbW₁₀@UiO-66-(COOH)₂, and TbW₁₀@MOF-802. By doing so, it was possible to obtain materials that combine the luminescence properties of the polyoxometalates with the thermal and chemical stability of the metal-organic frameworks. These composites were characterized by infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption inductively coupled plasma optical emission spectroscopy and solid-state photoluminescence studies.

The stability in aqueous media of the six metal-organic frameworks was evaluated through stability tests in acidic, neutral and alkaline media, followed by characterization of the porous materials by infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. The studies allowed to conclude that, of the six metal-organic frameworks, the UiO-67 and UiO-67-bpydc show reduced stability in aqueous medium, when compared with the UiO-66-type materials (including its derivatives UiO-66-NH₂ and UiO-66-(COOH)₂) and MOF-802.

Following the synthesis and characterization of the materials, these were tested in two different application areas: the metal-organic frameworks were applied in the adsorption of heavy metal ions (Cu²⁺, Cd²⁺) present as inorganic contaminants in wastewater; while the composite materials were applied as optical sensors for the detection of inorganic contaminants (Cu²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺) in aqueous solution.

For the adsorption studies of heavy metal ions, the optimization of certain adsorption parameters, such as pH, contact time and adsorbent mass, was initially

performed. For these preliminary studies, UiO-66 was used as the adsorbent for the adsorption of Cd^{2+} , being determined that the optimized conditions were contact time of 2 hours, $\text{pH} = 2$ and 10 mg of mass of adsorbent. Afterwards, the adsorption capacity of the Cd^{2+} and Cu^{2+} ions was evaluated for the six metal-organic frameworks, which revealed that UiO-66- $(\text{COOH})_2$ and UiO-67-bpydc exhibited the best adsorption capacity for the studied ions. In the next step, recycling of the adsorbents was also performed, showing a reduction of the adsorption capacity, coherent with the possible occupation of the adsorption sites and saturation, although maintaining a high adsorption efficiency.

For the detection of heavy metal ions, the composite exhibiting the best luminescence properties ($\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$) was selected. A decrease in the fluorescence intensity could be observed for each tested ion in aqueous media. In fact, the differences observed in the luminescence properties after exposure to the ions indicate that the composite allows for the optical detection of the studied ions. Moreover, it was also possible to conclude that the composite exhibits a higher selectivity for Cu^{2+} , as shown by the different fluorescence extinction values.

Keywords: metal-organic frameworks; polyoxometalates; composite materials; adsorption; optical detection; inorganic contaminants; heavy metal ions; environmental remediation.

Índice geral

Agradecimentos.....	i
Resumo	iii
Abstract	v
Índice geral	vii
Índice de figuras	x
Índice de tabelas.....	xv
Lista de símbolos e abreviaturas	xvi
1. Introdução.....	1
1.1. Polímeros de coordenação e redes metalo-orgânicas	2
1.1.1. Propriedades das redes metalo-orgânicas.....	2
1.1.1.1. Estabilidade	2
1.1.1.2. Flexibilidade estrutural.....	3
1.1.1.3. Engenharia de defeitos.....	5
1.1.2. Métodos de síntese das redes metalo-orgânicas.....	6
1.1.3. Modificação pós-síntese	7
1.1.4. Aplicações das redes metalo-orgânicas.....	8
1.2. Polioxometalatos	8
1.2.1. Estrutura e propriedades	8
1.2.2. Aplicações	10
1.2.3. Lantanopolioxometalatos	11
1.3. Fotoluminescência.....	11
1.3.1. A luminescência dos lantanídeos.....	13
1.3.2. Fotosensitização de lantanídeos.....	14
1.4. Remediação ambiental	15
1.4.1. Tecnologias atuais para a remoção de contaminantes	16
1.4.2. Utilização das redes metalo-orgânicas para a remoção de contaminantes em meio aquoso	17
1.4.3. Utilização das redes metalo-orgânicas para a deteção de contaminantes em solução	18
2. Execução experimental.....	21
2.1. Síntese das redes metalo-orgânicas.....	22
2.1.1. Síntese do UiO-66	23
2.1.2. Síntese do UiO-66-NH ₂	23
2.1.3. Síntese do UiO-66-(COOH) ₂	23
2.1.4. Síntese do UiO-67	24
2.1.5. Síntese do UiO-67-bpydc.....	24

2.1.6.	Síntese do MOF-802	24
2.2.	Preparação das amostras para os testes de estabilidade química das redes metalo-orgânicas.....	24
2.3.	Síntese dos polioxometalatos	25
2.4.	Preparação dos materiais compósitos	25
2.5.	Testes de adsorção de iões de metais pesados	26
2.6.	Testes de deteção dos iões de metais pesados com os materiais compósitos.....	26
2.7.	Técnicas e instrumentação utilizadas	27
2.7.1.	Espetroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier.....	27
2.7.2.	Difração de raios-X de pós	28
2.7.3.	Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia dispersiva de raios-X.....	28
2.7.4.	Análise termogravimétrica	29
2.7.5.	Adsorção-desadsorção de azoto	29
2.7.6.	Espetrometria de emissão ótica.....	30
2.7.7.	Fotoluminescência em estado sólido e em solução	30
2.7.8.	Espetroscopia de absorção atómica	31
2.8.	Reagentes utilizados	32
3.	Caracterização das redes metalo-orgânicas	33
3.1.	Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	34
3.2.	Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia dispersiva de raios-X	36
3.3.	Difração de raios-X de pós	40
3.4.	Análise termogravimétrica	43
3.5.	Adsorção-desadsorção de azoto	49
4.	Caracterização dos polioxometalatos do tipo $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ e dos materiais compósitos	53
4.1.	Caracterização dos polioxometalatos preparados	54
4.1.1.	Espetroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier.....	54
4.1.2.	Análise termogravimétrica	55
4.1.3.	Estudos de fotoluminescência	56
4.1.3.1.	Espetroscopia de fotoluminescência.....	56
4.1.3.2.	Espetroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo	58
4.2.	Caracterização dos materiais compósitos.....	60
4.2.1.	Espetroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier.....	60
4.2.2.	Difração de raios-X de pós	63
4.2.3.	Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia dispersiva de raios-X.....	66

4.2.4.	Espetrometria de emissão ótica.....	72
4.2.5.	Adsorção-desadsorção de azoto	73
4.2.6.	Estudos de fotoluminescência	81
4.2.6.1.	Espetroscopia de fotoluminescência.....	81
4.2.6.2.	Espetroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo	84
5.	Avaliação da estabilidade química e da adsorção de iões de metais pesados em meio aquoso	87
5.1.	Estabilidade química das redes metalo-orgânicas	88
5.1.1.	Estabilidade química em meio aquoso do UiO-66	88
5.1.2.	Estabilidade química em meio aquoso do UiO-66-NH ₂	90
5.1.3.	Estabilidade química em meio aquoso do UiO-66-(COOH) ₂	91
5.1.4.	Estabilidade química em meio aquoso do UiO-67	93
5.1.5.	Estabilidade química em meio aquoso do UiO-67-bpydc	96
5.1.6.	Estabilidade química em meio aquoso do MOF-802.....	97
5.2.	Adsorção de iões de metais pesados	101
5.2.1.	Estudo preliminar das condições de adsorção.....	101
5.2.1.1.	Tempo de contacto	101
5.2.1.2.	pH do meio	102
5.2.1.3.	Massa de adsorvente	103
5.3.	Testes de adsorção e reutilização dos materiais adsorventes	104
5.3.1.	Adsorção de cobre(II) e cádmio(II) em meio aquoso.....	105
5.3.2.	Reutilização dos materiais adsorventes.....	106
6.	Deteção de iões de metais pesados em solução	110
6.1.	Deteção de mercúrio(II) em solução etanólica	111
6.2.	Deteção de mercúrio(II), cobre(II) e cádmio(II) em solução aquosa.....	113
7.	Conclusões finais.....	120
	Referências	125
	Anexos	138

Índice de figuras

Figura 1.1 – Esquema simplificado do processo conhecido como “respiração”, onde é observada a expansão ou contração da estrutura na presença de um estímulo externo, como uma molécula (representada como uma esfera). Adaptado da literatura.....	4
Figura 1.2 – Exemplo de síntese modulada do UiO-66, onde é criada uma lacuna na estrutura cristalina do UiO-66 pela substituição de doze moléculas de ligando tereftalato por doze moléculas do ligando trifluoroacetato, impedindo a formação de um centro metálico.....	6
Figura 1.3 – Estrutura do (a) isopolianião de Lindqvist, e dos heteropolianiões de (b) Keggin e de (c) Wells-Dawson.....	9
Figura 1.4 – Estrutura de Keggin, com a classificação de cada tipo de oxigénio presente.....	10
Figura 1.5 – Estrutura do tipo $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$	11
Figura 1.6 – Exemplo de um diagrama de Jablonski.....	12
Figura 1.7 – Diagrama de Jablonski exemplificativo do processo conhecido como o efeito de antena.....	14
Figura 1.8 – Mecanismo proposto para a adsorção de cádmio(II) pelo MOF funcionalizado $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 - \text{SO}_3$	18
Figura 3.1 – Espectros de infravermelho obtidos para os MOFs preparados: 1 – UiO-66; 2 – UiO-66-NH ₂ ; 3 – UiO-66-(COOH) ₂ ; 4 – UiO-67; 5 – UiO-67-bpydc; 6 – MOF-802.....	34
Figura 3.2 – Micrografias obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do UiO-66.....	36
Figura 3.3 – Micrografias obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do UiO-66-NH ₂	37
Figura 3.4 – Micrografias obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do UiO-66-(COOH) ₂	37
Figura 3.5 – Micrografias obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do UiO-67.....	38
Figura 3.6 – Micrografias obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do MOF UiO-67-bpydc.....	39
Figura 3.7 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do MOF-802.....	40
Figura 3.8 – Difrátogramas de raios-X de pós obtidos para o UiO-66, UiO-66-NH ₂ e UiO-66-(COOH) ₂	41
Figura 3.9 – Difrátogramas de raios-X de pós obtidos para o UiO-67 e para o UiO-67-bpydc.....	42
Figura 3.10 – Difrátograma de raios-X de pós obtido para o MOF-802.....	43

Figura 3.11 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do UiO-66....	44
Figura 3.12 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do UiO-66-NH ₂	45
Figura 3.13 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do UiO-66-(COOH) ₂	46
Figura 3.14 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do UiO-67...	47
Figura 3.15 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do UiO-67-bpydc.....	48
Figura 3.16 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do MOF-802.....	49
Figura 3.17 – Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto do UiO-66, UiO-66-NH ₂ , UiO-66-(COOH) ₂ , UiO-67 e UiO-67-bpydc.....	50
Figura 3.18 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do MOF-802.....	50
Figura 4.1 – Espectros de infravermelho obtidos para os polioxometalatos [Eu(W ₅ O ₁₈) ₂] ⁹⁻ (EuW ₁₀) e [Tb(W ₅ O ₁₈) ₂] ⁹⁻ (TbW ₁₀).....	54
Figura 4.2 – Termogramas (a preto) e respetiva derivada (a vermelho) obtidos para os polioxometalatos EuW ₁₀ (à esquerda) e TbW ₁₀ (à direita).....	56
Figura 4.3 – Espectros de excitação (à esquerda) e emissão (à direita) obtidos para o polioxometalato EuW ₁₀	57
Figura 4.4 – Espectros de excitação (à esquerda) e emissão (à direita) obtidos para o polioxometalato TbW ₁₀	58
Figura 4.5 – Espectros de infravermelho obtidos para os compósitos: 1 – EuW ₁₀ @UiO-66; 2 – EuW ₁₀ @UiO-66-NH ₂ ; 3 – EuW ₁₀ @UiO-66-(COOH) ₂ ; 4 - EuW ₁₀ @MOF-802.....	60
Figura 4.6 – Espectros de infravermelho obtidos para os compósitos: 1 – TbW ₁₀ @UiO-66; 2 – TbW ₁₀ @UiO-66-NH ₂ ; 3 – TbW ₁₀ @UiO-66-(COOH) ₂ ; 4 - TbW ₁₀ @MOF-802.....	62
Figura 4.7 – Difrátogramas de raios-X de pós obtidos para os compósitos EuW ₁₀ @UiO-66 e TbW ₁₀ @UiO-66.....	63
Figura 4.8 – Difrátogramas de raios-X de pós obtidos para os compósitos EuW ₁₀ @UiO-66-NH ₂ e TbW ₁₀ @UiO-66-NH ₂	64
Figura 4.9 – Difrátogramas de raios-X de pós obtidos para os compósitos EuW ₁₀ @UiO-66-(COOH) ₂ e TbW ₁₀ @UiO-66-(COOH) ₂	65
Figura 4.10 – Difrátogramas de raios-X de pós obtidos para os compósitos EuW ₁₀ @MOF-802 e TbW ₁₀ @MOF-802.....	65
Figura 4.11 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do EuW ₁₀ @UiO-66.....	66
Figura 4.12 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do EuW ₁₀ @UiO-66-NH ₂	67

Figura 4.13 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espetro EDS do $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$	67
Figura 4.14 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espetro EDS do $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}-802$	68
Figura 4.15 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espetro EDS do $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$	69
Figura 4.16 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espetro EDS do $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$	70
Figura 4.17 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espetro EDS do $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$	70
Figura 4.18 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espetro EDS do $\text{TbW}_{10}@\text{MOF}-802$	71
Figura 4.19 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$	73
Figura 4.20 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$	74
Figura 4.21 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$	75
Figura 4.22 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}-802$	76
Figura 4.23 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$	77
Figura 4.24 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$	78
Figura 4.25 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$	79
Figura 4.26 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{MOF}-802$	80
Figura 4.27 – Espetros de excitação dos 4 compósitos do tipo $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}$ preparados.....	81
Figura 4.28 – Espetros de emissão dos 4 compósitos do tipo $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}$ preparados.....	82
Figura 4.29 – Espetros de excitação dos 4 compósitos do tipo $\text{TbW}_{10}@\text{MOF}$ preparados.....	83
Figura 4.30 – Espetros de emissão dos 4 compósitos do tipo $\text{TbW}_{10}@\text{MOF}$ preparados.....	83
Figura 5.1 – Espetros de infravermelho do UiO-66 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	88

Figura 5.2 – Difrátogramas de raios-X de pós do UiO-66 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	89
Figura 5.3 – Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respetivas derivadas (a tracejado) do UiO-66 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	89
Figura 5.4 – Espetros de infravermelho do UiO-66-NH ₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	90
Figura 5.5 – Difrátogramas de raios-X de pós do UiO-66-NH ₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	90
Figura 5.6 – Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respetivas derivadas (a tracejado) do UiO-66-NH ₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	91
Figura 5.7 – Espetros de infravermelho do UiO-66-(COOH) ₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	92
Figura 5.8 – Difrátogramas de raios-X de pós do UiO-66-(COOH) ₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	92
Figura 5.9 – Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respetivas derivadas (a tracejado) do UiO-66-(COOH) ₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	93
Figura 5.10 – Espetros de infravermelho do UiO-67 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	94
Figura 5.11 – Difrátogramas de raios-X de pós do UiO-67 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	94
Figura 5.12 – Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respetivas derivadas (a tracejado) do UiO-67 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	95
Figura 5.13 – Espetros de infravermelho do UiO-67-bpydc após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	96
Figura 5.14 – Difrátogramas de raios-X de pós do UiO-67-bpydc após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.	96
Figura 5.15 – Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respetivas derivadas (a tracejado) do UiO-67-bpydc após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	97
Figura 5.16 – Espetros de infravermelho do MOF-802 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	98
Figura 5.17 – Difrátogramas de raios-X de pós do MOF-802 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.	98
Figura 5.18 – Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respetivas derivadas (a tracejado) do MOF-802 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.....	99
Figura 5.19 – Eficiência na adsorção de Cd ²⁺ pelo UiO-66, aos diferentes tempos de contacto.....	102
Figura 5.20 – Eficiência na adsorção de Cd ²⁺ pelo UiO-66, aos diferentes valores de pH.....	103

Figura 5.21 – Eficiência na adsorção de Cd^{2+} pelo UiO-66, às diferentes massas.....	104
Figura 5.22 – Eficiência na adsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} dos seis MOFs preparados.....	105
Figura 5.23 – Eficiência na adsorção de Cu^{2+} em três ciclos consecutivos, para o UiO-66-(COOH) ₂ (à esquerda) e para o UiO-67-bpydc (à direita).....	107
Figura 5.24 – Eficiência na adsorção de Cd^{2+} em três ciclos consecutivos, para o UiO-66-(COOH) ₂ (à esquerda) e para o UiO-67-bpydc (à direita).....	108
Figura 5.25 – Eficiência na adsorção de Cd^{2+} em dois ciclos consecutivos, para o UiO-66-(COOH) ₂ , utilizando a solução de EDTA para a lavagem entre ciclos.....	109
Figura 6.1 – Espectros de emissão de fluorescência do $\text{EuW}_{10}@ \text{UiO-66-NH}_2$ em etanol, na ausência e na presença de diferentes concentrações de mercúrio(II).....	112
Figura 6.2 – Correlação entre $F_0/F - 1$ e a concentração de mercúrio(II) em solução etanólica.....	112
Figura 6.3 – Espectros de emissão de fluorescência do $\text{EuW}_{10}@ \text{UiO-66-NH}_2$ em água, na ausência e na presença de diferentes concentrações de mercúrio(II).....	113
Figura 6.4 – Correlação entre $F_0/F - 1$ e a concentração de mercúrio(II) em solução aquosa.....	114
Figura 6.5 – Espectros de emissão de fluorescência do $\text{EuW}_{10}@ \text{UiO-66-NH}_2$ em água, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre(II).....	115
Figura 6.6 – Correlação entre $F_0/F - 1$ e a concentração de cobre(II) em solução aquosa.....	115
Figura 6.7 – Espectros de emissão de fluorescência do $\text{EuW}_{10}@ \text{UiO-66-NH}_2$ em água, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cádmio(II).....	116
Figura 6.8 – Correlação entre $F_0/F - 1$ e a concentração de cádmio(II) em solução aquosa.....	117
Figura 6.9 – Espectros de emissão de fluorescência de cobre(II), cádmio(II) e mercúrio(II) em meio aquoso, à concentração de $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	119
Figura 6.10 – Variação da extinção de fluorescência (em percentagem) em função do íon de metal pesado medido em meio aquoso, à concentração de $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	119
Figura A1 – Reta de calibração exemplificativa para a determinação da concentração de Cd^{2+}	138
Figura A2 – Reta de calibração exemplificativa para a determinação da concentração de Cu^{2+}	138

Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Redes metalo-orgânicas preparadas e respectivos reagentes.....	22
Tabela 3.1 – Vibrações identificadas e respectivos n^{os} de onda (em cm^{-1}) dos seis materiais caracterizados por espectroscopia de infravermelho.....	35
Tabela 3.2 – Valores de área superficial, volume total de poro e diâmetro médio de poro calculados para os seis materiais.....	51
Tabela 4.1 – Vibrações identificadas e respectivos n^{os} de onda (em cm^{-1}) dos dois POMs caracterizados por espectroscopia de infravermelho.....	55
Tabela 4.2 – Vibrações identificadas e respectivos n^{os} de onda (em cm^{-1}) dos materiais compósitos preparados com base no EuW_{10}	61
Tabela 4.3 – Vibrações identificadas e respectivos n^{os} de onda (em cm^{-1}) dos materiais compósitos preparados com base no TbW_{10}	62
Tabela 4.4 – Quantificação do polioxometalato por grama de compósito.....	72
Tabela 4.5 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$	73
Tabela 4.6 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$	74
Tabela 4.7 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2$	75
Tabela 4.8 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}-802$...76	
Tabela 4.9 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$	77
Tabela 4.10 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$	78
Tabela 4.11 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2$	79
Tabela 4.12 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{TbW}_{10}@\text{MOF}-802$	80
Tabela 4.13 – Tempos de vida obtidos para os 4 compósitos do tipo $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}$	84
Tabela 4.14 – Tempos de vida obtidos para os 4 compósitos do tipo $\text{TbW}_{10}@\text{MOF}$	85
Tabela 5.1 – Resumo da estabilidade química em meio aquoso das seis redes metalo-orgânicas preparadas.....	100
Tabela 5.2 – Resultados obtidos para a adsorção dos seis MOFs para o cobre(II) e para o cádmio(II).....	105
Tabela 6.1 – Valores da constante de Stern-Volmer obtidos por ajuste linear, e a respetiva gama de concentrações a qual se efetuou esse ajuste linear.....	117

Lista de símbolos e abreviaturas

Abreviaturas

- ATR – refletância total atenuada (do inglês *attenuated total reflectance*)
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- BJH – Barrett-Joyner-Halenda
- DMF – *N,N'*-dimetilformamida
- EDS – espectroscopia dispersiva de raios-X (do inglês *energy dispersive X-ray spectroscopy*)
- EDTA – ácido etilenodiaminotetracético
- EuW₁₀ – polioxometalato [Eu(W₅O₁₈)₂]⁹⁻
- FRET – transferência de energia de ressonância por fluorescência (do inglês *fluorescence resonance energy transfer*)
- FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*)
- HSAB – teoria de ácidos e bases “duros” e “moles” (do inglês *hard and soft acids and bases*)
- ICP-OES – espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (do inglês *inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*)
- LED – díodo emissor de luz (do inglês *light-emitting diode*)
- LMCT – transferência de carga ligando-metal (do inglês *ligand-metal charge transfer*)
- MOF – rede metalo-orgânica (do inglês *metal-organic framework*)
- POM – polioxometalato
- ppm – parte por milhão
- SALE – troca de ligando assistida por solvente (do inglês *solvent-assisted ligand exchange*)
- SALI – incorporação de ligando assistida por solvente (do inglês *solvent-assisted ligand incorporation*)
- SBU – unidade de construção secundária (do inglês *secondary building unit*)
- SEM – microscopia eletrônica de varrimento (do inglês *scanning electron microscopy*)
- TBA - tetrabutilamónio
- TbW₁₀ – polioxometalato [Tb(W₅O₁₈)₂]⁹⁻
- UiO – Universidade de Oslo (do norueguês *Universitetet i Oslo*)
- XRD – difração de raios-X (do inglês *X-ray diffraction*)

Símbolos

C – concentração

p – pressão

T – temperatura

t – tempo

d_p – diâmetro médio de poro

S_{BET} – área superficial de BET

V_{total} – volume total de poro

$I(t)$ – intensidade da radiação emitida ao tempo t

I_0 – intensidade da radiação absorvida

Q – concentração de extintor de fluorescência

F_0 – intensidade da radiação emitida na ausência de extintor de fluorescência

F – intensidade da radiação emitida na presença de extintor de fluorescência à concentração Q

K_{SV} – constante de Stern-Volmer

δ – vibração de deformação angular

ε – coeficiente de absortividade molar

γ – vibração de torção angular

λ – comprimento de onda

ν – vibração de estiramento

θ - ângulo de difração

τ – tempo de vida de luminescência

1. Introdução

1.1. Polímeros de coordenação e redes metalo-orgânicas

Segundo a definição da IUPAC, um polímero de coordenação é uma estrutura constituída por centros metálicos (esferas de coordenação que contêm um ou mais íons metálicos, maioritariamente metais de transição), coordenados a ligandos orgânicos, formando unidades que, tal como os polímeros convencionais, se repetem no espaço de forma unidimensional (estrutura em cadeia), bidimensional (estrutura em camada) ou tridimensional (estrutura em rede).^[1] A estrutura e as propriedades destes polímeros dependem de vários fatores, como o número e geometria da esfera de coordenação que envolve o centro metálico, que ditam a dimensionalidade do polímero. No entanto, outros fatores como a natureza do ligando, o pH, a temperatura ou o solvente utilizado durante a síntese também poderão ter uma certa influência sobre a dimensionalidade do polímero.^[2]

A rede metalo-orgânica é uma “subclasse” dos polímeros de coordenação, referindo-se apenas a polímeros que possuam estruturas tridimensionais e elevado grau de cristalinidade. Nestes materiais, formam-se redes tridimensionais com elevada organização estrutural, e com poros bem definidos e acessíveis, resultando também em uma elevada área superficial, chegando até aos 6000 m²/g. A construção do MOF efetua-se pela formação de agregados compostos pelos centros metálicos e os ligandos orgânicos, com uma certa geometria (estes agregados também são conhecidos como unidades de construção secundárias ou SBUs^[3]). A elevada variabilidade de reagentes, quer dos componentes inorgânicos, quer de ligandos orgânicos, permite a preparação de vários MOFs diferentes e a construção de materiais com as propriedades desejadas, de acordo com a aplicação pretendida.^[2-4]

1.1.1. Propriedades das redes metalo-orgânicas

1.1.1.1. Estabilidade

A estabilidade da ligação metal-ligando é um dos principais fatores que determina a preservação estrutural do MOF nas condições mais adversas. Como tal, é aplicada a teoria HSAB na escolha do centro metálico e do ligando orgânico. Assim, espera-se que os ligandos baseados em carboxilatos (bases de Lewis duras) formem ligações mais estáveis com catiões com elevada densidade de carga, como por exemplo, os íons Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ (ácidos de Lewis duros), tratando-se usualmente de catiões trivalentes ou tetravalentes. De forma semelhante, os ligandos baseados em azolatos (bases de Lewis macias) são mais estáveis com catiões mono

ou divalentes como Zr^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ou Ag^+ (ácidos de Lewis macios), ou seja, com menor densidade de carga.^[5,6] A manutenção da estrutura também depende de fatores cinéticos, dependendo da labilidade da ligação metal-ligando e de propriedades de hidrofobicidade ou oleofobicidade, de modo a impedir a interação de moléculas de solvente com o centro metálico.^[6,7]

O pH do meio é um dos fatores mais importantes na conservação da estrutura dos MOFs, devido ao caráter de acidez de Lewis dos iões H^+ , e de base de Lewis dos iões HO^- .^[6,8] Em meio ácido, a elevada concentração de iões H^+ pode levar à quebra da ligação metal-ligando e à da protonação do grupo funcional que estabelecia a ligação. Em meio alcalino, os iões HO^- competem com o ligando para a coordenação com o centro metálico, o que pode levar à formação de complexos do tipo HO^- - metal, impedindo a coordenação por parte do ligando, e, consequentemente, ao colapso da estrutura do MOF.^[6,8] Da mesma forma, a presença de outras espécies coordenantes (por exemplo, aniões F^- , CO_3^{2-} , ou PO_3^{4-}) ou outros metais com características semelhantes ao centro metálico podem induzir a destruição da estrutura do MOF.^[9]

1.1.1.2. Flexibilidade estrutural

Inicialmente, pensava-se que as estruturas dos MOFs eram rígidas, tal como um sólido cristalino. No entanto, nem sempre é verdade, pois, por vezes, observa-se o fenómeno da contração/expansão (também conhecido como “respiração”) das cavidades dos materiais, com a influência de fatores externos ou internos.^[10,11] Os fatores internos que influenciam a rigidez/flexibilidade das estruturas são usualmente:

- A capacidade rotacional do ligando orgânico;^[10,11]
- Interações entre ligandos orgânicos, especialmente entre grupos funcionais;^[12]
- A topologia do MOF, derivada do tipo de coordenação adotada pelos iões metálicos na SBU.^[11,12]

A presença de estímulos externos também influencia significativamente a capacidade de respiração do MOF. Entre eles estão:

- Temperatura;^[13]
- Pressão;^[14]
- Incorporação ou remoção de moléculas de solvente;^[15]
- Foto-indução.^[11]

O mecanismo da respiração pode ser reversível ou irreversível (figura 1.1), dependendo do tipo de estímulo que dá origem à expansão/contração, e da forma como a estrutura do MOF se altera com a presença desse estímulo.^[10-15] Conhecidos os fatores que influenciam a expansão ou a contração estrutural, é possível prever quais os fatores que terão maior ou menor influência em cada MOF. Como tal, aplicam-se diversos métodos para o controlo da flexibilidade estrutural do material, entre os quais estão:

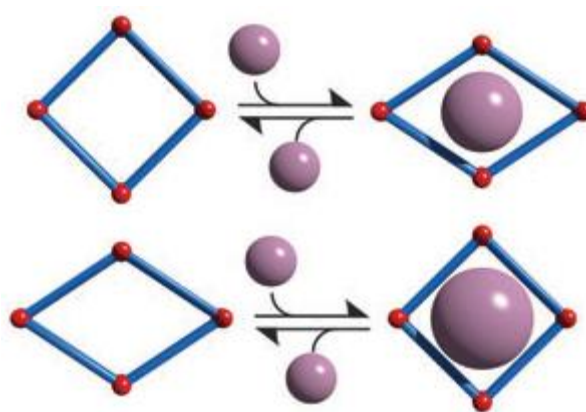


Figura 1.1 - Esquema simplificado do processo conhecido como “respiração”, onde é observada a expansão ou contração da estrutura na presença de um estímulo externo, como uma molécula (representada como uma esfera. Adaptado da literatura.^[11]

- O ião metálico que constitui o centro metálico do MOF, onde se verifica que as interações entre eletrões desemparelhados da configuração eletrónica d^n têm um papel restritivo na respiração do MOF;^[16]
- O ligando orgânico, dependendo da capacidade rotacional do ligando e da força da interação entre ligandos, nomeadamente por interações $\pi-\pi$ dos anéis aromáticos,^[17] ou pela presença de pontes de hidrogénio^[18] formadas pela presença de grupos funcionais do ligando. Se estas interações forem mais fortes do que as interações entre as moléculas de solvente ou adsorvato, a estrutura mantém-se rígida;^[17,18]
- Certos fatores dependentes da topologia do MOF, como o tamanho de poro reduzido e a curta distância entre ligandos orgânicos aumenta a rigidez do MOF pelo aumento da intensidade das interações entre os mesmos.^[15-18]

O fenómeno em si manifesta-se no material em diversas formas. Um deles consiste na abertura dos poros na presença de um estímulo, mais concretamente, moléculas de adsorvente. Este fenómeno tem a particularidade de o MOF não expandido ser basicamente não-poroso, e ver a sua porosidade aumentar consideravelmente com a expansão que lhe foi induzida.^[19,20] Este tipo de respiração não envolve quaisquer mudanças nas ligações químicas no centro metálico ou nos ligandos. Outro fenómeno que origina a respiração da rede do MOF é a transição de fase, no qual a expansão/contração do material se dá pela quebra ou formação de ligações. Esta transição de fase poderá levar a um deslocamento da estrutura, visto que a quebra de ligações causa a contração da rede, com a presença de estímulos como

elevadas pressões. Por outro lado, a transição de fase pode ter um efeito reconstrutivo, onde a interação de certas espécies com a rede pode levar à expansão do MOF.^[19,21] Por fim, pode ainda ocorrer a libertação de moléculas de gás adsorvido (também conhecido como adsorção negativa de gás) com o aumento da pressão ou temperatura. Este último fenómeno é extremamente raro, encontrando-se poucos exemplos na literatura.^[22]

1.1.1.3. Engenharia de defeitos

Por definição, um sólido cristalino é aquele cujos componentes (átomos, iões ou moléculas) se orientam de forma a se repetirem periodicamente no espaço, com elevada ordem estrutural. Na natureza, o aparecimento de imperfeições nas estruturas cristalinas ocorre inevitavelmente, como ditam as leis da termodinâmica, afirmando que todos os materiais apresentam imperfeições na sua estrutura cristalina acima dos 0 K. Como tal, define-se a imperfeição/defeito como “local que quebra a organização periódica da rede cristalina, devido à ausência ou ao deslocamento de algum dos seus constituintes”. A presença destes defeitos nem sempre é inconveniente, podendo até conferir propriedades úteis ao material, como por exemplo, condutividade ou paramagnetismo.^[23,24]

Os MOFs não são exceção. Para esta classe de materiais, a inclusão de defeitos deve-se principalmente à ausência/modificação dos ligandos orgânicos ou do centro metálico na estrutura, o que provoca a criação de “buracos”, que, por sua vez provocam alterações na porosidade/área superficial, e na reatividade do material.^[23]

Atualmente, procura-se implementar artificialmente estes defeitos, com o intuito de melhorar as capacidades de adsorção e catálise destes materiais. Como tal, desenvolveram-se vários métodos de “engenharia de defeitos”, que seguem duas vertentes: a síntese “*de novo*” (do latim “do princípio”) ou o tratamento pós-sintético.^[24]

A incorporação de defeitos pela síntese “de novo” envolve o controlo da cristalinidade do MOF durante a sua preparação.^[23,24] Os três métodos mais conhecidos para esta vertente da “engenharia de defeitos” são: a síntese modulada, que envolve a adição de um ácido monocarboxílico (em comparação com o ácido dicarboxílico que é utilizado como ligando orgânico), o qual se coordena ao centro metálico, mas não forma a “ponte” entre centros metálicos (figura 1.2); a adição de outro ligando orgânico com propriedades ligeiramente diferentes ao “original”, de forma a provocar inconsistências

a nível estrutural; a indução de uma cristalização rápida, que, por sua vez, criará uma estrutura menos cristalina.^[23-25]

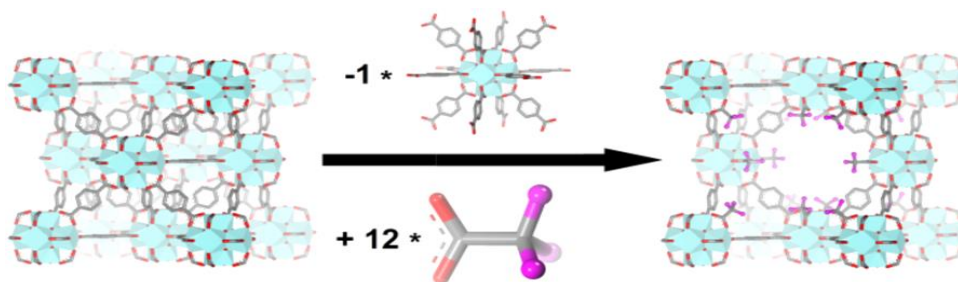


Figura 1.2 – Exemplo de síntese modulada do UiO-66, onde é criada uma lacuna na estrutura cristalina do UiO-66 pela substituição de doze moléculas de ligando tereftalato por doze moléculas do ligando trifluoroacetato, impedindo a formação de um centro metálico.^[25]

O tratamento pós-síntese implica a formação de defeitos após a preparação dos materiais. Entre os métodos existentes, destacam-se o tratamento com ácidos ou bases, a destruição parcial da estrutura por tratamento mecânico, a aplicação de métodos de ativação agressivos, como por exemplo, a exposição a elevadas temperaturas, a troca do ligando “original” com o ligando desejado, numa reação heterogénea e na presença de um solvente (conhecido como o método SALE) ou a incorporação de ligandos na presença de solvente (conhecido como o método SALI) ^[24,26]

1.1.2. Métodos de síntese das redes metalo-orgânicas

Atualmente, a preparação de MOFs pode ser efetuada por diversos métodos, que diferem principalmente no tempo de preparação e no grau de cristalinidade que se pretende obter,^[27] mas todos têm as suas vantagens e desvantagens.

A síntese solvotérmica é o método mais conhecido e o mais tradicional na preparação de MOFs. Este método, envolve a utilização de autoclaves, que são submetidas a condições de alta temperatura e pressão para a cristalização lenta do material. Usualmente, as sínteses são demoradas (> 24 horas), mas obtêm-se materiais altamente cristalinos.^[27]

A síntese assistida por micro-ondas surge como uma alternativa à síntese solvotérmica, onde o meio reacional é irradiado com micro-ondas com uma potência pré-definida. O tempo de reação é largamente reduzido, o que leva inerentemente a tempos de cristalização menores, todavia, é possível obter MOFs com elevado grau de cristalinidade, sendo até possível, por vezes, controlar o tamanho do cristal.^[28]

A eletrossíntese é efetuada pelo fornecimento de corrente elétrica à solução contendo o precursor metálico e o ligando. Durante a síntese, ocorre a deposição do material na superfície do cátodo, permitindo a formação de camadas superficiais de MOF em materiais condutores.^[27,29]

A síntese mecanoquímica de MOFs consiste na aplicação do processo de *ball-milling* para a produção destes. O material resultante é usualmente mais amorfo, quando comparado a outros métodos de síntese, porém, não necessita da utilização de solvente nem de elevadas temperaturas. A ausência de solvente é especialmente conveniente, visto que os MOFs, como materiais porosos, retêm facilmente o solvente proveniente da síntese, o que poderá ser desfavorável para certas aplicações.^[30]

1.1.3. Modificação pós-síntese

Apesar da variedade de métodos de síntese disponível, a preparação de MOFs com o conjunto de propriedades desejado nem sempre é possível. Por vezes, é necessário efetuar um tratamento adicional para obter o material com as propriedades desejadas. Assim, a modificação pós-síntese permite a alteração estrutural de MOFs já preparados, tornando-se uma estratégia eficiente e flexível na modificação destes.^[31,32]

O termo modificação pós-síntese é atribuído a um conjunto de métodos ou mecanismos reacionais^[31] que alterem estruturalmente o MOF de forma controlada, sem que ocorram alterações significativas à morfologia ou à topologia do mesmo. Esta modificação é possível, mas a sua eficácia irá depender da natureza do íão metálico, do ligando orgânico e da coordenação metal-ligando. A modificação pós-síntese é classificada de acordo com o tipo de interação no qual se baseia a mesma. Como tal, a modificação é efetuada por via das interações não-covalentes, das ligações de coordenação metal-ligando ou pela formação/quebra de ligações covalentes.^[32,33]

A modificação por interações não-covalentes é a mais comum, dada a sua simplicidade, pelo que envolve apenas a remoção (ou ativação)/adição ou troca de moléculas adsorvidas nos poros,^[34] ou pela troca do contra-íão (que contrabalança com a carga do centro metálico).^[35]

A modificação com base nas interações de coordenação dependerá da natureza de coordenação do centro metálico, ou seja, do número de coordenação do metal de transição que o constitui.^[32] Um exemplo poderá ser a presença de moléculas coordenadas não pertencentes à estrutura do MOF (como por exemplo, a presença de

águas de coordenação) que permitam a adição de novos ligandos à estrutura para a funcionalização do MOF.^[36]

A modificação das interações covalentes procura a substituição ou transformação de grupos funcionais do ligandos orgânicos via reações de síntese orgânica, como a *N*-alquilação,^[37] a formação de iminas,^[38] reações de redução,^[38] inserção de grupos tiol,^[39] entre outros. O objetivo é sempre a inserção de grupos funcionais ao MOF que não seria possível, quer pela inexistência do precursor (ligando) com o grupo funcional requerido, quer pela ocorrência de qualquer reação indevida que inviabilize o grupo funcional.^[32,37-39]

1.1.4. Aplicações das redes metalo-orgânicas

As particularidades deste tipo de materiais permitem a sua utilização em uma elevada variedade de aplicações. Todas estas empregam as propriedades de porosidade, área superficial, topologia ou funcionalização (do ligando orgânico) para conferir a funcionalidade adequada à aplicação desejada.

A aplicação dos MOFs em catálise já é extensa,^[40] devido às inúmeras vantagens inerentes à utilização destes materiais. Desde já, vários MOFs mantêm-se estáveis quando imersos na maioria dos solventes, o que possibilita a sua utilização como catalisadores heterogéneos.^[41] A sua elevada porosidade também permite a criação de vários locais cataliticamente ativos, quer pela aplicação dos MOFs sem qualquer modificação,^[42] quer pela incorporação de catalisadores homogéneos no interior da sua estrutura.^[43,44]

A elevada área superficial dos MOFs, aliada à sua estabilidade, confere excelentes propriedades para a aplicação em tecnologias de separação, como por exemplo, para a remoção de contaminantes orgânicos ou inorgânicos das águas,^[45] ou para o armazenamento de gases como o hidrogénio.^[46]

1.2. Polioxometalatos

1.2.1. Estrutura e propriedades

Os polioxometalatos (POMs) são agregados moleculares inorgânicos, constituídos por átomos de oxigénio coordenados a átomos de metais de transição (usualmente conhecidos como átomos adenda), formando unidades MO_x (a forma mais

comum é MO_6) conectadas entre si, resultando em uma estrutura tridimensional fechada.^[47,48]

Geralmente, os POMs são classificados em isopolianióes e heteropolianióes. Os isopolianióes são constituídos apenas por átomos do metal de transição e por átomos de oxigénio, ou seja, estruturas do tipo $[\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$. Por outro lado, os heteropolianióes também incluem a presença de heteroátomos na sua estrutura (com a fórmula $[\text{X}_z\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$), podendo ser essenciais para a manter intacta. Os átomos adenda pertencem usualmente ao grupo 5 ou 6 da tabela periódica, e encontram-se no seu estado de oxidação mais elevado (na configuração eletrónica d^0 ou d^1), como por exemplo, o molibdénio(VI), o tungsténio(VI) ou o vanádio(V).^[48]

Quer os isopolianióes ou os heteropolianióes possuem uma elevada diversidade estrutural, dependente do tipo de átomos adenda, tipo de heteroátomo, a coordenação entre o átomo adenda e os átomos de oxigénio ou a forma como as unidades MO_x se conectam entre si. Um dos primeiros POMs a ser caracterizado estruturalmente foi o $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ em 1933,^[49] conhecido como o anião de Keggin. Com a evolução das técnicas de caracterização disponíveis, especialmente a difração de raios-X de cristal único, foi surgindo a descoberta de novas estruturas (figura 1.3), como por exemplo, a estrutura de Lindqvist ($[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$), Anderson-Evans ($[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$), Wells-Dawson ($[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$), Preyssler ($[\text{XP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{n-}$), entre outras.^[47,48]

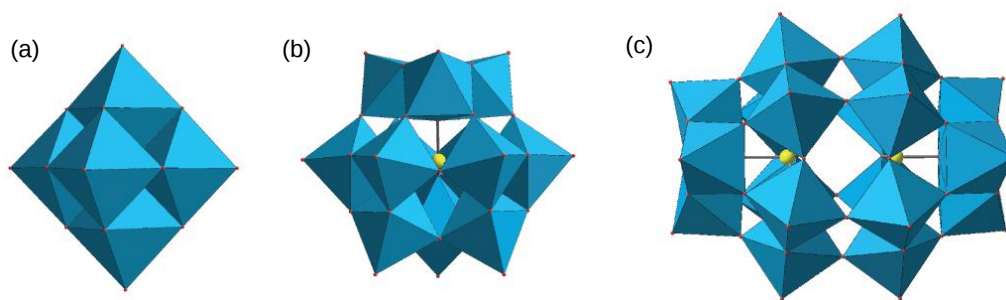


Figura 1.3 – Estrutura do (a) isopolianião de Lindqvist, e dos heteropolianióes de (b) Keggin e de (c) Wells-Dawson.^[48]

Os átomos de oxigénio presentes na estrutura de um POM também possuem a sua própria classificação, de acordo com a posição que ocupam na estrutura (figura 1.4). Assim, classifica-se como O_a um oxigénio ligado a um heteroátomo (apenas para heteropolianióes), O_b representa átomos que partilham um vértice da estrutura, O_c representa átomos que partilham uma aresta da estrutura e O_d representa os átomos de oxigénio não partilhados (ou oxigénios terminais).^[49]

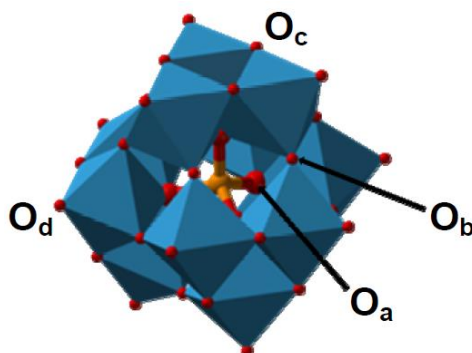


Figura 1.4 – Estrutura de Keggin, com a classificação de cada tipo de oxigênio presente.

A solubilidade dos sais de POMs depende da natureza do contra-íão, dado os baixos valores de energia de rede e de solvatação. Desta forma, os sais que têm como contra-íão H^+ , Na^+ ou NH_4^+ são solúveis em água, e, por exemplo, sais que têm como contra-íão o tetrabutylamónio (TBA) são solúveis em solventes orgânicos.^[47,48]

1.2.2. Aplicações

Dada a grande diversidade de POMs (diversidade estrutural ou de elementos metálicos), a sua utilização está presente nas mais diversas áreas. No entanto, a aplicação destes está mais fortemente concentrada na catálise.^[50] Esta forte presença dos POMs em catálise, especialmente dos aniões de Keggin e de Wells-Dawson, deve-se principalmente à sua estabilidade térmica, robustez à degradação oxidativa, e capacidade de armazenamento de eletrões, o que os torna bons candidatos para esta aplicação. Em catálise homogénea, os POMs são tipicamente utilizados para reações de oxidação de alcenos, esterificação ou condensação.^[50] Em catálise heterogénea, os POMs são geralmente incorporados em suportes, como por exemplo, sílicas, argilas ou, mais recentemente, em MOFs, e os materiais compósitos são utilizados como catalisadores, mantendo a eficiência dos correspondentes catalisadores homogéneos.^[43,44]

Apesar da aplicação de POMs se focar principalmente na catálise, estes também podem ser utilizados em outras aplicações, como na preparação de filmes de Langmuir-Blodgett com propriedades magnéticas, fotocromicas ou óticas,^[51] em medicina, na utilização de POMs com atividade antivírica e anti-tumoral,^[52] ou na preparação de materiais nanoestruturados.^[53]

1.2.3. Lantanopolioxometalatos

A modificação dos POMs convencionais pode ser efetuada pela remoção de um ou mais grupos MO_x , resultando em POMs lacunares com locais mais reativos. Assim, é possível adicionar outros metais de transição ou lantanídeos à estrutura. Desta forma, é possível preparar os lantanopolioxometalatos (LnPOMs), no qual se combinam as propriedades de luminescência dos lantanídeos com as propriedades dos POMs. Estes LnPOMs são preparados a partir da combinação de iões trivalentes ou tetravalentes de lantanídeos com uma ou mais unidades de POMs lacunares.^[54,55]

O exemplo mais conhecido dos LnPOMs é a estrutura do tipo $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. Este LnPOM foi obtido pela primeira vez por Peacock e Weakley,^[55] e consiste na combinação de um catião Ln^{3+} com duas unidades $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ (figura 1.5), correspondentes à forma monolacunar do isopolianião de Lindqvist. A junção das

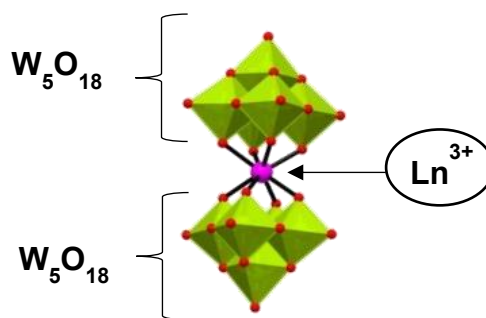


Figura 1.5 – Estrutura do tipo $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$.

propriedades do lantanídeo com as propriedades do POM permite obter um material com propriedades melhoradas de luminescência e/ou de catálise,^[54] com elevada estabilidade proporcionada pelas unidades do POM.

1.3. Fotoluminescência

A fotoluminescência consiste no processo de emissão de radiação por parte de um luminóforo, causado pela absorção de fótons. Esta espécie poderá regressar ao estado fundamental por processos exclusivamente não-radiativos ou por processos radiativos, onde ocorre a emissão de radiação. Como tal, a emissão de radiação pode ocorrer de duas formas:^[56,57]

- A fluorescência, que ocorre com a transição de um estado excitado singlete para o estado fundamental, tratando-se de uma transição eletrónica sem mudança de *spin* do tipo $S_1 \rightarrow S_0$;
- A fosforescência, no qual ocorre a transição de um estado excitado tripleto para o estado fundamental, tratando-se de uma transição com mudança de *spin* do tipo $T_1 \rightarrow S_0$.

Os diagramas de Jablonski (figura 1.6) descrevem ilustrativamente os processos que ocorrem num luminóforo. Nestes diagramas, são apresentados os processos de fluorescência e fosforescência e os processos não-radiativos. Os processos radioativos são a fluorescência e a fosforescência, enquanto que os

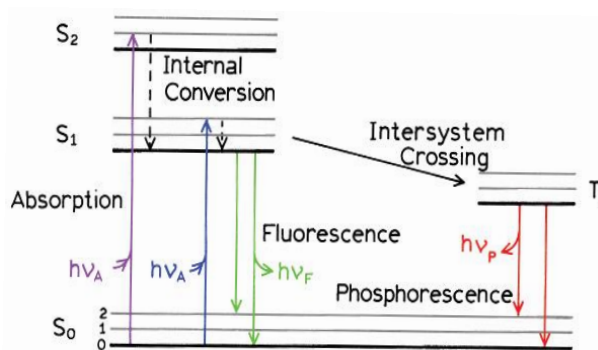


Figura 1.6 – Exemplo de um diagrama de Jablonski.^[56]

processos não-radiativos podem ser descritos como a conversão interna (transição não-radiativa entre estados do mesmo *spin*, usualmente $S_{n+1} \rightarrow S_n$); relaxamento vibracional (passagem de um estado vibracional excitado para o estado vibracional fundamental, dentro do mesmo estado eletrônico), ou o cruzamento intersistema (passagem de um estado singleto para um estado tripleto). Assim sendo, o estado excitado da transição $S_1 \rightarrow S_0$, por norma, decai mais rapidamente do que a transição $T_1 \rightarrow S_0$, pois este processo inclui o tempo necessário na passagem do estado singleto excitado para o estado tripleto excitado. Como também é possível a passagem para o estado fundamental sem a emissão de radiação, define-se o rendimento quântico como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos.^[56,57]

As transições radiativas ocorrem predominantemente a partir do estado vibracional fundamental do primeiro estado eletrônico excitado (S_1 ou T_1), dissipando energia por processos não-radiativos até chegar ao estado S_1/T_1 . Tendo isto em consideração, a radiação emitida tem sempre (salvo raras exceções) menos energia relativamente à radiação absorvida. Isto leva ao aumento do comprimento de onda da radiação emitida, fenómeno conhecido como desvio de Stokes.^[56,57]

O tempo de vida τ de luminescência é um dos parâmetros mais importantes para compreender quais as interações entre o luminóforo e o ambiente químico em seu redor. Este é caracterizado pelo tempo médio que um luminóforo demora a absorver e emitir radiação, tendo igualmente em consideração todos os processos não-radiativos por qual o luminóforo passa. A absorção de radiação é um processo quase instantâneo (na ordem dos 10^{-15} s), que, tal como descrito pelo princípio de Franck-Condon, não é influenciado pelo movimento molecular do luminóforo. Como tal, a emissão é o fator predominante no tempo de vida de luminescência, dependente principalmente do número e do tipo de processos não-radiativos sofridos anteriores à emissão. Por exemplo, a razão pela qual a fosforescência tem um tempo de vida mais longo do que a fluorescência (na fosforescência, τ tipicamente entre os 10^{-3} e os 10^0 s, enquanto que,

na fluorescência, τ tipicamente entre os 10^{-4} e os 10^{-8} s) deve-se principalmente à passagem do estado S_1 para o estado T_1 . Outros processos de dissipação de energia podem também contribuir para a alteração do tempo de vida. Como tal, a determinação deste parâmetro permite obter a mais variada informação sobre o luminóforo, mas, ao mesmo tempo, a sua interpretação detalhada é dificultada pelo número de processos que podem afetar o tempo de vida.^[56]

A extinção (ou *quenching*, em inglês) de luminescência é um processo não-radiativo que, tal como o nome indica, conduz à diminuição da intensidade de luminescência ao provocar o decaimento não-radiativo para o estado fundamental do luminóforo. A extinção pode ocorrer por vários mecanismos, sendo o mais comum a colisão entre o luminóforo e as moléculas vizinhas, de solvente ou outras espécies em solução. Da mesma forma, a transferência de energia de ressonância (ou FRET), impede a emissão de radiação ao transferir a energia do estado excitado do luminóforo para uma molécula vizinha. A extensão da transferência da energia depende da distância entre o dador (espécie emissora) e o aceitador.^[56,58]

1.3.1. A luminescência dos lantanídeos

O termo “lantanídeo” é atribuído a um dos quinze elementos da tabela periódica com número atómico compreendido entre o 57 e o 71. Os elementos da série dos lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento das orbitais 4f, com a exceção do lantânio, que não possui eletrões nestas orbitais. Uma das propriedades mais interessantes dos lantanídeos é a sua luminescência, uma vez que a maioria dos luminóforos são moléculas orgânicas. Esta propriedade é originada a partir da formação de iões trivalentes, que, por sua vez, remove os eletrões das orbitais 6s e 5d, e por vezes, eletrões da orbital 4f. Assim, o ião lantanídeo é capaz de absorver e emitir radiação por duas vias, sendo estas:^[59]

- Por transições intra-configuracionais f-f, originando fosforescência, visto que estas transições são proibidas pela regra de Laporte, observadas na maioria dos lantanídeos trivalentes. A presença de um campo de ligando poderá distorcer a simetria das orbitais do lantanídeo, e permitir parcialmente a transição;^[59]
- Por transições inter-configuracionais d-f, originando fluorescência, visto que estas transições são permitidas pela regra de Laporte, observadas principalmente para o cério(III) e praseodímio(III). Para os outros lantanídeos trivalentes, a energia desta transição é transferida (pelo processo de cruzamento intersistema) para a configuração eletrónica 4f.^[59]

Os lantanídeos fosforescentes possuem ainda outra propriedade invulgar, que consiste na formação de bandas de emissão estreitas. Esta propriedade deve-se ao efeito de blindagem provocado pelos eletrões das orbitais 5p e 5d, “protegendo” o emissor do ambiente químico na sua imediação, e assim, da formação de uma banda de emissão larga.^[59] Esta propriedade, em conjunto com tempo de vida caracteristicamente longo, torna os lantanídeos fosforescentes particularmente atrativos em diversas aplicações, como por exemplo, em imagiologia biológica,^[60,61] em lasers,^[62] LEDs,^[62] ou sensores.^[63]

1.3.2. Fotosensitização de lantanídeos

Como a transição que dá origem à fosforescência dos lantanídeos é proibida por *spin* e pela regra de Laporte, a absorção de radiação para o estado excitado é fraca ($\epsilon < 10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Considerando ainda os rendimentos quânticos geralmente baixos, a emissão de radiação é consideravelmente fraca.^[64]

Para contrariar este fenómeno, procede-se à fotosensitização do lantanídeo pela coordenação do mesmo com ligandos que absorvam eficientemente a energia, que é posteriormente transferida para o lantanídeo. Este processo também é conhecido como efeito de antena, e permite aumentar a eficiência na absorção de radiação por parte do complexo que contém o lantanídeo, e, conseqüentemente, a emissão do lantanídeo. O processo pode ser dividido em três passos (figura 1.7):^[64]

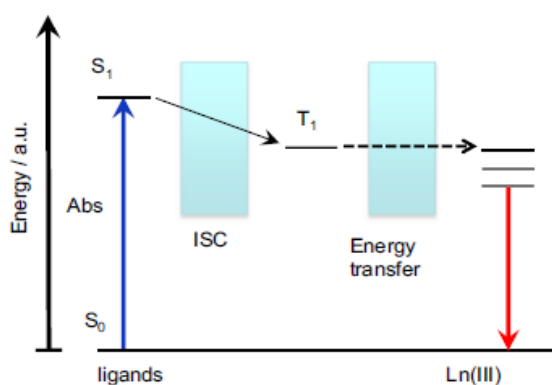


Figura 1.7 – Diagrama de Jablonski exemplificativo do processo conhecido como o efeito de antena.^[64]

- Absorção de radiação por parte do ligando, passando-o para o estado excitado (transição $S_0 \rightarrow S_1$);
- Conversão do estado S_1 para o estado T_1 por conversão intersistema (ainda no ligando);
- Transferência de energia do ligando para o lantanídeo (transferência de energia por ressonância).

Resumidamente, a eficiência do processo depende da intensidade de radiação absorvida, que consiste maioritariamente em transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (no caso de o lantanídeo estar coordenado a ligandos orgânicos)^[65] ou de transferência de carga (no

caso de o lantanídeo estar coordenado a POMs lacunares),^[66] caracterizados pela sua elevada capacidade de absorção de radiação (usualmente $\varepsilon > 10\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$),^[64-66] da distância entre o ligando e o lantanídeo, e do hiato energético do estado excitado T_1 dos dois sistemas. Este último é o que requer mais atenção, devido a processos competitivos com a transferência, nomeadamente a emissão direta no ligando no caso de a diferença dos níveis de energia T_1 for significativa, ou a “re-transferência” de energia do lantanídeo para o ligando se a diferença dos níveis de energia T_1 for reduzida.^[64] Como tal, a escolha cuidada do ligando é necessária para garantir que o efeito de antena seja o mais eficiente possível.

1.4. Remediação ambiental

O crescimento sucessivo da população mundial, especialmente nas últimas décadas, criou necessidades cada vez maiores ao nível da alimentação, consumo de água, ou bens industriais. Isto levou a um aumento significativo da produção industrial, o que por sua vez conduziu ao aumento da poluição ambiental, pela libertação de CO_2 e de outros contaminantes para o meio ambiente. A água, sendo um bem essencial e insubstituível para a vida, é cada vez mais escassa, razão pelo qual existem diversos métodos para a obtenção de água potável estão a ser explorados. No entanto, dado o elevado custo/manutenção destes processos, a sua utilização extensa torna-se insustentável, especialmente nos países menos desenvolvidos.^[45,67-71]

Os contaminantes provenientes de fontes antropogénicas que poluem as águas podem ter origens e composições variadas, enquadrando-se amplamente na simples classificação em contaminantes orgânicos ou inorgânicos.^[67-71] Os contaminantes inorgânicos são aqueles que têm origem iónica, como os catiões metálicos (iões de metais pesados ou radioativos), ou os oxoaniões. Estes contaminantes são especialmente preocupantes, dada a sua elevada solubilidade em água, o que aumenta a sua biodisponibilidade para os seres vivos e dificulta a sua remoção do meio aquoso, para além da sua fácil acumulação e persistência no organismo e no ambiente.^[69,70] Os contaminantes orgânicos podem ter origem na atividade industrial, agrícola ou doméstica, na forma de tintas, corantes, óleos, resíduos farmacêuticos, entre outros. Estes são mais facilmente removidos do meio ambiente, contudo a sua libertação à larga escala para o ambiente é também prejudicial, pois dificulta o processo de erradicação destes contaminantes.^[71] A remoção dos contaminantes de águas residuais tornou-se uma alta prioridade nos países mais desenvolvidos, de modo a reaproveitar os recursos hídricos e torná-los apropriados para o consumo humano.

1.4.1. Tecnologias atuais para a remoção de contaminantes

Atualmente, já existem vários processos para o tratamento de águas residuais, na tentativa de baixar a concentração dos contaminantes para limites considerados aceitáveis. Todos os processos têm as suas vantagens e desvantagens, contudo, uma boa parte destes processos são insustentáveis no tratamento à larga escala, pelo seu alto custo ou pela sua difícil implementação à escala industrial.^[67]

Um dos processos já implementados na indústria para a remoção de contaminantes inorgânicos de águas residuais envolve a utilização de agentes precipitantes, como os sais de hidróxidos ou de sulfuretos. A sua fácil implementação, adaptabilidade à escala industrial e baixo custo são características atrativas para a utilização deste método, contudo, formam-se precipitados com um aspeto viscoso, o que dificulta a sua remoção do meio, e a precipitação do contaminante pode não ser completa. Adicionalmente, a utilização de sulfuretos pode levar à formação de fumos tóxicos de sulfureto de hidrogénio.^[67,72,73]

Outro método para a remoção de contaminantes inorgânicos envolve a utilização do conceito da troca iónica, pela substituição dos contaminantes inorgânicos por H^+ e HO^- , com a utilização de resinas de permuta iónica para o efeito. Este é eficiente na remoção dos contaminantes, contudo a sua adaptabilidade à larga escala é reduzida, dado o elevado custo das resinas, da ineficiência do processo no tratamento de grandes quantidades de água, e da necessidade da regeneração das resinas, o que pode levar a poluição secundária.^[67,74]

A adsorção é talvez o método mais simples para a eliminação dos contaminantes, pois envolve apenas a adição do adsorvente ao meio aquoso, e a sua remoção após a mesma. Os materiais adsorventes tipicamente utilizados para a remoção de contaminantes são, por exemplo, o carvão ativado^[75] ou os zeólitos.^[76] Mais recentemente, tem-se estudado a utilização de nanotubos de carbono,^[77] ou de redes metalo-orgânicas para esta aplicação.^[45,69,70]

A filtração com o recurso a membranas é outro dos métodos disponíveis para o tratamento de águas. A filtração pode ser efetuada de diversas formas, entre elas a ultrafiltração,^[78,79] a osmose inversa,^[80] e a eletrodialise.^[81] A ultrafiltração envolve a utilização de membranas cujos poros possuem tamanhos micrométricos. No entanto, como os iões passariam facilmente pelas membranas, são adicionados agentes tensioativos para a formação de micelas,^[78] ou polímeros para a coagulação/floculação,^[79] procedendo-se posteriormente à sua filtração. A osmose

inversa utiliza membranas semipermeáveis para a purificação de águas salgadas ou residuais, com a utilização de elevadas pressões para “forçar” a passagem da água, de modo eficiente, mas dispendioso.^[80] A eletrodialise implica a utilização de resinas de permuta iónica sob efeito de um campo elétrico, para a separação seletiva dos iões do meio aquoso.^[81]

A flotação é mais uma técnica empregue na remoção de contaminantes em meio aquoso. Este processo envolve a introdução de bolhas de ar que aderem às partículas em suspensão e transportam-nas para a superfície do líquido, formando uma espuma fácil de remover. Visto que os contaminantes inorgânicos se encontram dissolvidos, são adicionados agentes tensioativos ou precipitantes para formar partículas ou agregados de maiores dimensões, e ser possível iniciar o processo.^[67,82]

A aplicação de métodos eletroquímicos também tem sido explorada, dada a natureza iónica dos contaminantes inorgânicos. Como tal, são aplicadas correntes para a redução dos iões (seguido da recolha dos produtos obtidos), ou por técnicas de filtração, flotação ou coagulação, ou pela deposição na superfície catódica.^[67,83]

A escolha do processo a utilizar depende da concentração e da composição do contaminante em solução, da quantidade de água residual a ser tratada, dos custos de operação e manutenção, fiabilidade, flexibilidade e impacto ambiental do mesmo. No entanto, de todos os métodos referidos, a adsorção é a que poderá ser mais utilizada, principalmente pela sua simplicidade e aplicabilidade em larga escala.

1.4.2. Utilização das redes metalo-orgânicas para a remoção de contaminantes em meio aquoso

A aplicação dos MOFs como materiais adsorventes para a remoção de contaminantes em meio aquoso tem sido escassa, quando comparada a outras aplicações como a separação ou adsorção de gases, devendo-se principalmente à instabilidade da grande parte dos MOFs em meio aquoso. No entanto, têm-se aplicado estratégias na preparação dos MOFs de modo a prevenir a destruição do MOF em contacto com a água. Estas estratégias envolvem a escolha dos catiões metálicos e dos ligandos de acordo com o princípio de Pearson (catiões tetravalentes com carboxilatos e catiões divalentes com azolatos) ou a inserção de grupos funcionais hidrofóbicos aos ligandos orgânicos. Ainda assim, nem sempre se garante que um MOF preparado nestas condições será estável em meio aquoso.^[45,69-71]

A eficiência na adsorção irá depender da afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. Na presença de contaminantes inorgânicos (catiões/aniões), a interação irá ser principalmente de natureza eletrostática ou por formação de ligações de coordenação. Como tal, a capacidade de adsorção do MOF irá depender da presença de heteroátomos eletronegativos disponíveis para interagir com o contaminante, presentes como grupos funcionais, que podem ser inseridos por modificação pós-síntese ou como defeitos da rede, que podem ser inseridos a partir da síntese modulada. A inserção destas funcionalidades irá assim estabelecer a criação de locais ativos para a adsorção. No entanto, também é possível que, por vezes, ocorra a troca do centro metálico do MOF pelo contaminante (catião), o que inviabiliza todo o processo de remediação ambiental pela troca de um contaminante por outro.^[69-71]

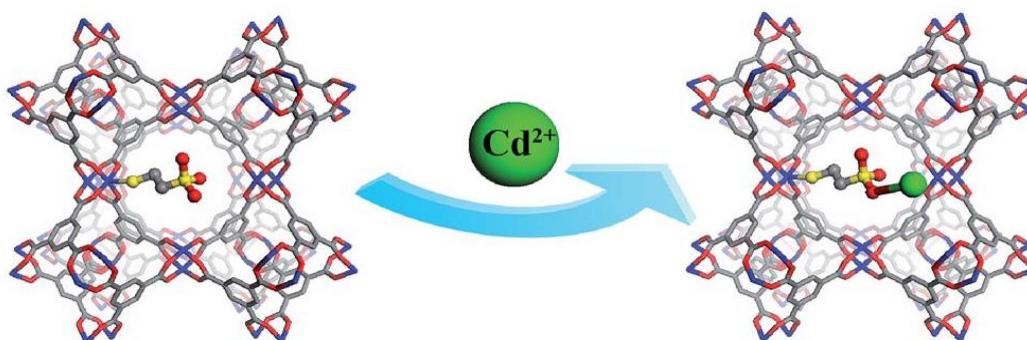


Figura 1.8 – Mecanismo proposto para a adsorção de cádmio(II) pelo MOF funcionalizado $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 - \text{SO}_3$.^[70]

Na presença de contaminantes orgânicos, a capacidade da adsorção irá depender principalmente das dimensões dos poros do MOF, e afinidades como interações eletrostáticas ou interações $\pi - \pi$, dependendo do contaminante. Também é possível a degradação dos contaminantes orgânicos utilizando os MOFs como fotocatalisadores, pela formação de espécies reativas como os radicais hidroxilo ou superóxido.^[84]

1.4.3. Utilização das redes metalo-orgânicas para a deteção de contaminantes em solução

A presença de contaminantes em águas levou também à necessidade de desenvolver sensores químicos para a deteção precoce destes contaminantes. Fundamentalmente, um sensor químico envolve três componentes: o analito, o sistema

de transdução (ou detetor), e o sistema de processamento do sinal. Este sistema de transdução envolve a utilização de uma espécie química que sofre alterações nas suas propriedades de acordo com a presença ou a ausência do analito. Podem existir dois tipos de sensores: o sensor qualitativo (*switch*), que deteta apenas a presença do analito, e o sensor quantitativo, que permite a determinação da concentração do analito. ^[85]

A presença do analito causará alterações em certas propriedades da espécie química presente para a deteção. Os métodos de deteção mais estudados envolvem a alteração das propriedades espectroscópicas do detetor, nomeadamente as propriedades de absorção de radiação, ^[85,86] ou as propriedades de luminescência. ^[85,87,88]

A deteção a partir da luminescência pode ser efetuada pelo registo da intensidade de luminescência, ou pela medição do tempo de vida. A medição da intensidade de luminescência é a mais simples, mas a reprodutibilidade da deteção poderá ser afetada, devido a flutuações do sinal, inerentes aos equipamentos de medição de luminescência. Por outro lado, a medição do tempo de vida é mais rigorosa, contudo, o elevado custo do equipamento torna o detetor menos atrativo, especialmente quando se pensa na produção em massa destes sensores. ^[85,87,88]

Em solução, o detetor não pode ser dissolvido pelo meio, pois estaria a introduzir uma nova contaminação no sistema. Por esta razão, a espécie detetora é imobilizada, de forma a prevenir a dissolução/lixiviação da mesma. ^[85] Mais recentemente, os MOFs têm vindo a ser utilizados para este efeito, visto que um dos pontos fortes da utilização de MOFs deve-se à possibilidade de conferir seletividade na deteção de um analito ou conjunto de analitos pelo controlo do tamanho de poro, topologia e tipo de ligando constituinte. ^[89]

A utilidade dos MOFs como sensores dependerá da sua seletividade, sensibilidade, tempo de resposta, estabilidade do material e reciclabilidade. A seletividade, como já foi referido, poderá ser conferida de acordo com a estrutura do MOF. A sensibilidade dependerá em parte do método de deteção, mas também da dinâmica de transporte do analito no interior das cavidades do MOF. O tempo de resposta depende de aspetos cinéticos e termodinâmicos na interação analito-detetor. A estabilidade e reciclabilidade dependem principalmente da robustez do MOF no meio. ^[89]

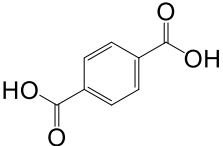
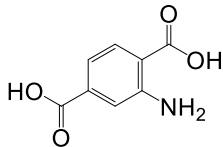
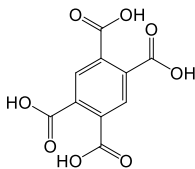
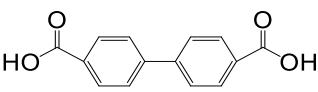
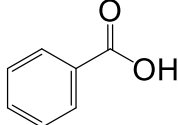
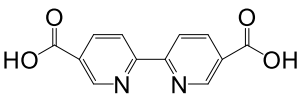
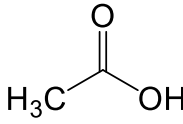
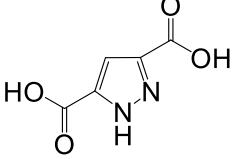
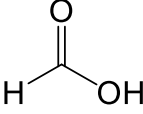
Nos MOFs, a deteção em si poderá ser efetuada por solvatocromismo (mudança de cor na presença do analito)^[90] ou por luminescência.^[91-93] Os sensores solvatocrómicos são usualmente sensores do tipo *switch* enquanto que os sensores luminescentes permitem uma avaliação mais quantitativa na deteção do analito.^[91-93] A preparação de materiais luminescentes passa pela síntese do MOF que contém a espécie luminescente na sua estrutura (cromóforo presente no ligando ou ião lantanídeo contido no centro metálico),^[92] ou pela incorporação das espécies luminescentes no interior das cavidades do MOF.^[93] A utilização de lantanídeos na deteção é preferencial, dadas as vantagens dos lantanídeos sobre os cromóforos orgânicos, já referidas anteriormente. A utilização deste tipo de materiais foca-se principalmente em sensores de iões metálicos em solução,^[94] pH e temperatura.^[93,95]

2. Execução experimental

2.1. Síntese das redes metalo-orgânicas

A preparação das redes metalo-orgânicas foi efetuada pelo método solvotérmico, com variações dos tempos de síntese, temperatura, solvente utilizado, e, em alguns casos, com a adição de agente de cristalização, de acordo com o sugerido pela literatura,^[8,96-100] mantendo o ião zircônio(IV) como centro metálico. Na tabela 2.1 encontra-se uma breve descrição dos ligandos orgânicos e agentes de cristalização utilizados na preparação de cada MOF.

Tabela 2.1 – Redes metalo-orgânicas preparadas e respetivos reagentes.

	Ligando orgânico	Agente de cristalização
UiO-66		-----
UiO-66-NH ₂		H ₂ O
UiO-66-(COOH) ₂		HCl
UiO-67		
UiO-67-bpydc		
MOF-802		

Como se pode verificar, todos os materiais preparados mantêm o seu centro metálico com base em zircónio(IV), e variando o ligando orgânico. Os ligandos foram escolhidos de forma a variar a inserção de grupos funcionais na estrutura do MOF, o tamanho do ligando ou a introdução de heteroátomos, de modo a avaliar as variações nas suas propriedades, e nas suas potencialidades nas aplicações propostas.

2.1.1. Síntese do UiO-66

O MOF UiO-66 foi sintetizado pelo método adaptado da literatura,^[96] pela adição de 88 mg de cloreto de zircónio(IV) e 125 mg de ácido tereftálico a 15 mL de DMF em cada autoclave. A solução foi aquecida a 120 °C e o produto branco obtido foi centrifugado e lavado (6 minutos a 10000 rpm por cada centrifugação) três vezes com DMF e três vezes com metanol, para remoção de reagente em excesso. O sólido obtido foi seco a 60 °C a pressão reduzida.

2.1.2. Síntese do UiO-66-NH₂

O método de síntese do UiO-66-NH₂ foi adaptado da literatura,^[97] pela adição de 78 mg de ácido 2-aminotereftálico, 100 mg de cloreto de zircónio(IV) e 10 µL de H₂O a 7,5 mL de DMF em cada autoclave. A solução foi agitada durante 30 minutos para garantir a dissolução dos reagentes. A solução foi aquecida a 100 °C durante 72 horas. O produto (amarelo) obtido foi centrifugado e lavado três vezes (8 minutos por centrifugação a 10000 rpm) com DMF para garantir a remoção de reagente em excesso. O sólido obtido foi seco a 60 °C a pressão reduzida.

2.1.3. Síntese do UiO-66-(COOH)₂

O UiO-66-(COOH)₂ foi sintetizado de acordo com a literatura,^[98] pela adição de 372 mg de cloreto de zircónio(IV), 432 mg de ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico e 1 mL de HCl 37% a 7 mL de H₂O em cada autoclave, seguido da sua agitação por 20 minutos para garantir a dissolução dos reagentes. A solução foi aquecida a 100 °C durante 72 horas. O produto com cor branca foi centrifugado e lavado (7 minutos a 10000 rpm por centrifugação) três vezes com H₂O, para garantir a remoção de reagente em excesso. O sólido obtido foi seco a 60 °C a pressão reduzida.

2.1.4. Síntese do UiO-67

A síntese do UiO-67 foi adaptada da literatura,^[99] com a adição de 62 mg de ácido 2,2'-bifenil-5,5'-dicarboxílico, 58 mg de cloreto de zircônio(IV) e 82 mg de ácido benzoico a 15 mL de DMF, em cada autoclave, com a agitação durante 30 minutos para garantir a dissolução. A solução foi aquecida a 120 °C em 24 horas. O produto de coloração branca foi centrifugado e lavado (7 minutos a 10000 rpm por centrifugação) três vezes com DMF e três vezes com metanol. O sólido obtido foi seco a 60 °C a pressão reduzida.

2.1.5. Síntese do UiO-67-bpydc

O método de síntese do UiO-67-bpydc foi adaptado a partir da literatura.^[100] Foram adicionados 31 mg de ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico, 29 mg de cloreto de zircônio(IV) e 0,24 mL de ácido acético glacial a 7,5 mL de DMF, em cada autoclave, seguido da agitação da mistura durante 30 minutos para dissolver os reagentes. A solução foi aquecida a 120 °C em 24 horas, e o produto obtido foi centrifugado e lavado (cada centrifugação foi efetuada a 10000 rpm em 6 minutos) três vezes com DMF e três vezes com metanol. O sólido obtido foi seco a 60 °C a pressão reduzida.

2.1.6. Síntese do MOF-802

A síntese do MOF-802 foi efetuada pela adaptação da literatura,^[8] com a adição de 157 mg de cloreto de zircônio(IV) e 135 mg de ácido 3,5-pirazol-dicarboxílico a uma mistura de 5 mL de DMF e 3,5 mL de ácido fórmico, em cada autoclave. A solução foi aquecida a 130 °C em 72 horas e o produto (branco) obtido foi centrifugado e lavado (10000 rpm em 6 minutos por centrifugação) três vezes com DMF. O sólido obtido foi seco a 60 °C a pressão reduzida.

2.2. Preparação das amostras para os testes de estabilidade química das redes metalo-orgânicas

A estabilidade das redes metalo-orgânicas foi avaliada em meio aquoso ácido (pH = 2), neutro (pH = 7) e alcalino (pH = 10). As seis redes metalo-orgânicas foram submetidas a estes testes. Para tal, foram adicionados 75 mg de cada material a 10 mL das soluções aquosas, cujo pH foi previamente ajustado com soluções de

HCl 0,1 mol·L⁻¹ (para o ajuste a pH = 2) ou NaOH 0,1 mol·L⁻¹ (para o ajuste a pH = 10), não sendo necessário o ajuste da solução a pH = 7. Estas soluções foram sujeitas a agitação durante três dias, após os quais se centrifugou estas soluções (10000 rpm durante 10 minutos) e se secou o sólido obtido a 60 °C a pressão reduzida. Posteriormente, o sólido foi caracterizado para avaliação da sua estabilidade em meio aquoso (FTIR, XRD, termogravimetria).

2.3. Síntese dos polioxometalatos

Para a preparação dos materiais com propriedades luminescentes, foram inicialmente sintetizados os polioxometalatos luminescentes, com base em iões de lantanídeos. Como tal, prepararam-se dois lantanopolioxometalatos com a estrutura do tipo $[Ln(W_5O_{18})_2]^{9-}$, em que o lantanídeo constituinte seria o ião európio(III) ou o ião térbio(III). Ambos os polioxometalatos foram preparados pelo mesmo método de síntese, segundo o reportado por Peacock e Weakley.^[55]

A síntese dos polioxometalatos foi efetuada pela adição de 5,020 g de tungstato de sódio diidratado a 7 mL de H₂O, seguido do ajuste do pH da solução a 7 com ácido acético glacial e do aquecimento da solução até aos 90 °C. Paralelamente, aqueceu-se uma solução contendo 0,557 g de cloreto de európio(III) hexahidratado (para a síntese do polioxometalato $K_9[Eu(W_5O_{18})] \cdot nH_2O$) ou 0,567 g de cloreto de térbio(III) hexahidratado (para a síntese do polioxometalato $K_9[Tb(W_5O_{18})] \cdot nH_2O$) dissolvidos em 2 mL de H₂O. Esta solução foi adicionada gota a gota à solução de tungstato de sódio, seguida da adição de uma solução aquosa de cloreto de potássio (1,120 g em 8 mL de H₂O), para a precipitação do respetivo polioxometalato. A solução final foi arrefecida até à temperatura ambiente, e foi colocada no frigorífico durante três dias. O precipitado foi filtrado à pressão reduzida e lavado com etanol.

2.4. Preparação dos materiais compósitos

Todos os materiais compósitos foram preparados pelo método de impregnação, isto é, pela incorporação dos polioxometalatos no interior das redes metalo-orgânicas com a agitação de uma solução contendo os polioxometalatos e as redes metalo-orgânicas em dispersão. Para tal, foram preparadas várias soluções etanólicas contendo 90 mg de polioxometalato, às quais se adicionaram 200 mg de MOF. Estas soluções foram agitadas durante 96 horas, e cada solução resultante foi centrifugada e

cada material compósito foi lavado (10000 rpm em 8 minutos por cada centrifugação) três vezes em etanol.

2.5. Testes de adsorção de iões de metais pesados

Inicialmente foi efetuado o estudo preliminar das condições experimentais na adsorção dos iões de metais pesados. Para este estudo, foi adicionado UiO-66 a 10 mL de uma solução de cádmio(II) a 1 ppm (o equivalente a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Foram preparados sistemas de adsorção variando algumas condições experimentais,^[70] entre elas o pH da solução (pH = 2, pH = 7 e pH = 10), o tempo de contacto (30 minutos, 2 horas, 4 horas e 24 horas), e a massa utilizada de adsorvente (5 mg, 10 mg e 20 mg).

Conhecidas as condições experimentais a aplicar, procedeu-se à adsorção de cádmio(II) e de cobre(II). Para o efeito, foram preparadas várias soluções de 1 ppm de cádmio(II) ou de cobre(II), a qual se adicionou a cada solução um dos seis MOFs preparados.

A reutilização dos MOFs preparados foi efetuada pela realização de três ciclos de adsorção, efetuando-se a lavagem do material com um método adaptado da literatura,^[101] isto é, pela utilização de uma solução de HCl $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para efetuar a lavagem do material entre ciclos durante 2 horas. Foi realizado o ajuste da concentração do ião de metal pesado, de modo a manter a razão concentração/massa de adsorvente.

2.6. Testes de deteção dos iões de metais pesados com os materiais compósitos

Na deteção dos iões de metais pesados, foi preparada uma solução aquosa e uma solução etanólica de $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ a $0,1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, uma solução etanólica de mercúrio(II) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e três soluções aquosas de cádmio(II) a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mercúrio(II) a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e cobre(II) a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para a avaliação da deteção por parte do material compósito, foi sendo adicionada sucessivamente a solução de ião metálico, tendo-se registado o espectro de emissão de fluorescência após cada adição.

2.7. Técnicas e instrumentação utilizadas

A caracterização dos materiais preparados e os testes de remoção/detecção de iões de metais pesados necessitaram a utilização de diversas técnicas para obter informação que possibilitará um estudo detalhado e rigoroso. Neste subcapítulo encontra-se uma breve descrição das técnicas utilizadas no decorrer do trabalho experimental.

2.7.1. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho, tal como as demais técnicas espectroscópicas, envolve a absorção de radiação eletromagnética por parte de uma amostra. Neste caso, a radiação absorvida encontra-se na zona do infravermelho do espectro eletromagnético, e provoca a vibração de uma ou mais ligações químicas presentes nessa amostra, quando nela é incidida radiação a uma frequência específica, levando assim à identificação das diversas ligações químicas presentes na amostra.^[102] Atualmente, existem vários modos de análise por FTIR, sendo os mais conhecidos o modo de transmitância, o modo de refletância difusa e modo de refletância total atenuada (ATR). A principal diferença entre estes modos é que, no modo de transmitância é medida a radiação que é transmitida pela amostra, enquanto que nos modos de refletância difusa e total atenuada, é medida a radiação que é refletida pela amostra. Nos modos de transmitância e de refletância difusa, a aquisição de espectros requer a diluição da amostra com um composto invisível no infravermelho (usualmente KBr), enquanto que no modo ATR, esta diluição não é necessária.^[103]

Neste trabalho, a caracterização por FTIR foi realizada pelo modo de transmitância (pela preparação de pastilhas de KBr contendo a amostra) e por refletância total atenuada (ATR). A análise das pastilhas de KBr, contendo os MOFs, foi efetuada num espectrofotómetro *Jasco FT/IR-460 Plus*. Os MOFs que foram submetidos aos testes de estabilidade em meio aquoso foram analisados por FTIR-ATR, com recurso a um espectrofotómetro *Perkin Elmer Spectrum BX*.

2.7.2. Difração de raios-X de pós

As técnicas de difração de raios-X são extremamente úteis na identificação das fases cristalinas e na elucidação estrutural de um material. O fenómeno da difração é facilmente explicado pela lei de Bragg, em que é correlacionado o ângulo de difração θ com o espaçamento interatômico da estrutura. Como, de um modo geral, os padrões de difração é único para cada material, esta técnica é utilizada na identificação de amostras cristalinas. A difração de raios-X pode ser efetuada em cristal único ou em pós, sendo que, em cristal único, obtém-se uma melhor elucidação estrutural, mas a obtenção de um cristal único com tamanho suficiente para análise é difícil, pelo que a análise em pós é mais prática.^[104]

Para a caracterização dos MOFs, os difratogramas de raios-X de pós foram adquiridos com recurso a um difratómetro *Rigaku*, modelo *Geigerflex*, com fonte de radiação (45 kV, 40 mA) de Cu K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), na Universidade de Aveiro. As medições foram efetuadas na gama angular $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ com um passo angular de $0,02^\circ$ à velocidade de análise de $0,5^\circ/\text{min}$. Para os MOFs que foram submetidos aos testes de estabilidade em meio aquoso, os difratogramas de raios-X de pós foram adquiridos com recurso a um difratómetro *Rigaku*, modelo *Miniflex II*, com fonte de radiação (30 kV, 15 mA) de Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), na Universidade NOVA de Lisboa. As medições foram efetuadas na gama angular $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ com um passo angular de $0,02^\circ$, à velocidade de análise de $0,5^\circ/\text{min}$.

2.7.3. Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia dispersiva de raios-X

O SEM é utilizado para obter imagens com elevado nível de resolução de amostras. Nesta técnica, é incidido um feixe de eletrões sobre a amostra. Este feixe pode interagir com os eletrões da superfície da amostra, provocando a sua emissão (modo de eletrões secundários), ou pode ser refletido (modo de eletrões retrodifundidos), permitindo assim o registo de imagens. O modo de eletrões secundários permite obter imagens com melhor detalhe da superfície da amostra, enquanto que, com o modo de eletrões retrodifundidos, obtêm-se imagens com menor resolução superficial, mas com melhor resolução a nível da distribuição dos elementos (visto que, neste modo, a intensidade do sinal depende significativamente da massa atômica dos elementos presentes). Estas imagens são obtidas em alto vácuo, todavia, por vezes é necessária a deposição de filmes de Au/Pd para amostras pouco

condutoras. Ao SEM é usualmente acoplada a análise por EDS, no qual se procede à deteção de raios-X emitidos pela amostra. Os raios-X são emitidos devido à remoção de um eletrão da camada interior do elemento (causada pela colisão com um eletrão do feixe), e consequente preenchimento dessa lacuna com um eletrão de um estado de energia superior, provocando a emissão de raios-X. Como a energia dos raios-X é característica para cada elemento, é possível a análise semi-quantitativa da amostra.^[105]

As análises por SEM/EDS foram efetuadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), com o recurso a um microscópio eletrónico de varrimento *FEI Quanta 400FEG ESEM*, equipado com um espectrómetro *EDAX Genesis X4M*. As amostras foram analisadas sob a forma de pós e foram submetidas a um processo de deposição de um filme fino de Au/Pd. O tamanho médio de partícula foi determinado pelas micrografias de SEM e com recurso ao programa ImageJ v1.5.1 (10 medições).

2.7.4. Análise termogravimétrica

A nível conceitual, a análise termogravimétrica é uma técnica simples, pois consiste no aquecimento de uma amostra a elevadas temperatura, e o registo da massa da amostra com o aumento da temperatura. A variação da massa observada deve-se à evaporação de moléculas presentes na amostra (como, por exemplo, a evaporação de moléculas de água coordenadas a um composto), ou pela reação da amostra com o calor, em que pelo menos um dos produtos da reação esteja na fase gasosa. Esta análise é efetuada em atmosfera inerte para evitar a reação com o oxigénio presente na atmosfera.^[106]

As análises termogravimétricas foram efetuadas com o recurso a um equipamento *Hitachi STA 7200 RV*, em atmosfera inerte (sob um fluxo de azoto a 200 mL/min) desde a temperatura ambiente até aos 800 °C, e com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min. O registo fotográfico das amostras foi efetuada em intervalos de 50 °C, com início aos 50 °C.

2.7.5. Adsorção-desadsorção de azoto

As técnicas de adsorção-desadsorção são essenciais para a determinação das propriedades texturais de materiais porosos, como a área superficial ou o volume dos poros. Inicialmente, é requerido o pré-tratamento do material, onde este é submetido a processos de desgaseificação a altas temperaturas, para a remoção de moléculas

adsorvidas. Posteriormente, é adicionado azoto (ou outro gás inerte) a baixas temperaturas, no qual ocorre a adsorção do gás. Assim, é possível construir isotérmicas de adsorção do volume de gás adsorvido em função da pressão (representado por p/p_0). Conhecendo a área de secção transversal e o volume (aproximados) de cada molécula de azoto, é possível calcular propriedades como a área superficial ou o volume de poro.^[107]

As isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K) foram obtidas a partir da utilização do instrumento *Quantachrome Nova 4200e*, com a desgaseificação prévia da amostra durante 3 horas, a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. A área superficial de BET foi calculada a partir da aplicação da equação de Brunauer-Emmett-Teller. O volume total de poro foi determinado a partir da quantidade de azoto adsorvido à pressão relativa 0,95. O diâmetro médio de poro foi determinado a partir da aplicação do método de BJH. Estas isotérmicas foram efetuadas na FEUP.

2.7.6. Espetrometria de emissão ótica

A técnica de ICP-OES baseia-se na formação de plasma de argon a elevadíssimas temperaturas ($7000\text{ }^{\circ}\text{C}$) que, em conjunto com os elementos de uma amostra, criam um espectro de emissão característico a cada elemento. Esta técnica permite assim determinar quantitativamente o elemento ou conjunto de elementos a serem analisados.^[108]

As análises de ICP-OES foram efetuadas na Universidade de Santiago de Compostela, com o recurso do instrumento *Perkin Elmer Optima 4300 DV*, e com a determinação de tungsténio das amostras.

2.7.7. Fotoluminescência em estado sólido e em solução

A caracterização por fotoluminescência envolve a obtenção de informação relativa às propriedades de luminescência de um material, como os espectros de excitação, de emissão, ou os tempos de vida de luminescência. A execução destas determinações em estado sólido confere a vantagem da minimização de efeitos de extinção de luminescência usualmente causados pela presença de um solvente. Os equipamentos necessários para estas determinações incluem monocromadores para a fixação do comprimento de onda de emissão para a aquisição dos espectros de excitação, ou para a fixação do comprimento de onda de excitação para a aquisição dos espectros de emissão. A determinação dos tempos de vida é efetuada pela aplicação da

técnica de fotoluminescência resolvida no tempo, que consiste no fornecimento de um pulso de radiação eletromagnética com um intervalo de tempo muito curto, e é registada a intensidade da radiação emitida pela amostra, mesmo após ter cessado o fornecimento da radiação, medindo efetivamente o tempo necessário para que a amostra passe na sua totalidade do estado excitado para o estado fundamental. O tempo de vida é suscetível a diversos fatores como a temperatura, alterações estruturais, ou a presença de extintores de luminescência, pelo que a sua determinação é bastante útil no estudo de sistemas com propriedades de luminescência.^[56,109]

A caracterização por fotoluminescência em estado sólido foi efetuada com a suspensão da amostra em placas de quartzo. As medições de luminescência foram efetuadas com o recurso a um espectrofotómetro *UV-Vis-NIR Edinburgh Instruments FLSP920*, equipado com uma lâmpada de xénon 450 W como fonte de excitação. As medições dos tempos de vida de luminescência foram efetuadas com a utilização de uma lâmpada de xénon a 60 W, em ritmo pulsado com uma frequência de 100 Hz, e um tubo fotomultiplicador *Hamamatsu R928P* para o registo da emissão. Estas medições foram efetuadas na Universidade de Ghent, na Bélgica.

Os espectros de fluorescência em solução foram obtidos com recurso a um fluorímetro *Horiba QuantaMaster 8075-21*, utilizando células de quartzo.

2.7.8. Espectroscopia de absorção atómica

A espectroscopia de absorção atómica permite determinar de um determinado analito numa solução, pela determinação da absorvância da amostra a um certo comprimento de onda. Antes da medição, a amostra necessita de ser atomizada, utilizando para o efeito uma chama de acetileno a 2200 °C.^[110]

Neste trabalho, as concentrações de cobre(II) e cádmio(II) em solução foram determinadas com o recurso a um espectrómetro de absorção atómica *Perkin Elmer AAnalyst 200*. A determinação das concentrações destes metais por espectroscopia de absorção atómica envolveu a construção de retas de calibração com a utilização de soluções-padrão de cobre(II) e cádmio(II), com concentrações de 0,1 mg·L⁻¹, 0,25 mg·L⁻¹, 0,5 mg·L⁻¹ e 1 mg·L⁻¹ (ver anexos A1 e A2).

2.8. Reagentes utilizados

Todos os reagentes e solventes aqui descritos foram utilizados tal como obtidos, sem lhes ser aplicado qualquer tratamento ou purificação. Os reagentes utilizados (e o respetivo grau de pureza) foram: o cloreto de zircónio(IV) ($\geq 99,5\%$, Aldrich), o ácido tereftálico (98%, Aldrich), o ácido 2-aminotereftálico (99%, Aldrich), o cloreto de európio(III) hexahidratado (99,90%, Aldrich), o cloreto de térbio(III) hexahidratado (99,90%, Aldrich), o ácido 2,2'-bifenil-5,5'-dicarboxílico (97%, Merck), o ácido acético glacial (100%, Merck), o cloreto de potássio (99,5%, Merck), o ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (97%, Sigma-Aldrich), o tungstato de sódio diidratado ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich), o ácido 3,5-pirazol-dicarboxílico monohidratado (97%, Acros Organics), o ácido benzoico ($\geq 99,5\%$, Fisher), o ácido clorídrico concentrado (37%, Fisher), o ácido fórmico (98%, Fluka), e o hidróxido de sódio (José M. Vaz Pereira Ltd). Os solventes utilizados (e o respetivo grau de pureza) foram: o DMF ($\geq 99,5\%$, Fisher), o etanol (99,8%, Fisher) e o metanol ($\geq 99,9\%$, Fisher). As soluções-padrão para espectroscopia de absorção atómica de nitrato de cádmio(II) e nitrato de mercúrio(II) foram obtidas à BDH Chemicals e a solução de nitrato de cobre(II) foi obtida à Panreac.

3. Caracterização das redes metalo-orgânicas

A caracterização das redes metalo-orgânicas foi efetuada com o recurso a diversas técnicas tipicamente empregues para esta classe de materiais. Entre elas foram aplicadas as técnicas de FTIR, SEM/EDS, XRD, termogravimetria e adsorção de azoto.

3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Nos espectros de infravermelho das redes-metalo-orgânicas, é possível visualizar as vibrações características de cada ligando orgânico. Adicionalmente, também se deverão observar as vibrações de estiramento de grupos carboxilato coordenados ao ião zircónio(IV), e, da mesma forma, vibrações de estiramento do mesmo ião ligado a átomos de oxigénio, indicando assim a formação da estrutura em rede, como pretendido.

Na figura 3.1 são apresentados os espectros de infravermelho obtidos para cada MOF, enquanto que a tabela 3.1 mostra a atribuição das principais bandas observadas.

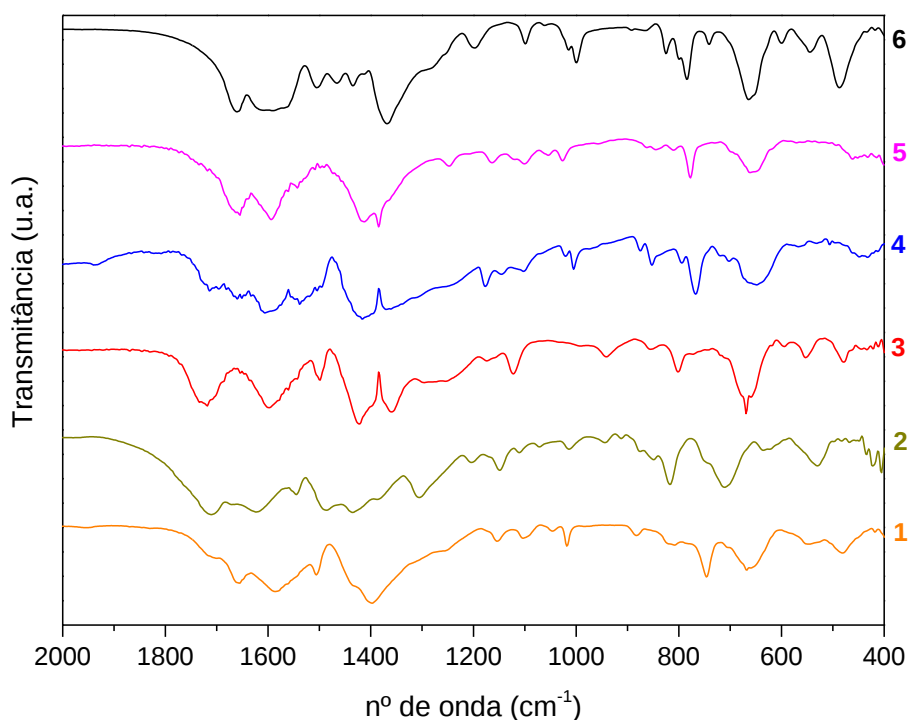


Figura 3.1 – Espectros de infravermelho obtidos para os MOFs preparados: 1 – UiO-66; 2 – UiO-66-NH₂; 3 – UiO-66-(COOH)₂; 4 – UiO-67; 5 – UiO-67-bpydc; 6 – MOF-802.

Tabela 3.1 – Vibrações identificadas e respetivos n^{os} de onda (em cm^{-1}) dos seis materiais caracterizados por espectroscopia de infravermelho.

Vibração [8,98,111-116]	UiO-66	UiO-66- NH_2	UiO-66- $(\text{COOH})_2$	UiO-67	UiO-67- bpydc	MOF-802
$\nu(\text{O}-\text{C}=\text{O})^1$	1716	1710	1716	-	-	-
$\nu(\text{C}=\text{O})^2$	1660	1666	-	1654	1654	1660
$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}=\text{O})^3$	1577	1616	1594	1600	1595 ⁴	1600 ⁵
$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}=\text{O})^3$	1394	1430	1417	1417	1411	1373
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{arom}}$	-	-	-	-	1600 ⁴	1600 ⁵
$\delta(\text{N}-\text{H})$	-	1619	-	-	-	-
$\delta(\text{H}-\text{N}-\text{H})$	-	1492	-	-	-	-
$\nu(\text{C}_{\text{arom}}-\text{N})$	-	1376	-	-	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{Zr}-\text{O})$	663	707	669	646	651	663
$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{Zr}-\text{O})$	480	530	474	441	462	491
$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{arom}}$	746	811	796	767	779	784

¹ vibração associada a um grupo carboxilato não coordenado a zircónio(IV).^[113]

² vibração associada ao grupo carbonilo do solvente (DMF).^[111,112]

³ vibrações referentes a grupos carboxilato coordenados a zircónio(IV).^[113]

⁴ a vibração $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ sobrepõe-se com a vibração $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{arom}}$, pelo que a banda registada pode ser atribuída a qualquer uma destas vibrações.^[116]

⁵ a vibração $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ sobrepõe-se com a vibração $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{arom}}$. No entanto, como esta banda tem um aspeto mais largo, considera-se que esta poderá ser uma “mistura” das duas bandas.^[8]

Pela análise dos espetros de infravermelho dos seis materiais, é possível verificar a presença de algumas das vibrações características deste tipo de materiais, nomeadamente as vibrações de estiramento do grupo carboxilato coordenados ao ião zircónio(IV), o que confirmam a coordenação do centro metálico aos grupos carboxilato dos respetivos ligandos, sugerindo assim a formação dos materiais com a estrutura pretendida.^[111-113] Adicionalmente, a presença de vibrações características dos anéis aromáticos, heterociclos e grupos funcionais^[8,98,114,116] reforça esta possibilidade, visto indicar a retenção da estrutura dos ligandos orgânicos durante a síntese, o que é essencial para a formação das redes metalo-orgânicas com as arquiteturas pretendidas.

3.2. Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia dispersiva de raios-X

A visualização das micrografias obtidas por SEM permite obter uma elucidação estrutural relativa à morfologia dos materiais. A análise por EDS é frequentemente complementada com o SEM e permite avaliar a composição química das amostras através da identificação dos elementos que os constituem, bem como, determinar as suas quantidades relativas.

Nas figuras 3.2 a 3.4 são apresentadas as micrografias de SEM e a correspondente análise por EDS, obtidas para os MOFs UiO-66, UiO-66-NH₂ e UiO-66-(COOH)₂.

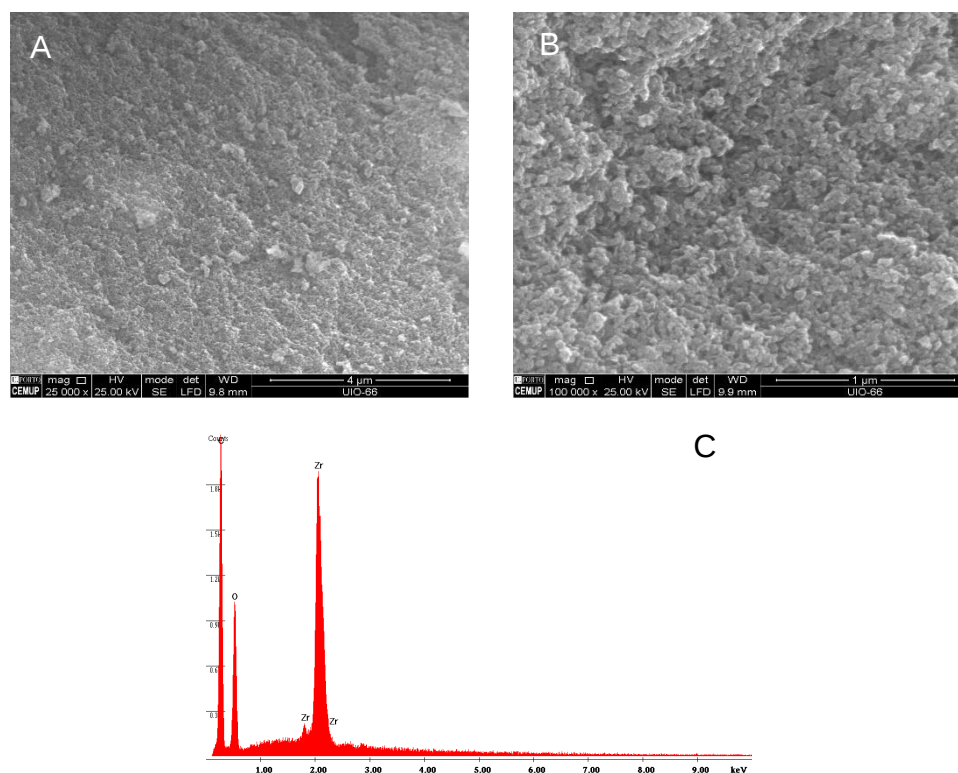


Figura 3.2 – Micrografias obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espetro EDS do UiO-66.

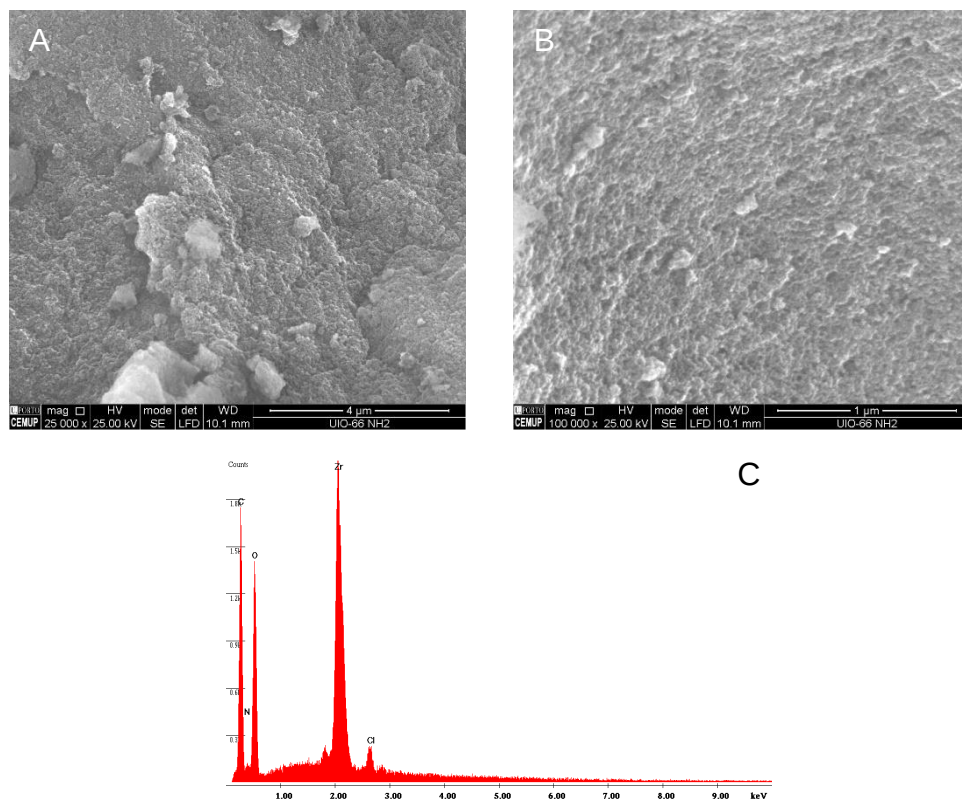


Figura 3.3 – Micrografias obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espetro EDS do UiO-66-NH₂.

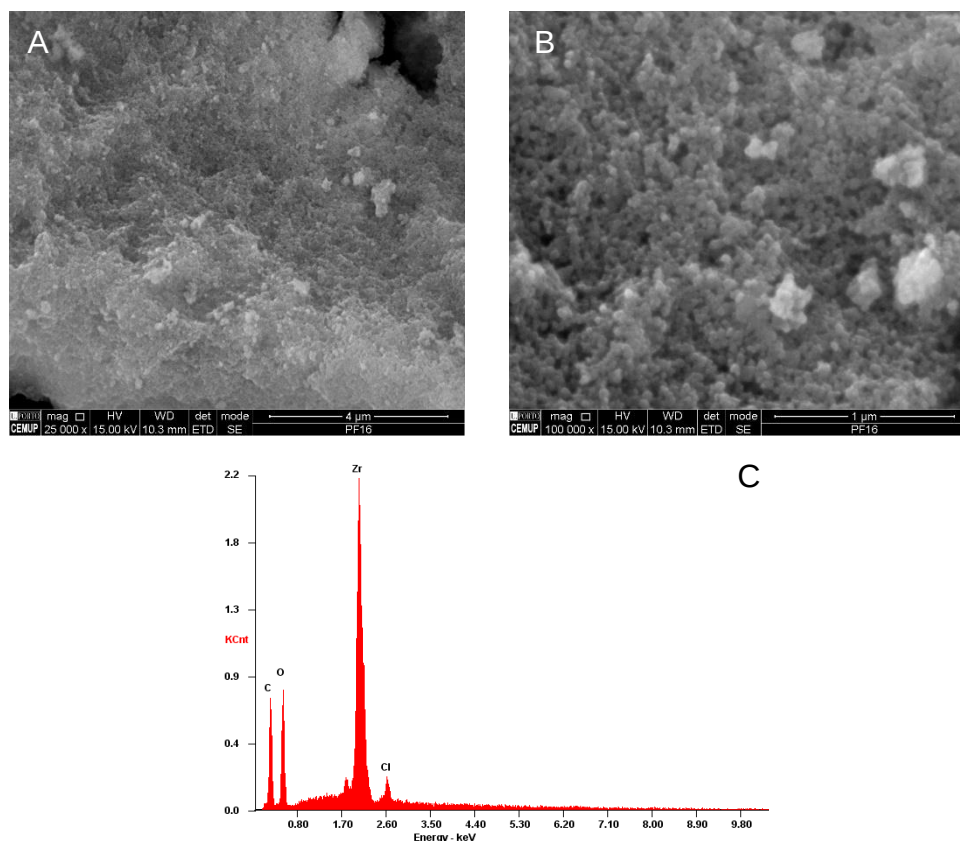


Figura 3.4 – Micrografias obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espetro EDS do UiO-66-(COOH)₂.

Nas micrografias obtidas para o UiO-66, denota-se a visualização de várias partículas aglomeradas, com um aspeto homogêneo, e com tamanho médio de $41,5 \pm 8,4$ nm. O mesmo também se verifica para o UiO-66-NH₂ (com tamanho médio de $43,2 \pm 9,4$ nm) e UiO-66-(COOH)₂ (com tamanho médio de $41,2 \pm 8,6$ nm), o que é esperado, dada a semelhança estrutural entre os três materiais. Todos os espectros EDS denotam a presença do principal elemento destes MOFs (zircónio), para além do azoto no caso do UiO-66-NH₂. Nos espectros do UiO-66-NH₂ e UiO-66-(COOH)₂ observa-se também a presença de cloro proveniente do precursor (ZrCl₄) que terá ficado adsorvido. De referir que em cada espectro EDS, a presença de carbono e oxigénio não pode ser atribuída de forma inequívoca ao material em estudo, pois estes elementos podem ter origem no método de preparação das amostras (por exemplo, provenientes da fita de carbono).

Nas figuras 3.5 e 3.6 estão apresentadas as micrografias de SEM e respetivos espectros de EDS dos MOFs UiO-67 e UiO-67-bpydc.

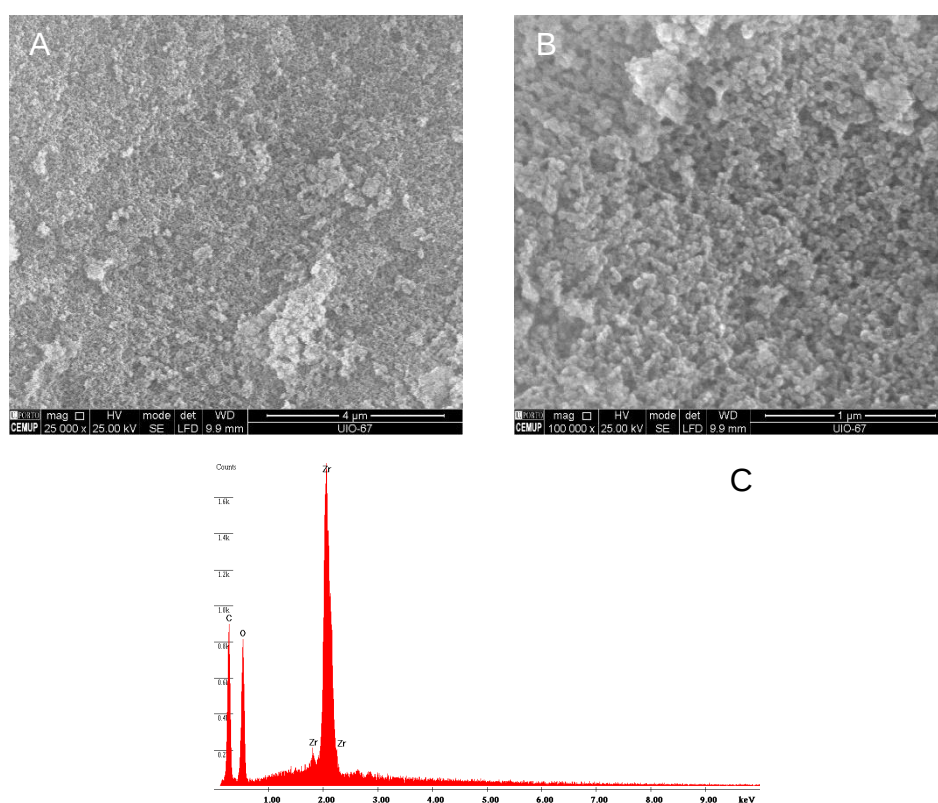


Figura 3.5 – Micrografias obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do MOF UiO-67.

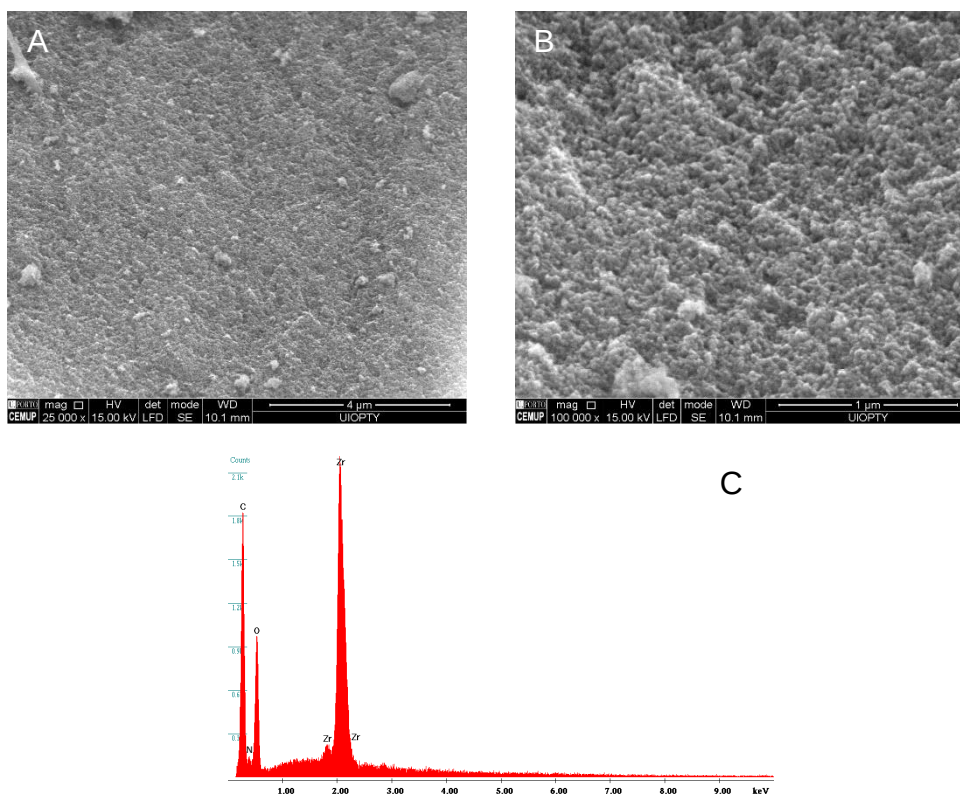


Figura 3.6 – Micrografias obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do MOF UiO-67-bpydc.

A análise morfológica dos materiais UiO-67 e UiO-67-bpydc indica que estes possuem uma morfologia semelhante ao UiO-66, o que já era esperado visto que os dois tipos de materiais são semelhantes, diferindo apenas no comprimento do ligando orgânico.^[111,115] As partículas de UiO-67 possuem um tamanho médio de $33,2 \pm 6,2$ nm, enquanto que as partículas de UiO-67-bpydc possuem um tamanho médio de $32,5 \pm 8,4$ nm. Os espectros de EDS destes materiais mostram também a presença de zircónio como o principal constituinte, e azoto, no espectro EDS do UiO-67-bpydc, ainda que com baixa intensidade.

Na figura 3.7 estão apresentadas as micrografias de SEM obtidas, e o respetivo espectro EDS do MOF-802.

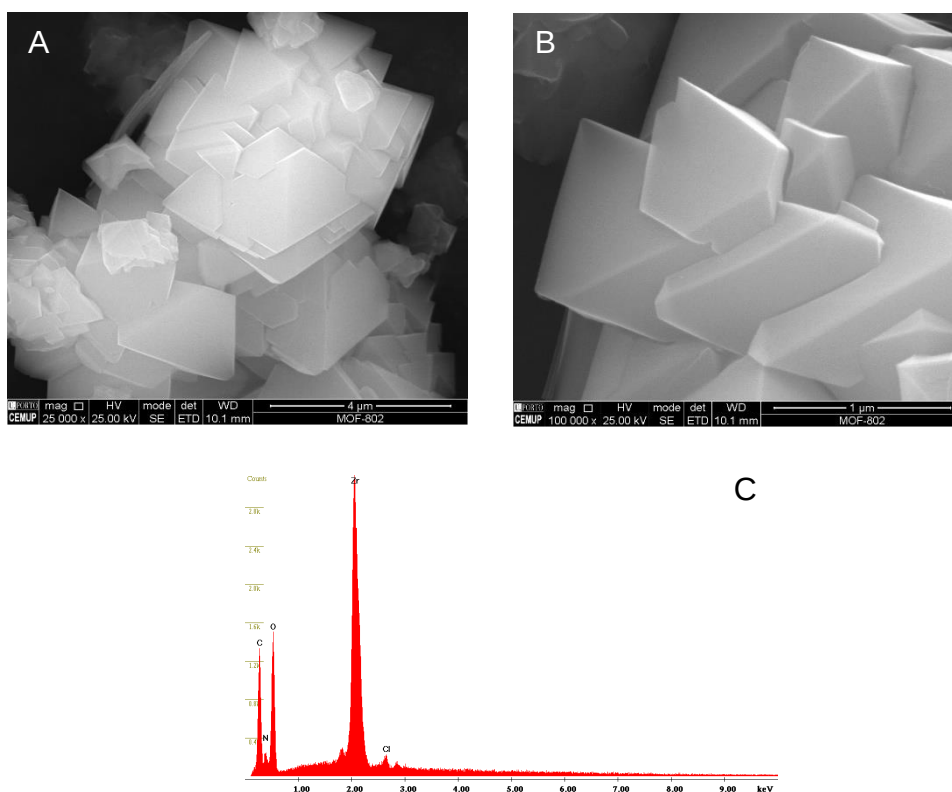


Figura 3.7 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do MOF-802.

A diferença entre a morfologia do MOF-802 e os outros materiais é já mais notória, com a presença de aglomerados de geometria octaédrica, e com um tamanho médio de partícula de $1,16 \pm 0,22 \mu\text{m}$, que é consideravelmente superior ao observado nas micrografias do UiO-66 e UiO-67. Através do espectro EDS foi possível a identificação dos elementos que constituem o material, nomeadamente zircónio e azoto.

3.3. Difração de raios-X de pós

A difração de raios-X de pós é uma técnica essencial na caracterização de redes metalo-orgânicas. Esta técnica providencia informação estrutural, passando pela identificação da fase ou fases cristalinas inerentes a um certo material. Esta identificação é única para cada material, pelo que é possível a identificação do material sintetizado através da análise dos padrões de difração apresentados.

A figura 3.8 apresenta os difratogramas obtidos para o material UiO-66 e para os seus derivados UiO-66-NH₂ e UiO-66-(COOH)₂, bem como os respetivos planos de difração identificados.

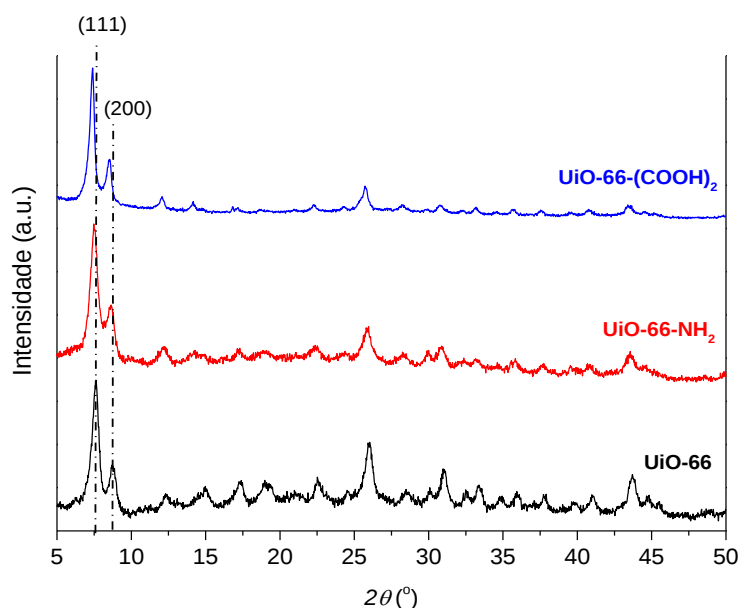


Figura 3.8 – Difratogramas de raios-X de pós obtidos para o UiO-66, UiO-66-NH₂ e UiO-66-(COOH)₂.

Nos difratogramas de raios-X de pós do UiO-66 e seus análogos, podem-se observar dois picos de difração a ângulos 2θ de 7,6° e 8,7° para o UiO-66, 7,5° e 8,6° para o UiO-66-NH₂ e 7,4° e 8,6° para o UiO-66-(COOH)₂. Estes ângulos correspondem, respetivamente, dos planos de difração (111) e (200) da estrutura cristalina desta classe de materiais. Assim, dada a concordância com os resultados obtidos pela literatura,^[111,112,115] conclui-se que se obteve o tipo de materiais com a estrutura pretendida, e possivelmente com as outras propriedades inerentes ao UiO-66. Mais se afirma que a adição dos grupos funcionais -NH₂ e -COOH não altera estruturalmente o material, comparativamente com o original (UiO-66).

Na figura 3.9 apresentam-se os difratogramas obtidos para o material UiO-67 e para o seu derivado UiO-67-bpydc, bem como os planos de difração que foi possível identificar.

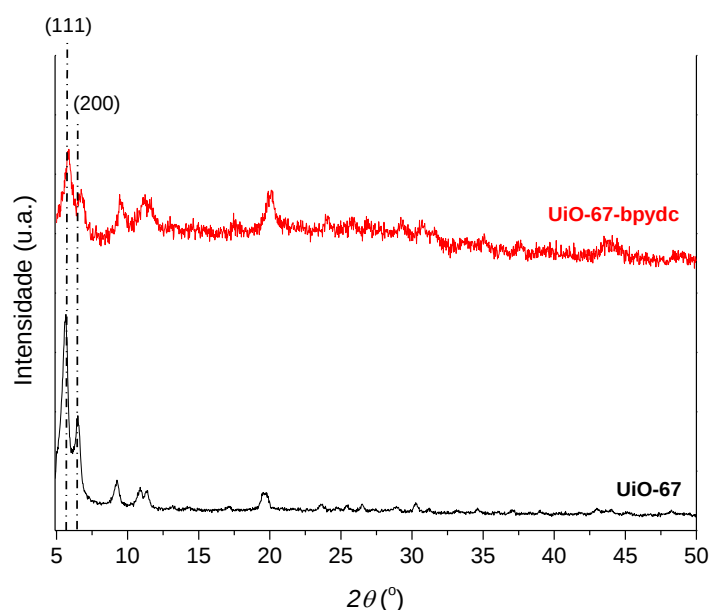


Figura 3.9 – Difractogramas de raios-X de pós obtidos para o UiO-67 e para o UiO-67-bpydc.

Nestes difratogramas, é possível observar dois picos principais de difração, a ângulos 2θ de $5,7^\circ$ e $6,5^\circ$ para o UiO-67, e $5,9^\circ$ e $6,6^\circ$ para o UiO-67-bpydc. Estes ângulos correspondem, tal como para o UiO-66 e os seus análogos, aos planos cristalinos (111) e (200), respetivamente. A similaridade entre estas duas classes de materiais (UiO-66 e UiO-67), deve-se ao facto de estes adotarem a mesma topologia, aquando a sua cristalização. A presença dos picos de difração a menores ângulos 2θ , relativamente ao observado para o UiO-66, deve-se ao aumento do comprimento do ligando orgânico, e consequente aumento do espaçamento entre as unidades $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$,^[115] causando assim esta diminuição do ângulo de difração, tal como descrito pela lei de Bragg. Também se observa que os resultados obtidos estão em conformidade com os dados previamente reportados,^[111,112,115] permitindo a identificação dos materiais presentes como o UiO-67 e o UiO-67-bpydc.

Na figura 3.10 está representado o difratograma correspondente ao material MOF-802, e aos respetivos planos principais de difração observados.

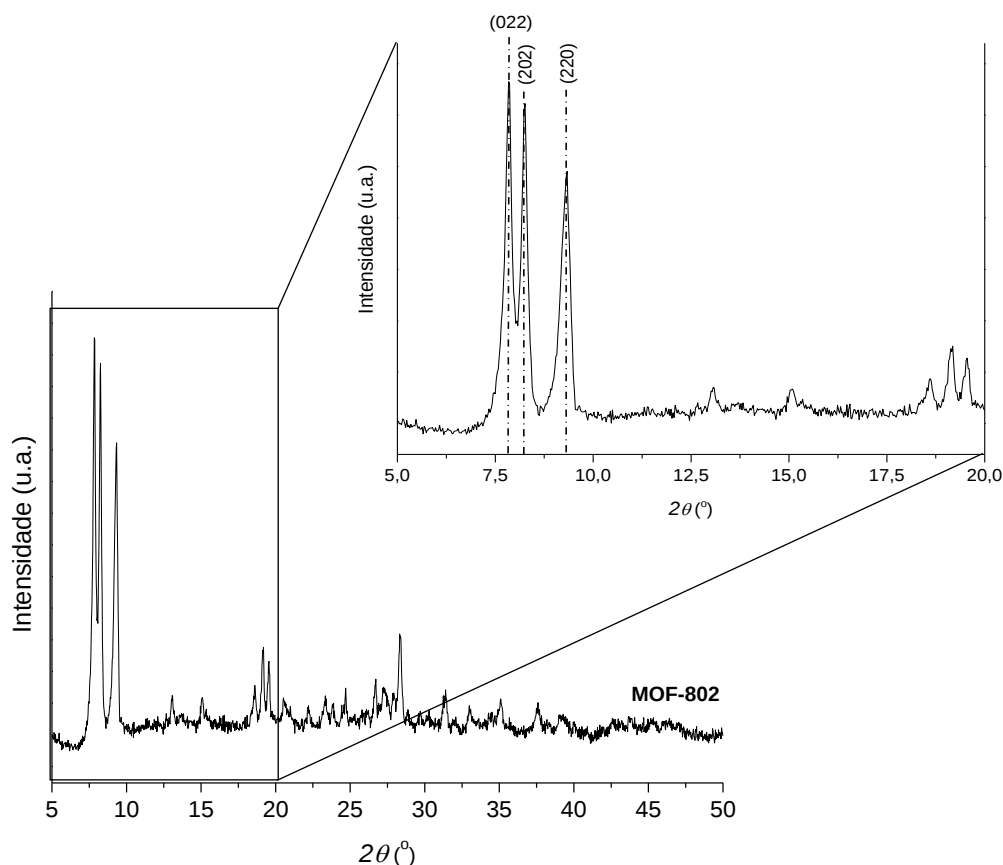


Figura 3.10 – Difratoograma de raios-X de pós obtido para o MOF-802.

Para o MOF-802, é possível identificar três picos principais de difração: o primeiro localizado a um ângulo 2θ de $7,8^\circ$, correspondente ao plano (022); o segundo a ângulo 2θ de $8,3^\circ$, correspondente ao plano (202) e o terceiro com um ângulo 2θ de $9,3^\circ$, correspondente ao plano (220). Como estes resultados são concordantes com os reportados pela literatura,^[8] conclui-se que este material tem a estrutura e topologia do MOF-802.

3.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica simples, mas extremamente útil na determinação da estabilidade térmica de materiais. No caso das redes metalo-orgânicas, fornece uma avaliação qualitativa da estabilidade dos ligandos e da força da ligação de coordenação entre este e o centro metálico.

Na figura 3.11 está representado o termograma obtido e a correspondente derivada, para o UiO-66, com o acompanhamento fotográfico do processo.

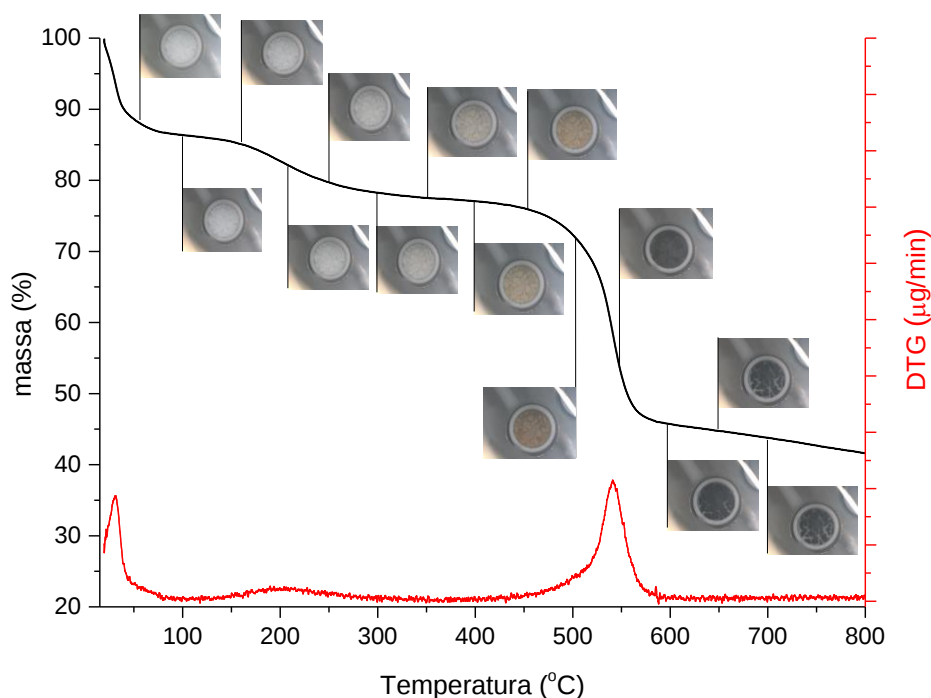


Figura 3.11 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do UiO-66.

No termograma obtido, observam-se 3 perdas de massa características. A primeira (12,2%) e segunda (8,1%) coincidem com a evaporação de moléculas de vapor de água adsorvidas e do solvente (DMF) incorporado nos poros do material. A partir dos 500 °C, inicia-se uma nova perda de massa, esta já relativa à decomposição do material. À temperatura de 541 °C, ocorre a destruição completa da estrutura, registando-se uma perda de massa de 32,6%. Esta perda de massa deve-se à evaporação de fragmentos do ligando, e a mudança de cor registada é devido à formação de ZrO_2 .^[96] Os resultados obtidos encontram-se mais uma vez em concordância com o reportado,^[96] logo identifica-se positivamente o UiO-66 por mais uma técnica.

A figura 3.12 mostra a estabilidade térmica do UiO-66-NH₂ pela apresentação do termograma obtido para o mesmo.

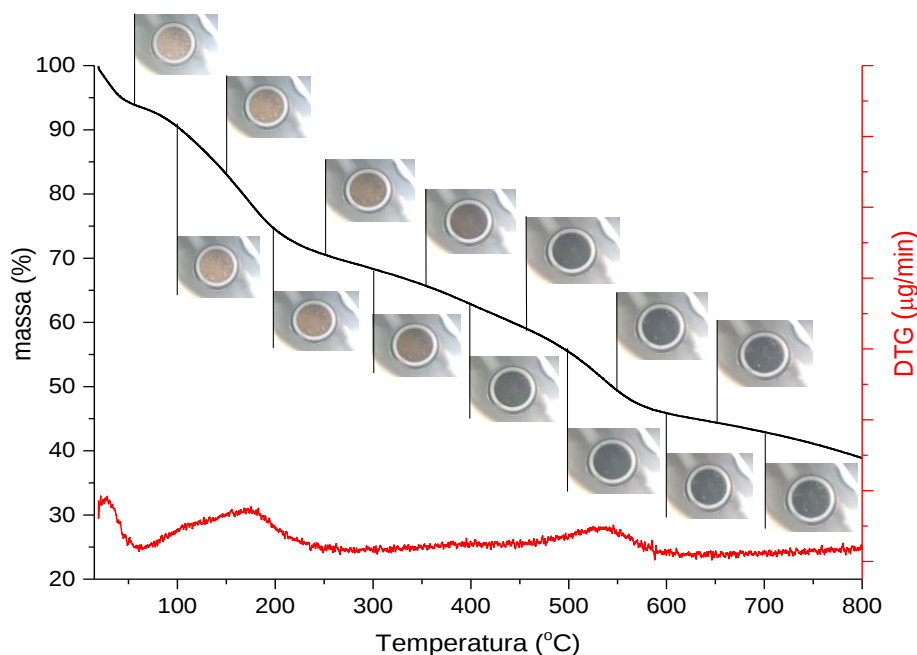


Figura 3.12 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do UiO-66-NH₂.

Para o termograma do UiO-66-NH₂, observam-se também 3 perdas de massa características. A primeira perda (5,2%) e a segunda perda (23,2%) correspondem, mais uma vez, à evaporação de moléculas de vapor de água adsorvidas, e a moléculas de solvente no interior dos poros do material, respetivamente. A terceira perda (24,7%) identificada estende-se por um longo intervalo de temperatura. Esta perda de massa é usualmente associada à decomposição do material, pelo que se considera que o material inicia a sua decomposição aos 300 °C, uma temperatura consideravelmente mais baixa do que o observado para o UiO-66.^[114] Uma possível justificação para este fenómeno é que ocorre a evaporação de fragmentos provenientes do grupo funcional -NH₂, seguido da decomposição da rede em si. Esta hipótese é corroborada pelo facto de que esta perda de massa atinge um valor máximo aos 535 °C, padrão já mais próximo do que foi observado para o UiO-66. Ainda assim, considera-se que este material é termicamente menos estável que o UiO-66.^[114]

Na figura 3.13 está representado o termograma obtido para o UiO-66-(COOH)₂, para avaliação da sua estabilidade térmica.

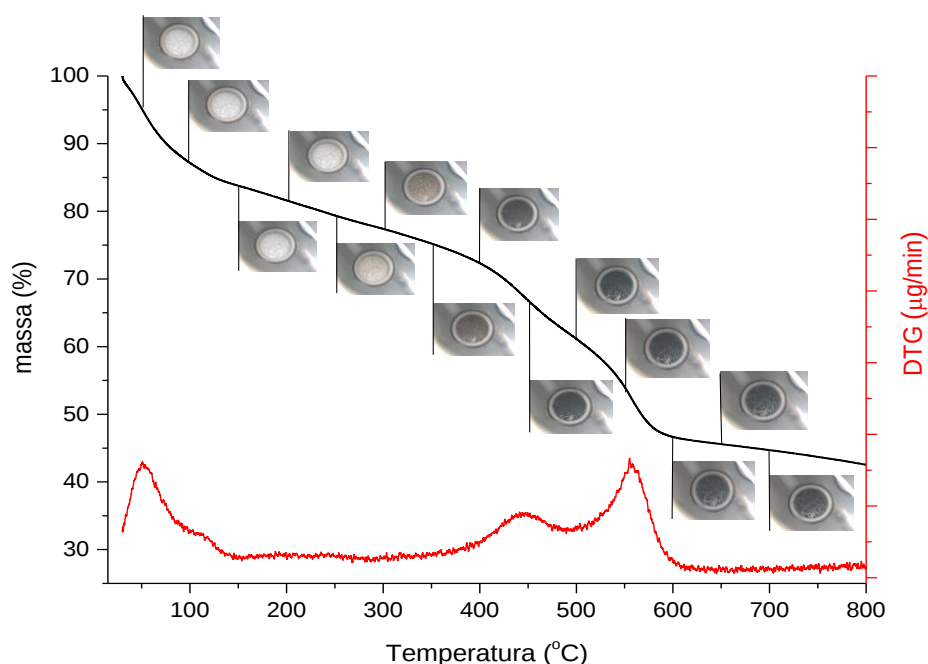


Figura 3.13 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do UiO-66-(COOH)₂.

Pelo termograma obtido do UiO-66-(COOH)₂, observam-se duas perdas de massa. A primeira perda de massa, equivalente a 20,6% da massa total, corresponde mais uma vez, à perda de moléculas de água adsorvidas ou de solvente. A segunda perda de massa corresponde já à degradação da estrutura do material e formação de ZrO₂, correspondendo a uma perda de massa de 43,4%, evidenciado pela mudança de cor observada pelas fotografias. Tal como para o UiO-66-NH₂, este material inicia o seu processo a temperaturas mais baixas relativamente ao UiO-66 (a 350 °C), possivelmente devido à perda dos grupos funcionais -COOH não coordenados a zircónio(IV) durante o aquecimento. A perda de massa mais acentuada ocorre aos 555 °C, que se associa à destruição definitiva do material. Mais uma vez, este resultado encontra-se concordante com o registado pela literatura,^[98] o que também permite identificar o material sintetizado como sendo o UiO-66-(COOH)₂.

O termograma obtido para o UiO-67 e a respetiva derivada estão representados na figura 3.14, para avaliação da sua estabilidade térmica.

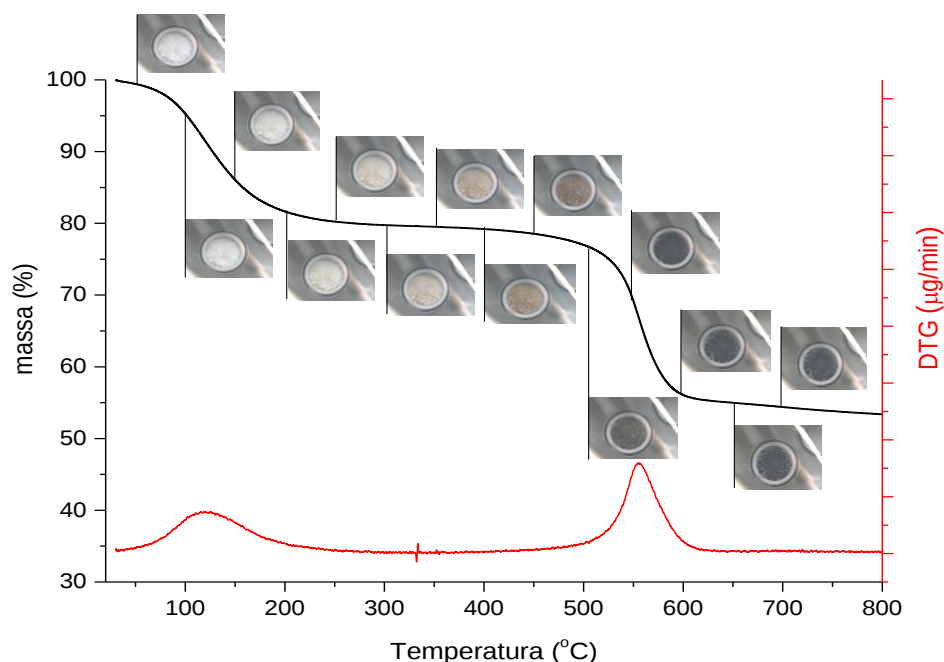


Figura 3.14 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do UiO-67.

Como se pode observar pelo termograma obtido, o UiO-67 sofre duas perdas de massa: a primeira perda (13,7%) refere-se, mais uma vez, à perda de solvente incorporado nos poros do material, enquanto que a segunda perda (33,7%) de massa, que se inicia nos 500 °C, diz respeito à decomposição estrutural do MOF e à formação de ZrO_2 , denotado pela mudança de cor. A segunda perda de massa atinge o seu máximo aos 558 °C, indicando a destruição irreversível do material. Comparativamente com o UiO-66, o UiO-67 é termicamente mais estável, visto que este se decompõe 17 °C acima do UiO-66, observado pelos termogramas obtidos para os dois materiais.^[115] O termograma obtido é concordante com o reportado pela literatura,^[117] pelo que se confirma, mais uma vez, a identificação do material como sendo o UiO-67.

Na figura 3.15 está representado o termograma obtido para o derivado do UiO-67, conhecido como UiO-67-bpydc.

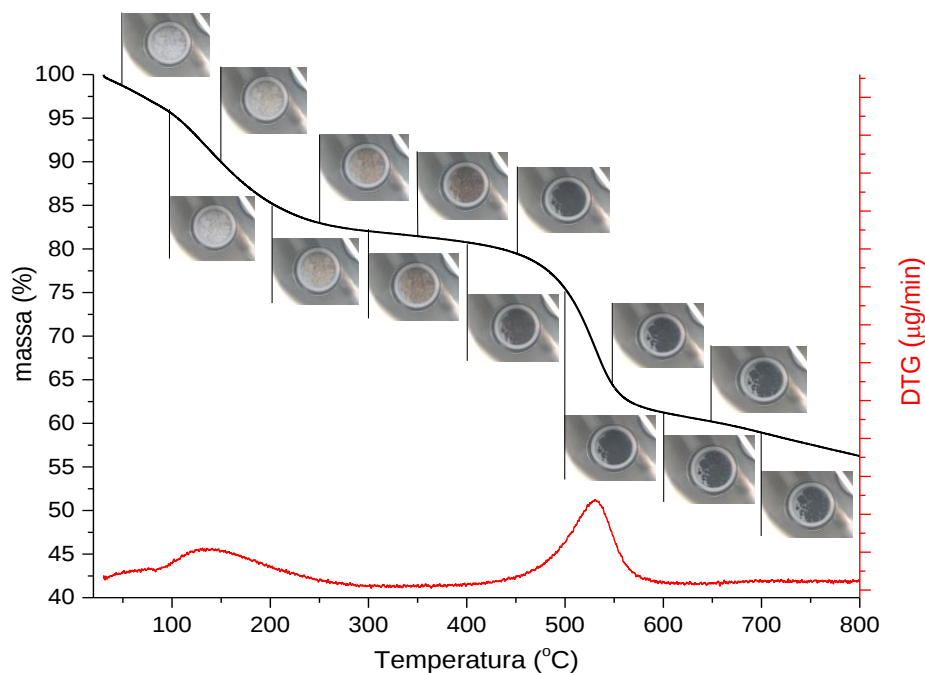


Figura 3.15 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do UiO-67-bpydc.

Pelo termograma do UiO-67-bpydc, podem-se observar duas perdas de massa: a primeira perda (17,0%) relativa à perda de solvente e outras moléculas adsorvidas, e a segunda perda (26,0%) relativa à decomposição do material, corroborado pela mudança de cor observada. A segunda perda de massa inicia-se aos 420 °C e atinge o seu máximo (531 °C) a temperaturas mais baixas do que para o UiO-67, o que indica a sua menor estabilidade térmica, possivelmente causada por algum fator desestabilizador devido à presença dos heteroátomos de azoto na estrutura do ligando orgânico.^[100,115-117]

Na figura 3.16 apresenta-se o termograma e respetiva derivada do material conhecido como MOF-802.

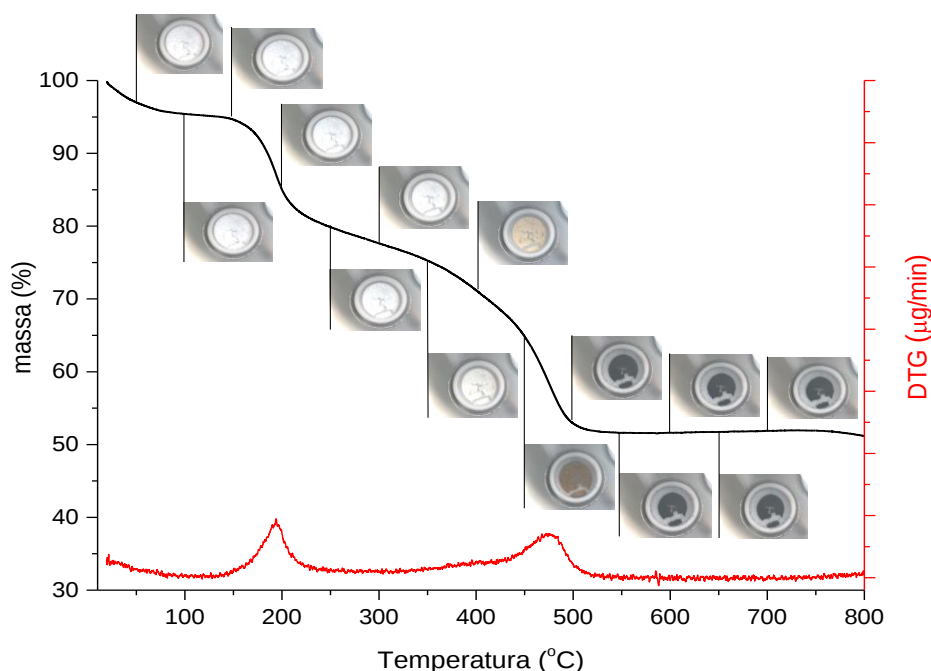


Figura 3.16 – Termograma (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) do MOF-802.

Para o MOF-802, observam-se mais uma vez duas perdas de massa relativas à evaporação de moléculas adsorvidas (4,1%) ou de solvente (17,8%) incorporado no material. A perda de massa relativa à decomposição do material (25,8%) inicia-se a cerca de 300 °C, com a sua maior perda nos 470 °C. Este material é termicamente menos estável que os outros materiais analisados, possivelmente devido à menor estabilidade do ligando orgânico. A mudança de cor indica mais uma vez a decomposição do material e a formação de ZrO_2 . O termograma obtido é semelhante ao reportado na literatura,^[8] e, portanto, é mais uma forte indicação de o material preparado ser o MOF-802, como pretendido.

3.5. Adsorção-desadsorção de azoto

A adsorção de azoto é indispensável para a caracterização de materiais porosos ao nível de propriedades texturais como a área superficial ou o volume e diâmetro dos poros. Estas propriedades são determinadas pelo fornecimento de azoto à amostra, o qual irá ocupar a superfície e os poros do material. Os MOFs são conhecidos por apresentarem isotérmicas de adsorção-desadsorção do tipo IV, características dos materiais mesoporosos.^[118]

As figuras 3.17 e 3.18 mostram as isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto para todos os materiais estudados.

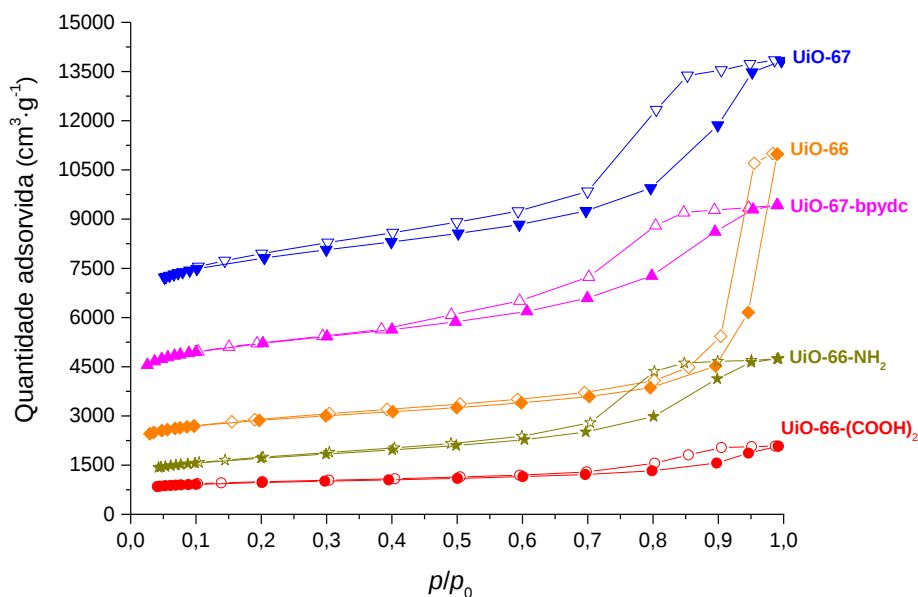


Figura 3.17 – Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto do UiO-66, UiO-66- NH_2 , UiO-66- $(\text{COOH})_2$, UiO-67 e UiO-67-bpydc.

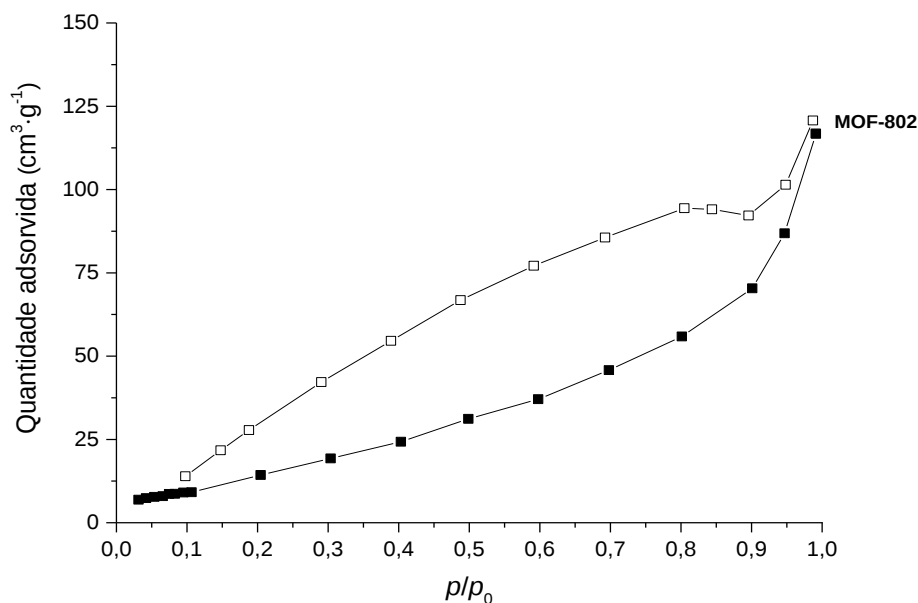


Figura 3.18 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do MOF-802.

Tal como esperado, as isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto dos materiais apresentam um comportamento idêntico às isotérmicas tipo IV, ou seja, de materiais mesoporosos com anéis de histerese característicos, causados pela condensação capilar nos mesoporos dos materiais.^[118]

Com as isotérmicas obtidas, foi possível calcular alguns parâmetros texturais, como a área superficial, o volume total dos poros, e a dimensão dos mesmos pelos métodos referidos no subcapítulo 2.7. Assim sendo, os valores calculados estão apresentados na tabela seguinte (tabela 3.2):

Tabela 3.2 – Valores de área superficial, volume total de poro e diâmetro médio de poro calculados para os seis materiais.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
UiO-66	906	0,823	33,1
UiO-66-NH ₂	557	0,643	8,9
UiO-66-(COOH) ₂	420	0,339	8,9
UiO-67	1386	1,013	9,0
UiO-67-bpydc	1204	0,906	3,5
MOF-802	5	0,015	3,5

Na comparação dos resultados obtidos, é possível auferir algumas conclusões, como por exemplo, a diminuição significativa da área superficial e do volume total de poro dos MOFs UiO-66-NH₂ e UiO-66-(COOH)₂, relativamente ao UiO-66. Isto poderá dever-se à inserção de grupos funcionais na estrutura dos materiais, que causam a diminuição do espaço disponível para a adsorção.^[97,98] Como tal, o MOF UiO-66-(COOH)₂, cujo grupo funcional -COOH é mais volumoso que o grupo -NH₂ e se encontra em maior quantidade (dois grupos -COOH por ligando orgânico) na sua estrutura cristalina deverá ter uma menor área superficial e volume total de poro do que o UiO-66-NH₂. Por outro lado, a concordância no diâmetro de poro (8,9 nm) para ambos é indicativa da manutenção da estrutura típica do UiO-66, ou seja, no sentido da formação das unidades $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{R}-\text{bdc})_{12}$ (em que $\text{R} = \text{H}, \text{NH}_2, (\text{COOH})_2$) e a geometria característica, já comprovado por XRD.

A discrepância observada no diâmetro de poro do UiO-66, relativamente aos seus análogos, poderá dever-se a disparidades na estrutura cristalina dos três materiais, provavelmente devido à presença de defeitos na rede^[97] como previamente discutido.

Relativamente aos resultados do UiO-67 e do UiO-67-bpydc, observa-se uma diminuição por parte do UiO-67-bpydc na área superficial, no volume total de poro e no diâmetro médio do mesmo, relativamente ao UiO-67. Isto poderá ter sido causado pela utilização de agentes moduladores diferentes na síntese de ambos os materiais, o que causou a diminuição observada na estrutura cristalina deste (comprovado por XRD), e consequentemente, a diminuição das suas dimensões. Alternativamente, a estrutura do UiO-67-bpydc poderá ter colapsado, pelo menos parcialmente. Comparando os resultados com o UiO-66 e os seus análogos, o aumento da área superficial e do volume de poro já era esperado, devido ao maior comprimento de ligando orgânico.^[115,119]

Tal como esperado, o MOF-802 é drasticamente menos poroso que os outros materiais, dada a sua diferente topologia (com menor porosidade), e o respetivo ligando ter menor comprimento.^[8]

Comparando os resultados das propriedades texturais com a literatura^[8,97,98,115,117] verifica-se que as áreas superficiais dos materiais preparados são geralmente mais baixas do que o reportado. Isto poderá dever-se ao método de síntese utilizado, que provavelmente resulta num grau de cristalinidade diferente do esperado, alterando os resultados, ou poderá dever-se à presença de solvente nas cavidades dos MOFs, o que dificulta o acesso do azoto ao interior do MOF, e consequentemente, resulta em valores de área superficial mais baixas do que o esperado.^[118]

**4. Caracterização dos polioxometalatos
do tipo $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ e dos materiais
compósitos**

4.1. Caracterização dos polioxometalatos preparados

Os polioxometalatos $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ com Ln = európio(III) e térbio(III) (designados por EuW_{10} e TbW_{10} , respetivamente) foram sujeitos a diversas técnicas de caracterização, de forma a confirmar a sua estrutura. Desta forma, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho, a análise termogravimétrica e os estudos de fotoluminescência.

4.1.1. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica frequentemente utilizada para a identificação e caracterização de POMs, visto que esta é facilmente empregue, e as bandas associadas às diversas vibrações características das ligações entre metal e oxigénio são facilmente identificáveis.

Na figura 4.1 estão representados os espectros de infravermelho obtidos para os dois polioxometalatos, enquanto que a atribuição das bandas é apresentada na tabela 4.1.

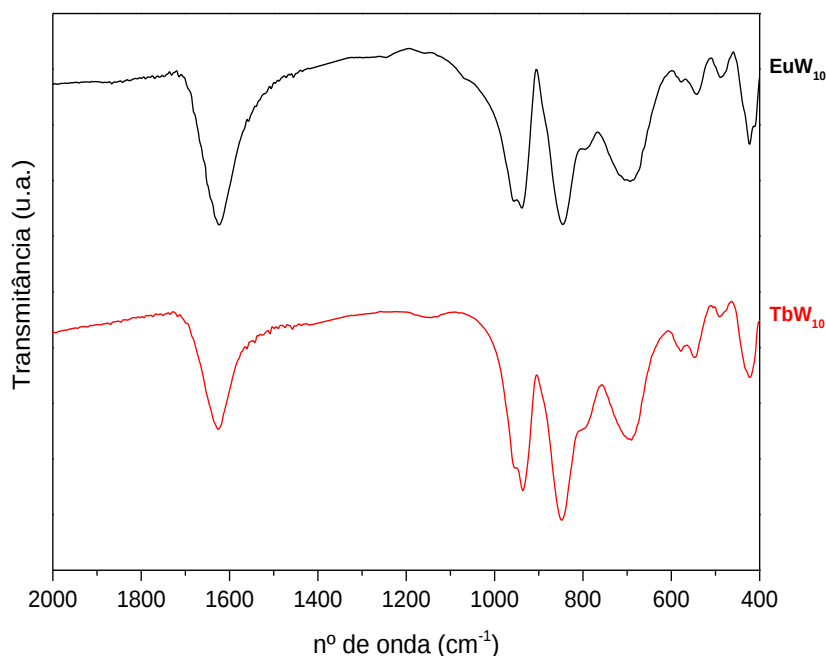


Figura 4.1 – Espectros de infravermelho obtidos para os polioxometalatos $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (EuW_{10}) e $[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (TbW_{10}).

Tabela 4.1 – Vibrações identificadas e respetivos n^{os} de onda (em cm^{-1}) dos dois POMs caracterizados por espectroscopia de infravermelho.

Vibração ^[120]	$[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$	$[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$
$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_d)$	937	936
$\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$	846	845
$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$	792	792
$\nu_s(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$	696	696

Os espectros obtidos, confirmam a identificação dos polioxometalatos preparados, pela atribuição das principais vibrações, nomeadamente as vibrações de estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_d)$, $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$, $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ e $\nu_s(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$,^[110] das unidades $[\text{W}_5\text{O}_{18}]$. A semelhança entre os espectros de infravermelho dos dois polioxometalatos é também observável, dada a semelhança das suas estruturas, diferindo apenas no ião lantanídeo que liga as duas unidades $[\text{W}_5\text{O}_{18}]$.

4.1.2. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica destes polioxometalatos permite a determinação do grau de hidratação dos mesmos, ao associar a perda de massa observada desde a temperatura ambiente até aos 200 °C.^[120] Não se observam outras perdas de massa que possam ser atribuídas à destruição da estrutura do polioxometalato até aos 800 °C.

Na figura 4.2 apresentam-se os termogramas obtidos para os polioxometalatos EuW_{10} e TbW_{10} .

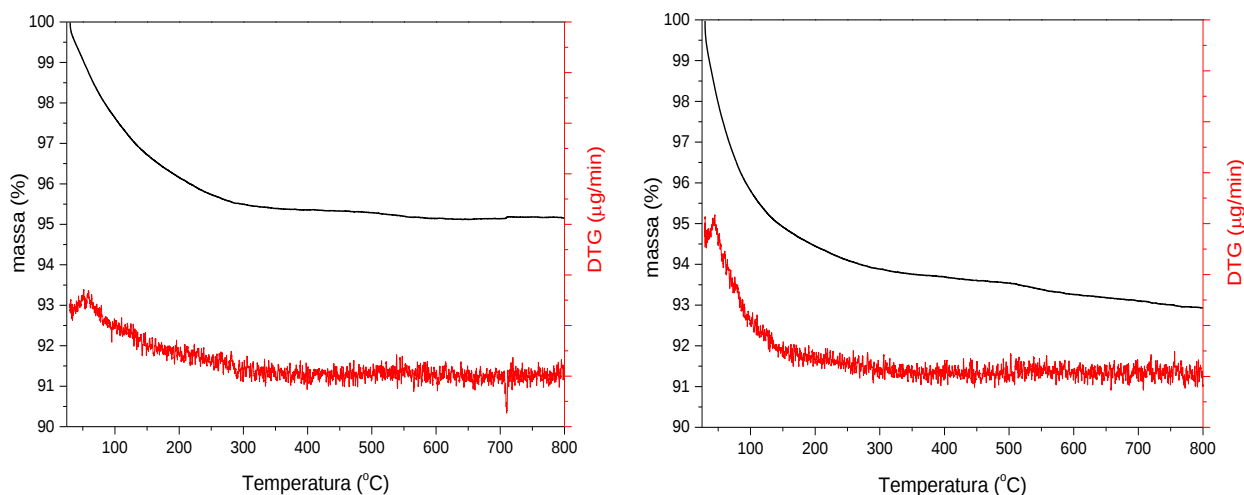


Figura 4.2 – Termogramas (a preto) e respetiva derivada (a vermelho) obtidos para os polioxometalatos EuW_{10} (à esquerda) e TbW_{10} (à direita).

Para o EuW_{10} , a perda de massa observada corresponde a 4,5% da sua massa total. Tal perda de massa corresponde à perda de 8 moléculas de água por molécula de polioxometalato, pelo que se determina a sua fórmula geral como sendo $\text{K}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Relativamente ao TbW_{10} , a perda de massa observada corresponde a 6,2% da sua massa total. Esta perda de massa equivale à perda de 11 moléculas de água por molécula de polioxometalato, logo considera-se que a fórmula geral do polioxometalato é $\text{K}_9[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

4.1.3. Estudos de fotoluminescência

4.1.3.1. Espetroscopia de fotoluminescência

Os polioxometalatos com iões trivalentes de lantanídeos apresentam propriedades de luminescência, provenientes de transições nas orbitais f do lantanídeo. Sendo as transições entre níveis discretos de energia, os espectros de excitação e emissão dos lantanídeos apresentam bandas mais estreitas, ao contrário das bandas largas muitas vezes encontradas nos espectros de fluorescência de cromóforos orgânicos.

A figura 4.3 mostra os espectros de excitação e de emissão para o POM $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. O espectro de excitação foi obtido por monitorização no comprimento de onda da transição mais intensa $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (700 nm), enquanto que o espectro de emissão foi obtido com excitação na banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$ (300 nm).

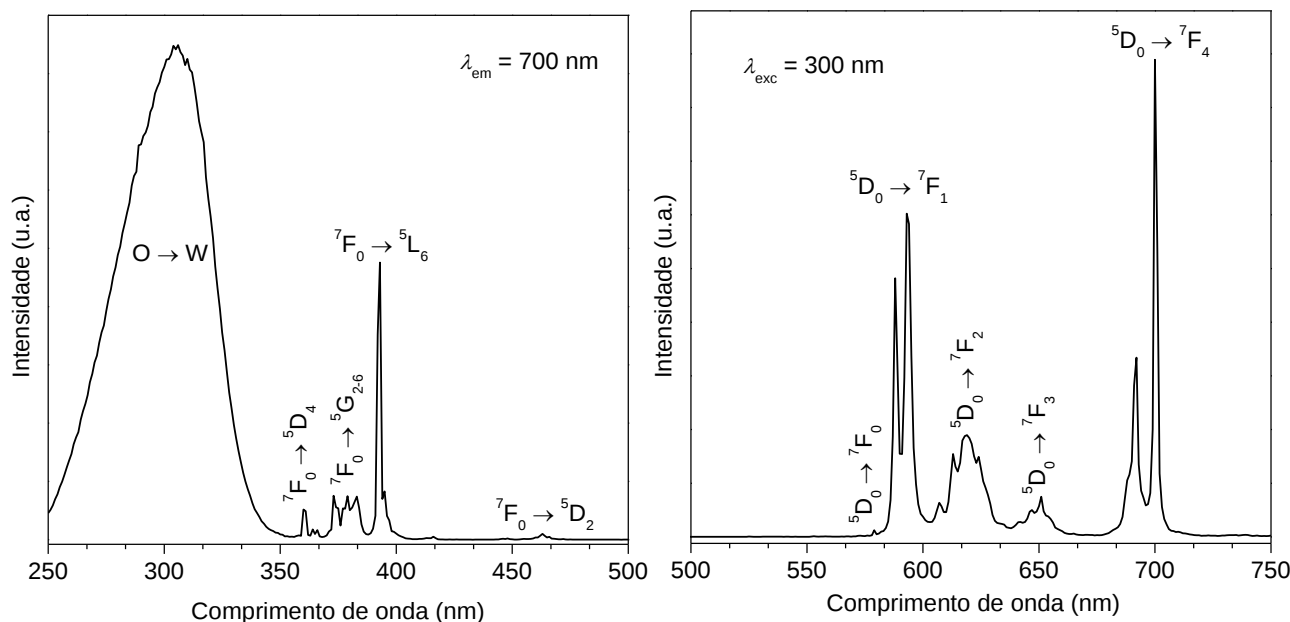


Figura 4.3 – Espectros de excitação (à esquerda) e emissão (à direita) obtidos para o polioxometalato EuW_{10} .

No espectro de excitação do EuW_{10} observa-se a transição referente à transferência de carga ligando-metal (LMCT) $\text{O} \rightarrow \text{W}$ por parte das unidades W_5O_{18} do polioxometalato. As restantes transições correspondem à passagem do estado fundamental $^7\text{F}_0$ para os diversos estados excitados do lantanídeo Eu^{3+} .^[121-123] A maior intensidade relativa da banda LMCT permite concluir que a absorção de energia ocorre de forma mais eficiente através das unidades W_5O_{18} do que diretamente pelo lantanídeo.

O espectro de emissão do EuW_{10} apresenta as transições típicas do Eu^{3+} do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os diversos estados $^7\text{F}_{0-4}$.^[121-123] O facto de a excitação ter ocorrido na banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e verificar-se emissão do lantanídeo, indica a ocorrência de transferência de energia das unidades W_5O_{18} para o Eu^{3+} por efeito de antena.

Na figura 4.4 estão representados os espectros de excitação e emissão do POM $[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$.

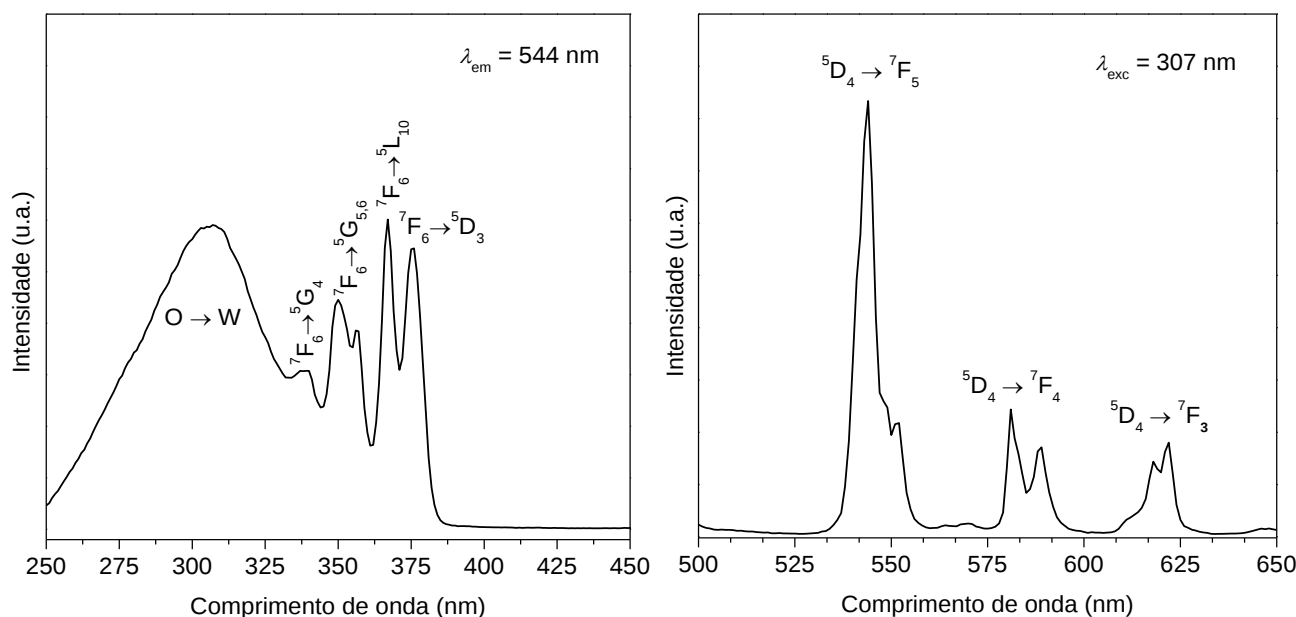


Figura 4.4 – Espectros de excitação (à esquerda) e emissão (à direita) obtidos para o polioxometalato TbW_{10} .

O espectro de excitação foi obtido pela monitorização no comprimento de onda da transição mais intensa do Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), a 544 nm. Neste espectro observa-se mais uma vez a banda da transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$, e as respetivas transições do lantanídeo Tb^{3+} , correspondentes à passagem do estado fundamental $^7\text{F}_6$ para os diferentes estados excitados.^[122,123] Dada a semelhante intensidade das bandas da transferência de carga e das transições f-f do lantanídeo, considera-se que a absorção de radiação poderá ocorrer tanto pelas unidades W_5O_{18} como pelo lantanídeo. O espectro de emissão mostra as transições características f-f do tipo $^5\text{D}_4 \rightarrow ^5\text{F}_{5-3}$ ^[122,123] para o intervalo de comprimento de onda registado. Para este espectro, o comprimento de onda de excitação foi 307 nm, correspondendo à excitação através da banda $\text{O} \rightarrow \text{W}$, o que indica que também ocorre a transferência de energia das unidades $[\text{W}_5\text{O}_{18}]$ para o centro emissor (Tb^{3+}).

4.1.3.2. Espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo

A análise dos espectros de emissão resolvidos no tempo permite a determinação dos tempos de vida (τ) de luminescência dos polioxometalatos, pelo estudo do decaimento do estado excitado para o estado fundamental, correspondente à emissão de radiação.

A obtenção destes espectros foi realizada no comprimento de onda de excitação de 700 nm para o EuW_{10} e 544 nm para o TbW_{10} , o correspondente às transições de maior intensidade observadas nos espectros de emissão dos respetivos polioxometalatos ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ para o EuW_{10} e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ para o TbW_{10}).

A determinação dos tempos de vida τ é realizada pelo ajuste do espectro a uma função exponencial (equação 4.1):

$$I(t) = \sum_{i=1}^n I_0 e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (\text{equação 4.1})$$

O ajuste a uma função exponencial simples indica que a espécie emissora de radiação mantém apenas um ambiente de coordenação em torno da espécie luminescente, e conduz à obtenção de apenas um tempo de vida para essa espécie. No caso de o ajuste ser uma soma de duas funções exponenciais, tal indica a presença de dois ambientes de coordenação, e leva à obtenção de dois tempos de vida, e assim sucessivamente.^[123]

Realizado o ajuste, verifica-se que o polioxometalato EuW_{10} tem um tempo de vida $\tau = 2,78 \pm 0,01$ ms, enquanto que o polioxometalato TbW_{10} apresenta dois tempos de vida característicos $\tau_1 = 0,761 \pm 0,015$ ms e $\tau_2 = 0,047 \pm 0,001$ ms. Os tempos de vida obtidos sugerem que o mecanismo de excitação e emissão é proibido por *spin*, tratando-se assim de um mecanismo de fosforescência. A obtenção de apenas um tempo de vida para o EuW_{10} indica que a espécie fosforescente (lantanídeo) mantém apenas um ambiente de coordenação em seu redor, enquanto que a obtenção de dois tempos de vida para o TbW_{10} poderá indicar a presença de dois ambientes de coordenação, causado pela distorção do ângulo de ligação entre o lantanídeo e as unidades $[\text{W}_5\text{O}_{18}]$, o que origina duas simetrias, uma semelhante à C_{4v} ^[54,120] e outra com a geometria distorcida, e consequentemente conduz os dois tempos de vida registados. O mesmo não se observa para o polioxometalato EuW_{10} , provavelmente por o lantanídeo Tb^{3+} ser mais sensível a estas alterações estruturais do que o lantanídeo Eu^{3+} .^[120,122]

4.2. Caracterização dos materiais compósitos

A caracterização dos materiais compósitos foi efetuada de modo a determinar a integridade estrutural das redes metalo-orgânicas e, simultaneamente, confirmar a presença dos polioxometalatos incorporados nas redes. Como tal, recorreu-se a técnicas como FITR, XRD e SEM/EDS para a caracterização estrutural dos compósitos, ICP-OES a adsorção de azoto para evidenciar a incorporação dos polioxometalatos no interior dos MOFs e os estudos de fotoluminescência para estudar as propriedades de luminescência dos compósitos.

4.2.1. Espetroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier

A presença simultânea das vibrações características dos polioxometalatos e das redes metalo-orgânicas indica a preservação de ambas as estruturas, o que, por sua vez, sugere a incorporação do polioxometalato no interior da estrutura do respetivo MOF.

Na figura 4.5 estão representados os espectros de infravermelho dos 4 compósitos do tipo $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}$ preparados, enquanto que a respetiva atribuição das vibrações é apresentada na tabela 4.2.

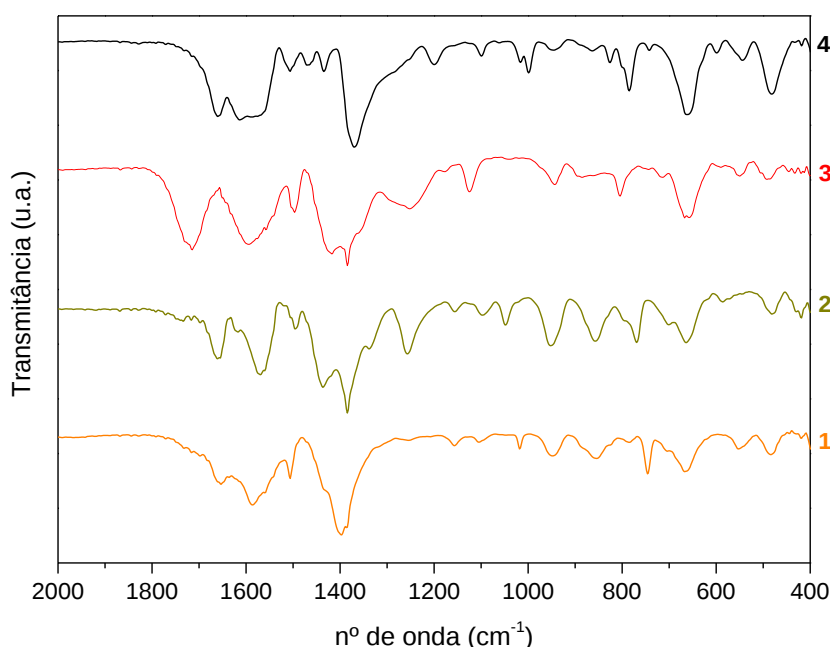


Figura 4.5 – Espectros de infravermelho obtidos para os compósitos: 1 – $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$; 2 – $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$; 3 – $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2$; 4 – $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}-802$.

Tabela 4.2 – Vibrações identificadas e respetivos n^{os} de onda (em cm^{-1}) dos materiais compósitos preparados com base no EuW_{10} .

Vibração	$\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$	$\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$	$\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$	$\text{EuW}_{10}@\text{MOF}-802$
$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}=\text{O})$	1589	1571	1590	1604
$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}=\text{O})$	1395	1432	1417	1367
$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{d}})$	942	950	941	943
$\nu(\text{W}-\text{O}_{\text{b}}-\text{W})$	853	854	-	865
$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{c}}-\text{W})$	-	-	-	-
$\nu_{\text{s}}(\text{W}-\text{O}_{\text{c}}-\text{W})$	-	-	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{Zr}-\text{O})$	666	667	663	661
$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{Zr}-\text{O})$	480	481	487	485
$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{arom}}$	744	769	800	782

Nos espectros obtidos identificam-se as vibrações características dos MOFs, nomeadamente as vibrações de estiramento do grupo carboxilato, as vibrações de estiramento relativas ao centro metálico, e o desdobramento do grupo aromático do ligando, sendo a sua presença uma indicação positiva da manutenção estrutural do MOF. A identificação de algumas das vibrações de estiramento do polioxometalato confirmam a sua presença nos materiais compósitos e que a sua estrutura se manteve intacta. A ausência de algumas das vibrações do POM nos compósitos poderá ser devido à sobreposição das bandas associadas aos MOFs e/ou à consideravelmente inferior quantidade de POM em relação ao MOF. Para todos os efeitos, recomenda-se a confirmação da incorporação do POM nas cavidades do MOF por outras técnicas de caracterização para além da espectroscopia de infravermelho.

Na figura 4.6 encontram-se os espectros de infravermelho obtidos para os 4 compósitos com base no POM TbW_{10} , e na tabela 4.3 a respetiva atribuição das vibrações às bandas observadas.

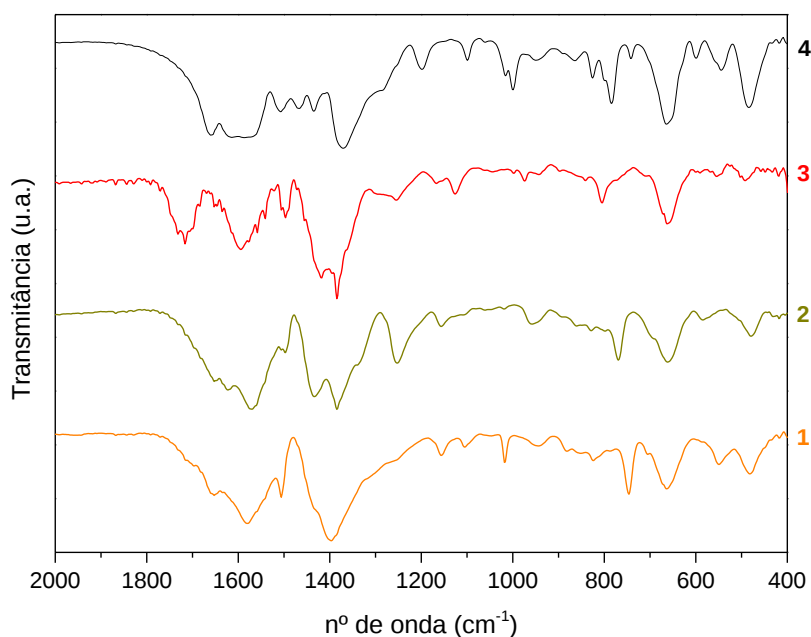


Figura 4.6 – Espectros de infravermelho obtidos para os compósitos: 1 – $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$; 2 – $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$; 3 – $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2$; 4 - $\text{TbW}_{10}@\text{MOF}-802$.

Tabela 4.3 – Vibrações identificadas e respetivos n° s de onda (em cm^{-1}) dos materiais compósitos preparados com base no TbW_{10} .

Vibração	$\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$	$\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$	$\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2$	$\text{TbW}_{10}@\text{MOF}-802$
$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}=\text{O})$	1583	1577	1592	1602
$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}=\text{O})$	1392	1385	1419	1373
$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{d}})$	946	952	943	946
$\nu(\text{W}-\text{O}_{\text{b}}-\text{W})$	848	854	844	-
$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{c}}-\text{W})$	-	-	-	-
$\nu_{\text{s}}(\text{W}-\text{O}_{\text{c}}-\text{W})$	-	-	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{Zr}-\text{O})$	665	659	661	665
$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{Zr}-\text{O})$	480	478	487	482
$\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{arom}}$	748	771	800	784

Tal como o observado para os espectros de infravermelho dos compósitos de $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}$, identificam-se as vibrações características da estrutura do MOF, o que sugere a manutenção da sua estrutura. Também é possível observar as bandas associadas às vibrações do polioxometalato, todavia, tal como descrito anteriormente para o EuW_{10} , algumas destas apresentam uma intensidade reduzida para serem observadas e/ou são mascaradas pelas vibrações mais intensas do respetivo MOF.

4.2.2. Difração de raios-X de pós

A manutenção da integridade estrutural porosa dos MOFs após o processo de incorporação é essencial a preparação dos materiais compósitos com os POMs incorporados nas cavidades destas estruturas.

Na figura 4.7 estão representados os difratogramas de raios-X de pós do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$, do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$, e do $\text{UiO}-66$, para comparação.

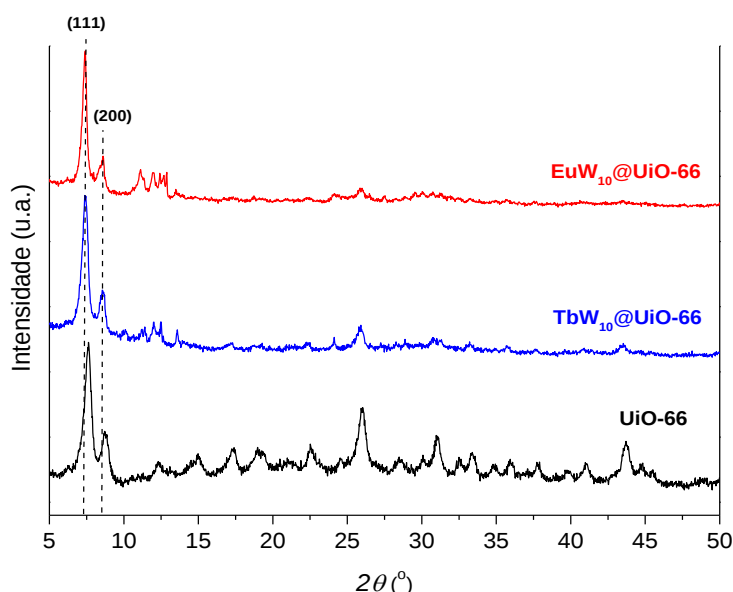


Figura 4.7 – Difratogramas de raios-X de pós obtidos para os compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$ e $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$.

Nos difratogramas obtidos, notam-se algumas diferenças entre os mesmos, relativamente ao difratograma do $\text{UiO}-66$ original. No entanto, dada a presença dos padrões de difração característicos em ambos os difratogramas do $\text{UiO}-66$ a ângulos 2θ de $7,6^\circ$ e a $8,7^\circ$, correspondentes aos planos (111) e (200) respetivamente, considera-se que o $\text{UiO}-66$ manteve a sua integridade estrutural no material compósito. Para além disso, a presença de polioxometalato é confirmada pelo aparecimento de picos de

difração adicionais, particularmente na região 11-14°, [120] o que indica a possibilidade de o polioxometalato se encontrar incorporado na estrutura do MOF.

Na figura 4.8 apresentam-se os difratogramas de raios-X de pós dos compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$, $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$, e do $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$.

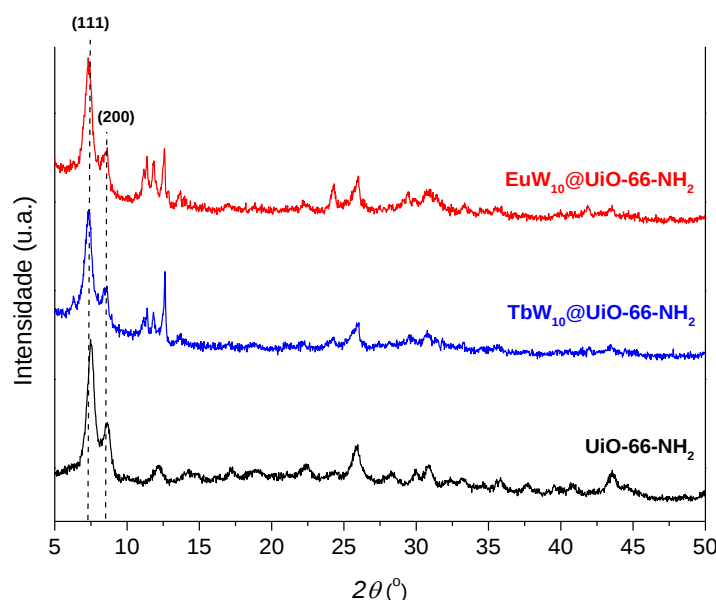


Figura 4.8 – Difratogramas de raios-X de pós obtidos para os compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ e $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$.

Mais uma vez, é possível observar nos difratogramas dos compósitos os principais picos de difração correspondentes aos planos (111) e (200), indicando que a estrutura do $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ mantém maioritariamente o seu grau de cristalinidade. Neste caso, os picos de difração associados aos POMs apresentam uma intensidade relativa maior, quando comparados com os compósitos anteriores. Este facto poderá ser devido a uma imobilização mais eficiente dos POMs nas redes, conduzindo a uma maior quantidade de POM nestes compósitos.

Na figura 4.9 mostram-se os difratogramas obtidos dos compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$, $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$ e do $\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$.

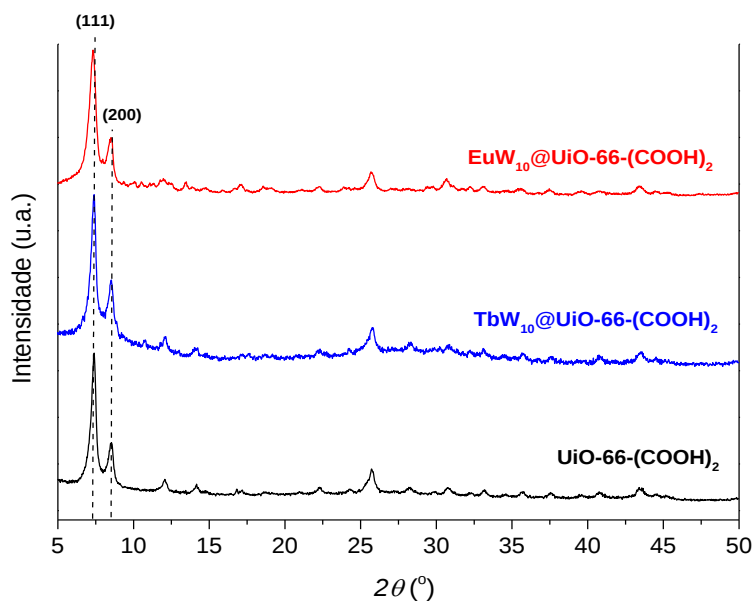


Figura 4.9 – Difratomogramas de raios-X de pó obtidos para os compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$ e $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$.

Dos difratogramas obtidos dos compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$ e $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$, verifica-se mais uma vez que a integridade estrutural do UiO-66-(COOH)_2 se manteve intacta, pela manutenção dos planos de difração principais (111) e (200) após o processo de impregnação dos respetivos polioxometalatos.

Na figura 4.10 apresentam-se os difratogramas obtidos dos compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-802}$, $\text{TbW}_{10}@\text{MOF-802}$, e do MOF-802.

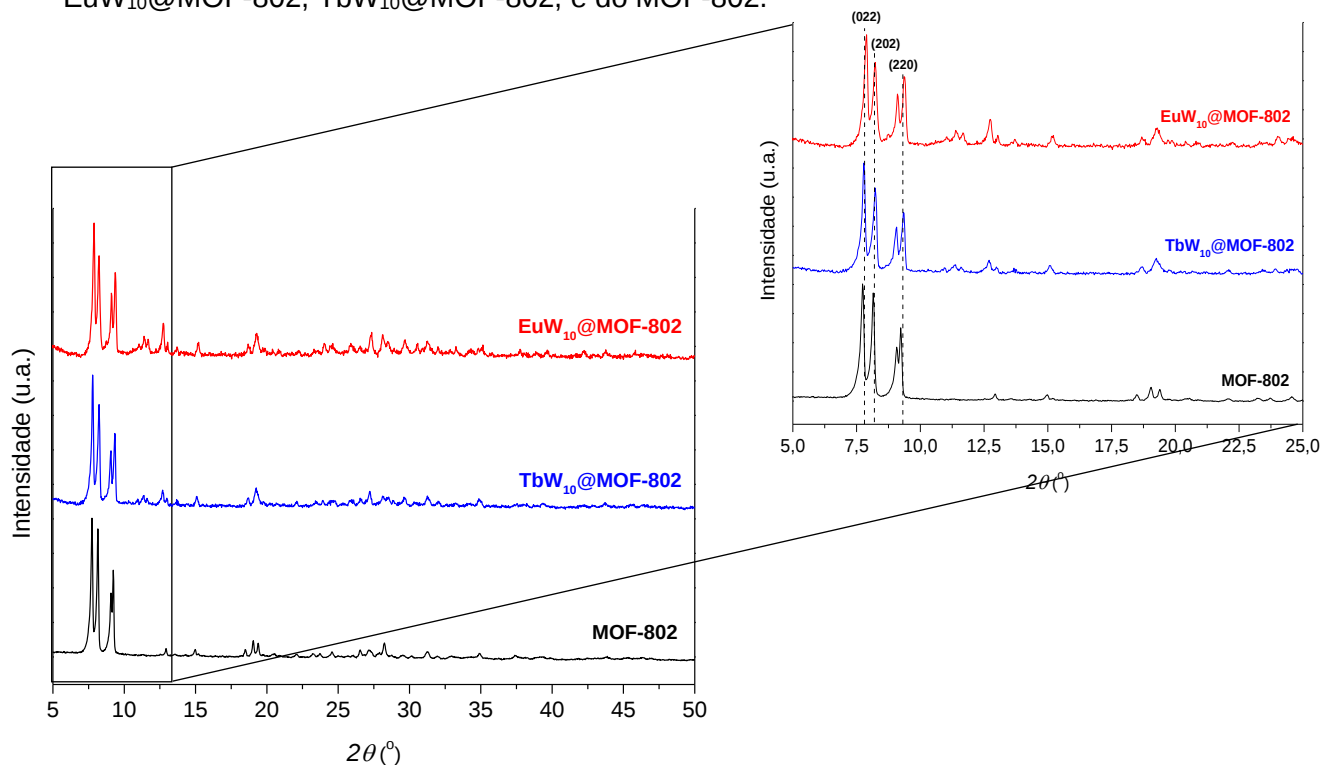


Figura 4.10 – Difratomogramas de raios-X de pó obtidos para os compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-802}$ e $\text{TbW}_{10}@\text{MOF-802}$.

A observação destes difratogramas permite concluir que se a estrutura do MOF-802 foi conservada durante o processo de impregnação dos polioxometalatos. De facto, observa-se a manutenção do pico de difração (022) a $2\theta = 7,8^\circ$, do pico de difração (202) a $2\theta = 8,3^\circ$ e do pico de difração (220) a $2\theta = 9,3^\circ$.

4.2.3. Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia dispersiva de raios-X

A visualização morfológica do material compósito permite uma avaliação qualitativa da preservação estrutural do suporte, que neste caso, são as diversas redes metalo-orgânicas escolhidas para a impregnação dos dois polioxometalatos.

As figuras 4.11, 4.12 e 4.13 mostram as micrografias obtidas para os compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$, $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ e $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2$, respetivamente.

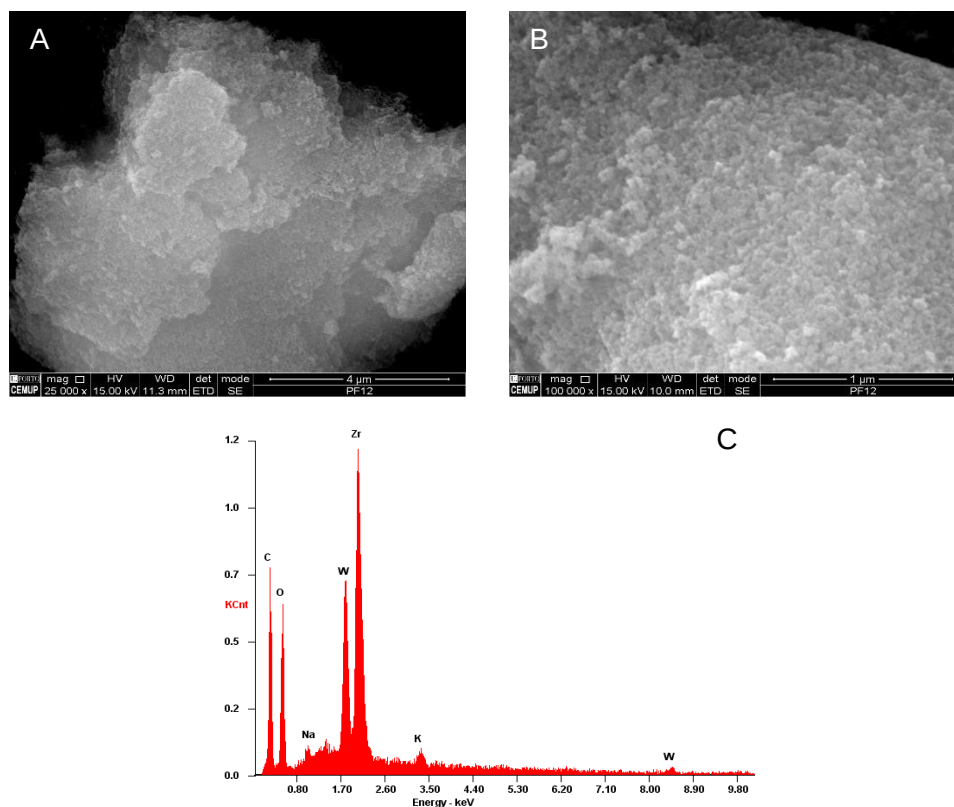


Figura 4.11 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$.

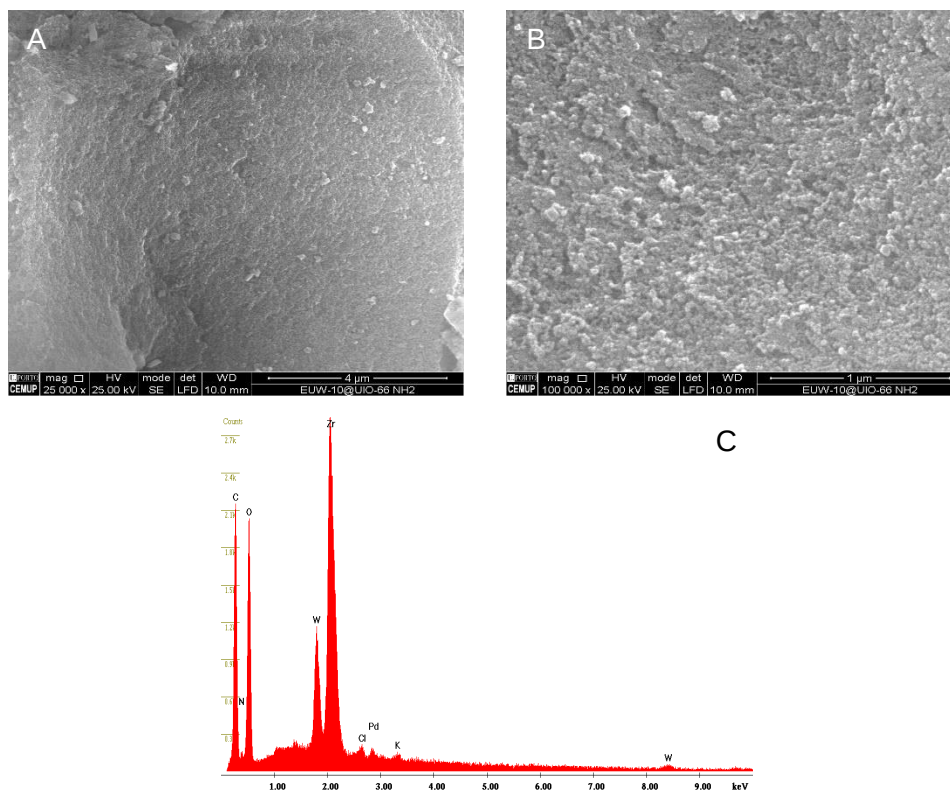


Figura 4.12 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do $\text{EuW}_{10}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$.

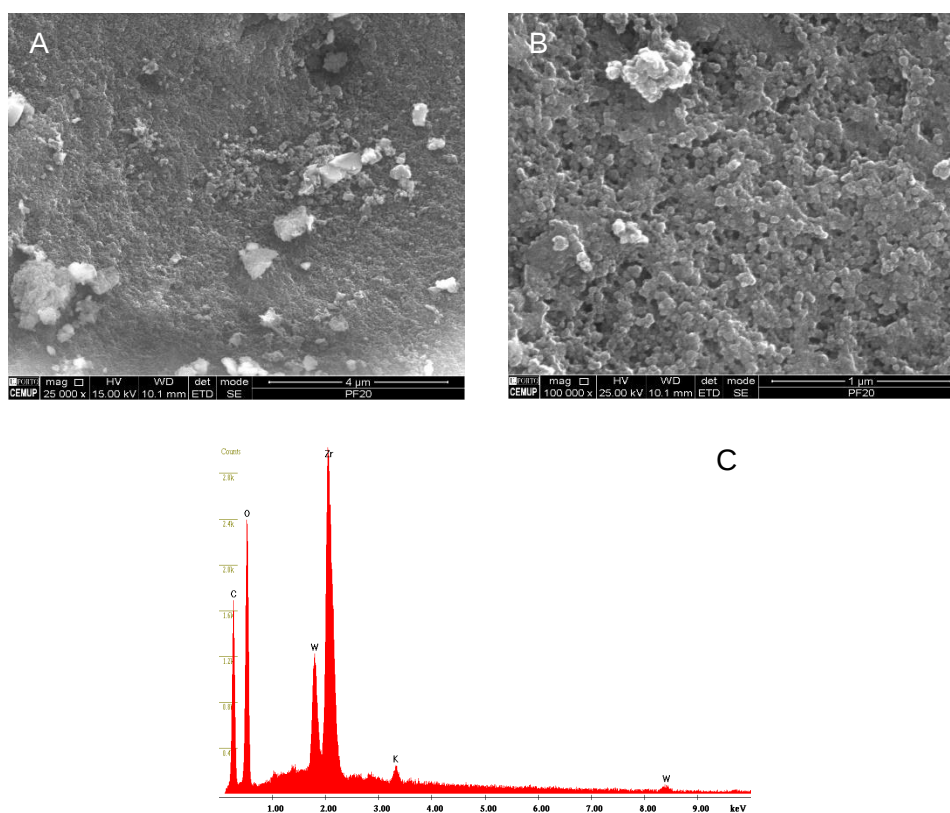


Figura 4.13 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do $\text{EuW}_{10}@ \text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$.

As micrografias dos três materiais compósitos não mostram alterações perceptíveis da estrutura característica do UiO-66 e mantêm os seus respetivos tamanhos, quando comparado com as micrografias apresentadas no subcapítulo 3.1.2 ($39,2 \pm 7,1$ nm para o $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$; $29,7 \pm 4,7$ nm para o $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ e $44,1 \pm 5,6$ nm para o $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2$). Tal facto, sugere também que a estrutura se manteve intacta após o processo de impregnação. Os espetros EDS denotam a presença de zircónio, proveniente dos MOFs (e também azoto no caso do $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$), tungsténio do polioxometalato, potássio do respetivo contra-íão e sódio, provavelmente do precursor de tungsténio.

Na figura 4.14 apresenta-se as micrografias obtidas para o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}-802$, e o respetivo espetro EDS.

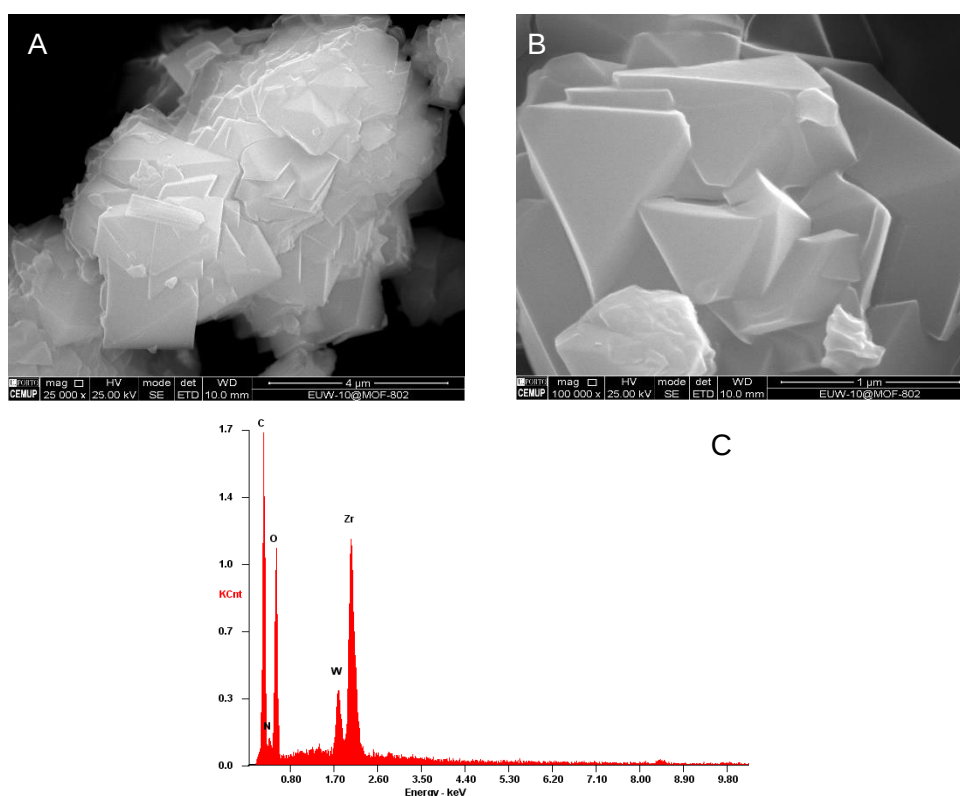


Figura 4.14 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espetro EDS do $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}-802$.

Pelas micrografias obtidas verifica-se que os aglomerados octaédricos (com tamanho médio $1,15 \pm 0,30 \mu\text{m}$) característicos do MOF se mantêm intactos (corroborado também por difração de raios-X de pó), o que levando à conclusão de que a estrutura foi preservada, e que, poderá eventualmente ter o polioxometalato incorporado na sua estrutura. O espectro EDS indica a presença dos elementos do MOF (zircónio e azoto) e do polioxometalato (tungsténio).

Nas figuras 4.15, 4.16 e 4.17 apresentam-se as micrografias obtidas para o compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$, $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$, e $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2$ bem como os respetivos espectros EDS.

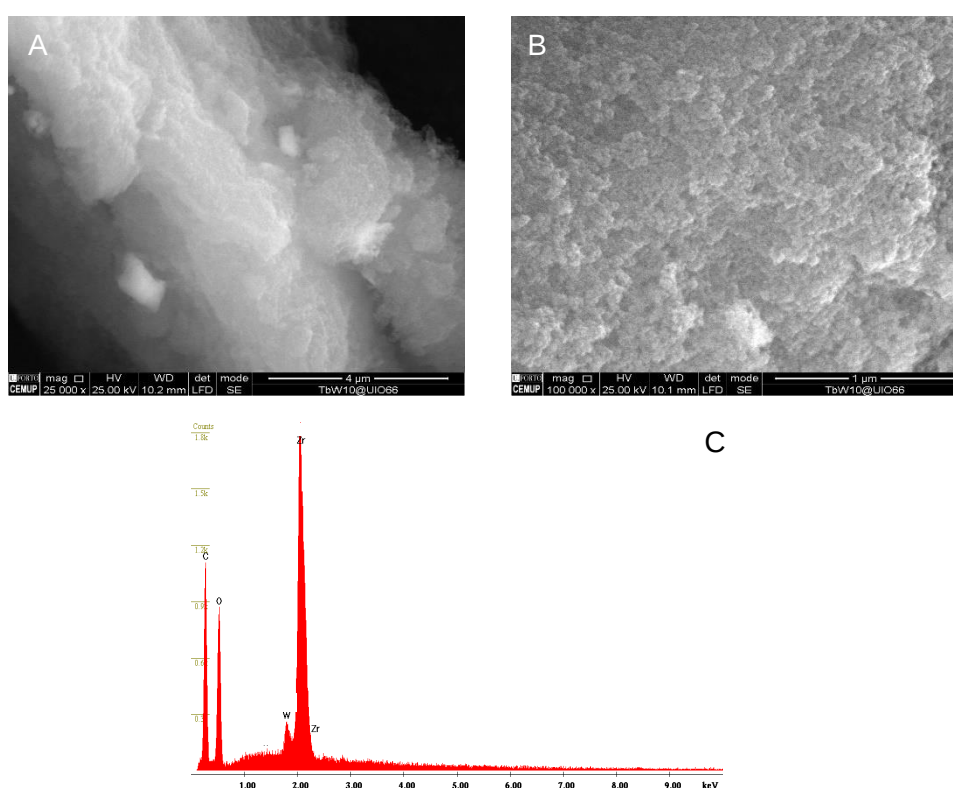


Figura 4.15 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$.

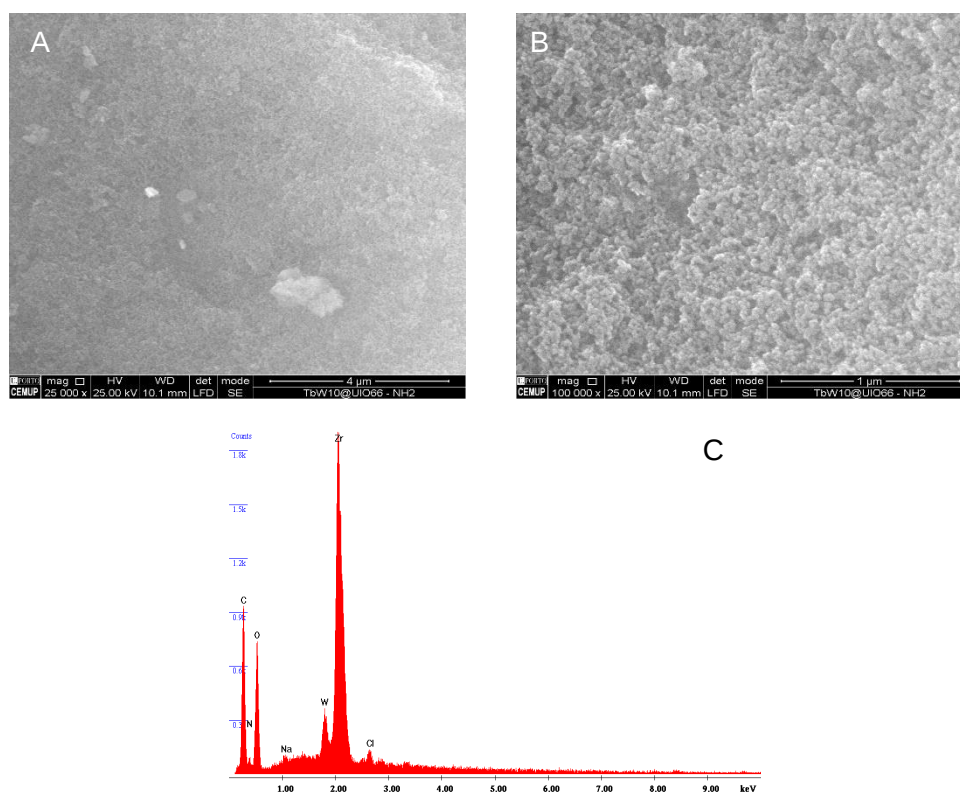


Figura 4.16 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do $\text{TbW}_{10}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$.

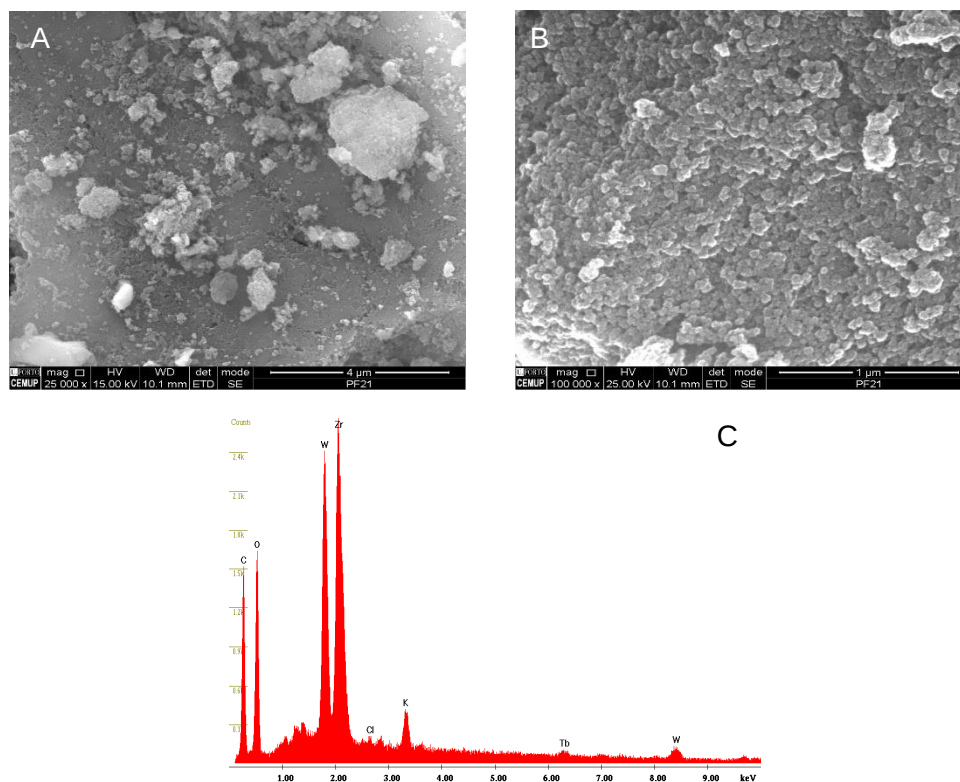


Figura 4.17 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do $\text{TbW}_{10}@ \text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$.

Com as micrografias obtidas para estes compósitos, verifica-se mais uma vez a manutenção da morfologia característica (com tamanho médio de $35,1 \pm 12,2$ nm para o $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$; $32,9 \pm 3,1$ nm para o $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ e $39,8 \pm 6,6$ nm para o $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2$), o que sugere a retenção da estrutura das redes metalo-orgânicas. Os espectros EDS confirmam mais uma vez a presença dos elementos que constituem os compósitos, nomeadamente, zircónio (e azoto no $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$) proveniente dos MOFs, tungsténio e térbio proveniente do polioxometalato, cloro proveniente do reagente precursor utilizado durante a síntese dos MOFs e potássio como contra-íão dos POMs.

Na figura 4.18 apresentam-se as micrografias obtidas do material compósito $\text{TbW}_{10}@\text{MOF}-802$, e o respetivo espectro EDS.

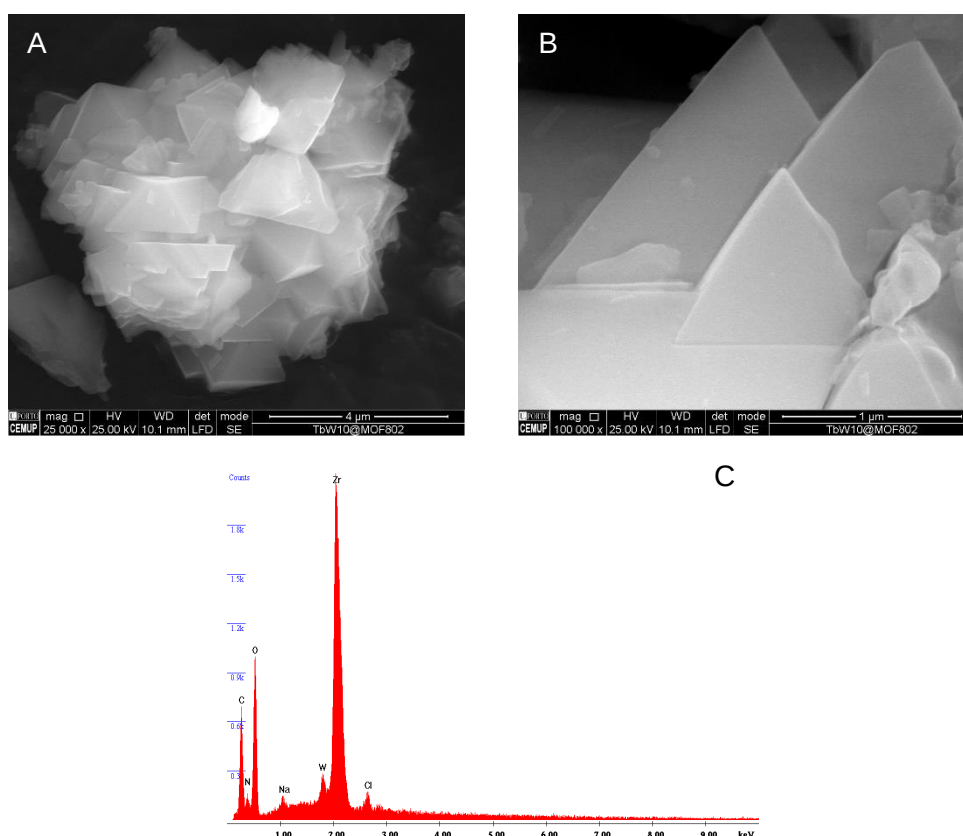


Figura 4.18 – Micrografias de SEM obtidas com ampliação de (A) 25 000x e (B) 100 000x, e (C) o respetivo espectro EDS do $\text{TbW}_{10}@\text{MOF}-802$.

Verifica-se assim que o material compósito manteve, mais uma vez, a sua integridade estrutural, (com tamanho médio de $1,38 \pm 0,61 \mu\text{m}$), com o respetivo espectro EDS a confirmar a presença de zircónio e azoto provenientes do MOF-802 e tungsténio proveniente do polioxometalato.

4.2.4. Espectrometria de emissão ótica

A espectrometria de emissão ótica permite determinar a quantidade de polioxometalato por grama de compósito, na medida em que comprova a presença do mesmo na matriz da rede metalo-orgânica.

Na tabela 4.4 são apresentadas as quantidades de polioxometalato por grama de material, para cada compósito preparado.

Tabela 4.4 – Quantificação do polioxometalato por grama de compósito.

	Quantidade de POM por grama de material ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
EuW ₁₀ @UiO-66	0,096
EuW ₁₀ @UiO-66-NH ₂	0,121
EuW ₁₀ @UiO-66-(COOH) ₂	0,061
EuW ₁₀ @MOF-802	0,100
TbW ₁₀ @UiO-66	0,090
TbW ₁₀ @UiO-66-NH ₂	0,047
TbW ₁₀ @UiO-66-(COOH) ₂	0,088
TbW ₁₀ @MOF-802	0,116

Dos resultados obtidos, verifica-se que a incorporação de POMs foi bem sucedida para todos os compósitos. Destaca-se a elevada eficiência de incorporação nos compósitos EuW₁₀@UiO-66-NH₂, EuW₁₀@MOF-802 e TbW₁₀@MOF-802 para os quais se obtiveram valores iguais ou superiores a $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Os valores obtidos são superiores ao encontrado na literatura para materiais com base no POM EuW₁₀ incorporado em suportes porosos.^[121]

4.2.5. Adsorção-desadsorção de azoto

A técnica de adsorção de azoto permite indicar se a impregnação do polioxometalato ocorreu no interior das cavidades das respetivas redes metalo-orgânicas, através da alteração das propriedades texturais dos materiais antes e após a impregnação. Mais especificamente, a diminuição da área superficial e/ou do volume de poro, indica que o polioxometalato ocupa os poros do MOF e, portanto, o volume de azoto adsorvido na superfície ou nas cavidades do MOF será menor.^[93,121]

A figura 4.19 demonstra a isotérmica obtida para o material compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$, e a tabela 4.5 mostra as propriedades texturais relevantes calculadas a partir desta isotérmica.

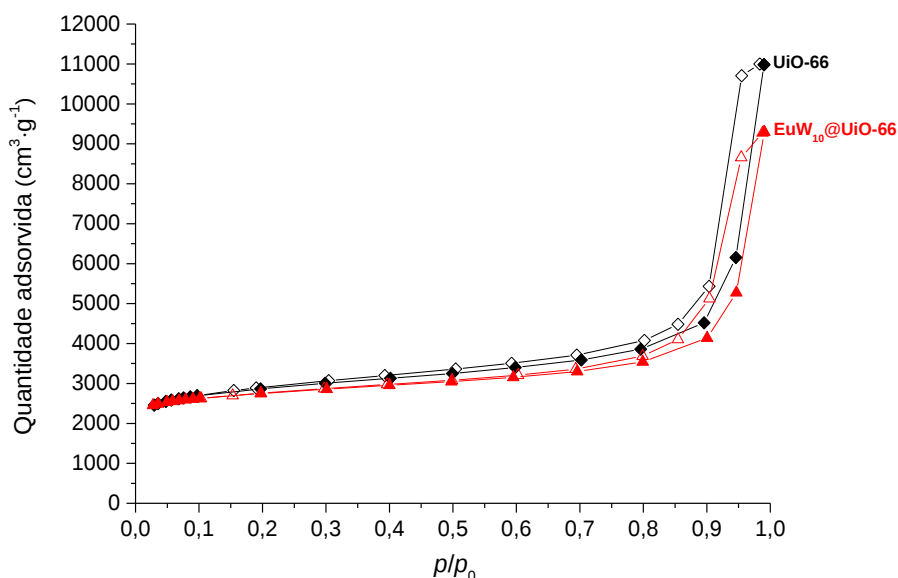


Figura 4.19 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$.

Tabela 4.5 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
UiO-66	906	0,823	33,1
$\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$	787	0,638	32,8

Tal como esperado, a incorporação do POM nas cavidades do MOF leva à diminuição da área superficial, do volume e do diâmetro de poro, o que permite afirmar seguramente que o POM ocupa as cavidades internas do MOF, e não está apenas adsorvido à superfície.

A figura 4.20 mostra a isotérmica obtida para o compósito $\text{EuW}_{10}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$, e a tabela 4.6 mostra as propriedades texturais calculadas a partir desta isotérmica.

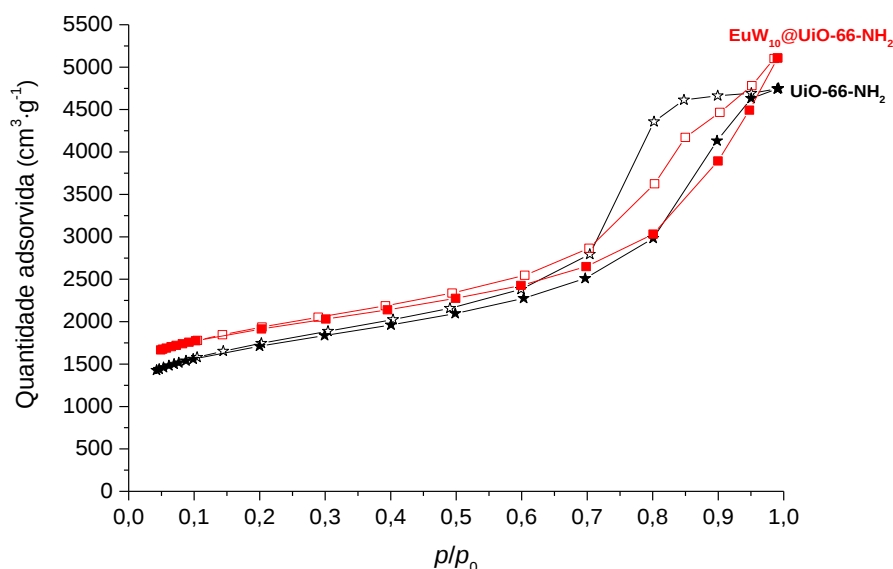


Figura 4.20 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{EuW}_{10}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$.

Tabela 4.6 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{EuW}_{10}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
UiO-66-NH ₂	557	0,643	8,9
$\text{EuW}_{10}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$	564	0,565	9,0

O ligeiro aumento registado na área superficial e no diâmetro de poro não eram esperados para o compósito, estando dentro da incerteza experimental. Ainda assim, este aumento poderá ser atribuído a fatores derivados do processo de impregnação do polioxometalato, como por exemplo, a remoção de grupos $-\text{NH}_2$ da estrutura^[97] ou a introdução de defeitos estruturais da mesma.^[99,122] Contudo, também se verifica uma diminuição do volume de poro, o que por sua vez indica a presença de POM no interior da estrutura da rede metalo-orgânica.

Na figura 4.21 está representada a isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$, e na tabela 4.7 encontram-se os valores das propriedades texturais calculadas a partir desta isotérmica.

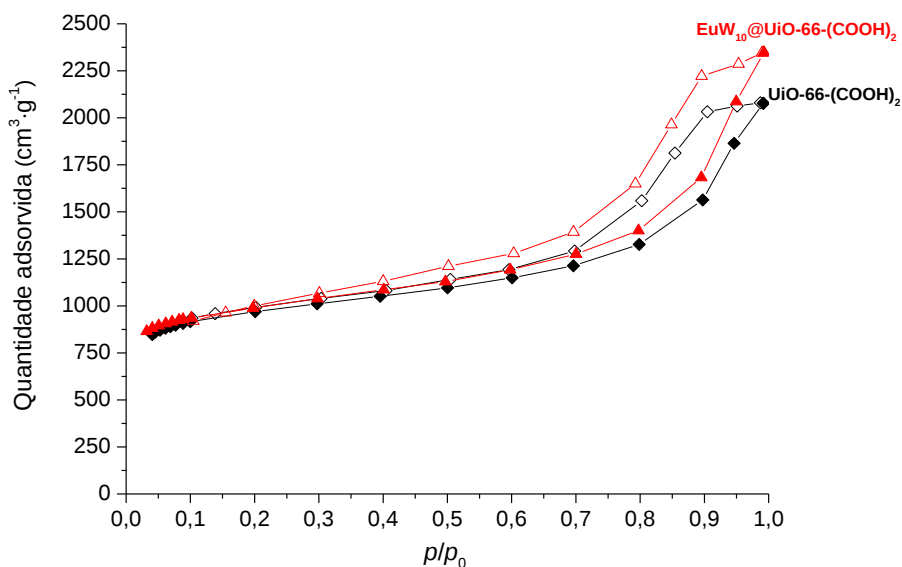


Figura 4.21 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$.

Tabela 4.7 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
$\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$	420	0,339	8,9
$\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$	289	0,257	12,1

Da isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$ conclui-se que o polioxometalato foi efetivamente incorporado nas cavidades do $\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$, dada a diminuição da área superficial e do volume de poro, provavelmente causada pela ocupação do polioxometalato no interior da estrutura do MOF. No entanto, também se observa um aumento no diâmetro de poro, contudo, dada a diminuição das outras propriedades texturais calculadas, considera-se que este aumento poderá ter sido causado pela remoção de grupos $-\text{COOH}$ da estrutura do MOF.^[98]

Na figura 4.22 está representada a isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-802}$, e na tabela 4.8 estão representadas as propriedades texturais calculadas para este compósito.

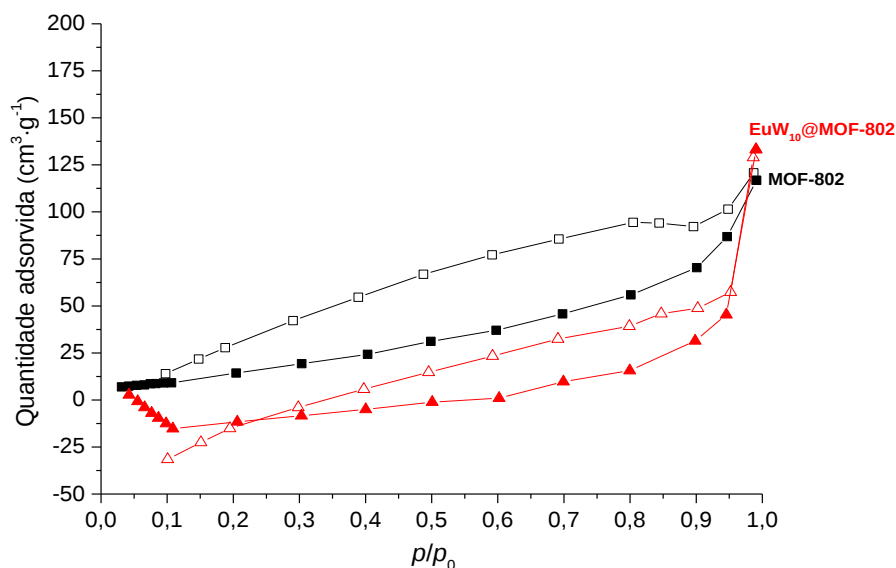


Figura 4.22 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-802}$.

Tabela 4.8 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-802}$.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
MOF-802	5	0,015	3,5
$\text{EuW}_{10}\text{@MOF-802}$	<5	0,009	3,6

Neste caso, ocorre uma diminuição da área superficial para valores abaixo do limite de deteção do equipamento, para além da diminuição do volume total de poro no compósito. Estes dados estão de acordo com a ocupação das moléculas de POM no interior das cavidades do MOF.

Na figura 4.23 está representada a isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}\text{@UiO-66}$, e na tabela 4.9 estão as respetivas propriedades texturais calculadas a partir da isotérmica.

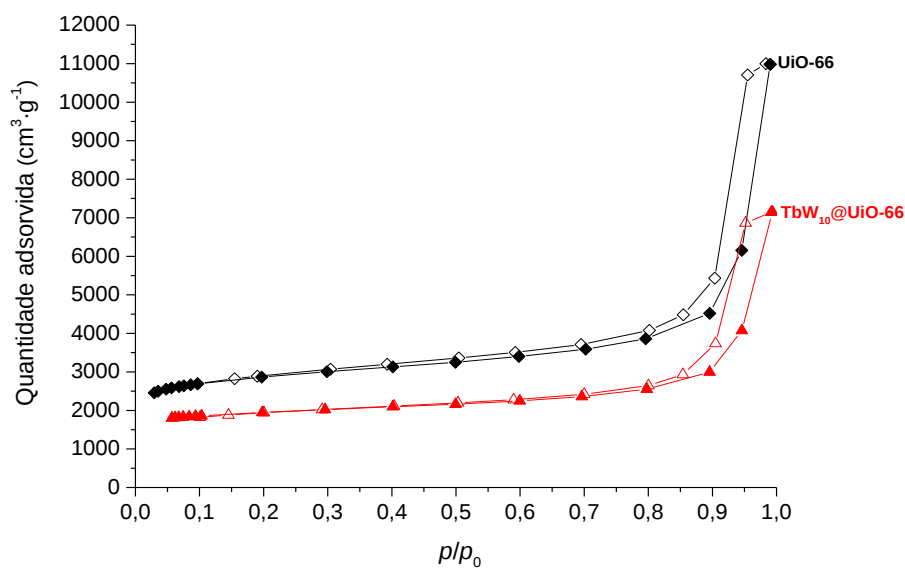


Figura 4.23 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66}$.

Tabela 4.9 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66}$.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
UiO-66	906	0,823	33,1
$\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66}$	647	0,572	31,8

Desta forma, conclui-se que o POM se encontra incorporado nas cavidades do MOF, como evidenciado pela diminuição observada nas propriedades texturais calculadas.

Na figura 4.24 encontra-se representada a isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$, e na tabela 4.10 encontram-se as propriedades texturais calculadas para este compósito.

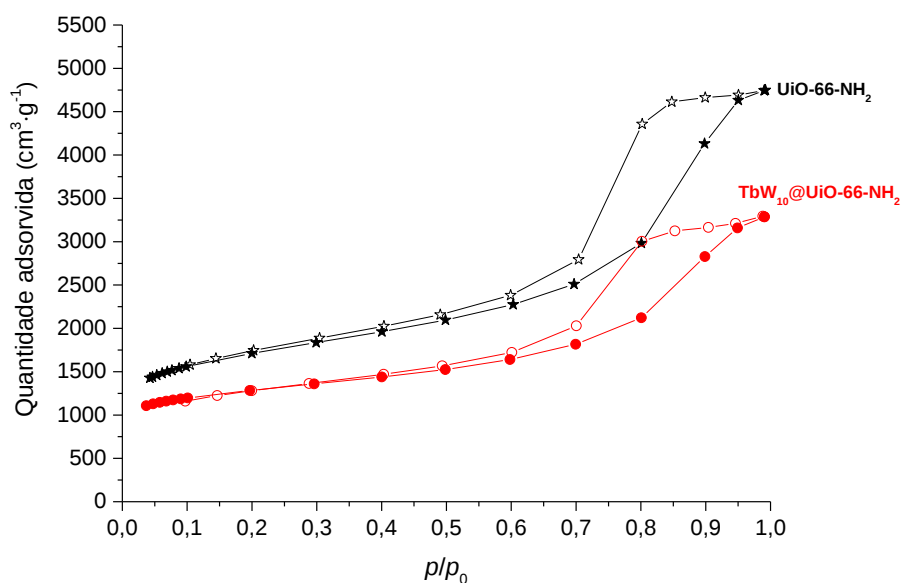


Figura 4.24 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$.

Tabela 4.10 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
UiO-66-NH ₂	557	0,643	8,9
$\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$	410	0,430	8,9

A diminuição da área superficial e do volume de poro levam à conclusão de que o compósito incorporou o POM nas suas cavidades, apesar do diâmetro de poro se ter mantido igual.

Na figura 4.25 está representada a isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$, e na tabela 4.11 encontram-se os valores das propriedades texturais calculadas para este compósito, a partir da isotérmica obtida.

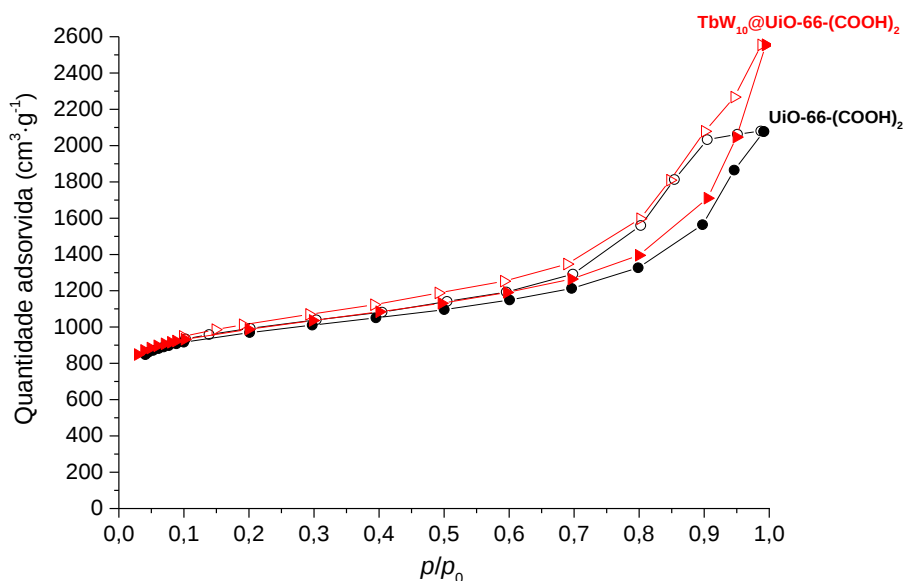


Figura 4.25 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$.

Tabela 4.11 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
UiO-66-(COOH)_2	420	0,339	8,9
$\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$	296	0,258	12,3

Tal como sucedeu para o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$, observa-se uma diminuição da área superficial e volume de poro, e um aumento significativo do diâmetro de poro para o compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$, o que leva à conclusão que, tal como tinha ocorrido para o compósito de EuW_{10} , este compósito tem o polioxometalato TbW_{10} incorporado no interior da sua estrutura, e, simultaneamente, ocorreu a remoção de grupos $-\text{COOH}$ da mesma. Comparando com os resultados obtidos para o $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$, verifica-se que os valores das propriedades texturais calculadas são semelhantes, o que poderá eventualmente indicar a incorporação de quantidades semelhantes de POM para os dois compósitos.

Na figura 4.26 está representada a isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{MOF-802}$, e na tabela 4.12 encontram-se as propriedades texturais calculadas a partir da isotérmica.

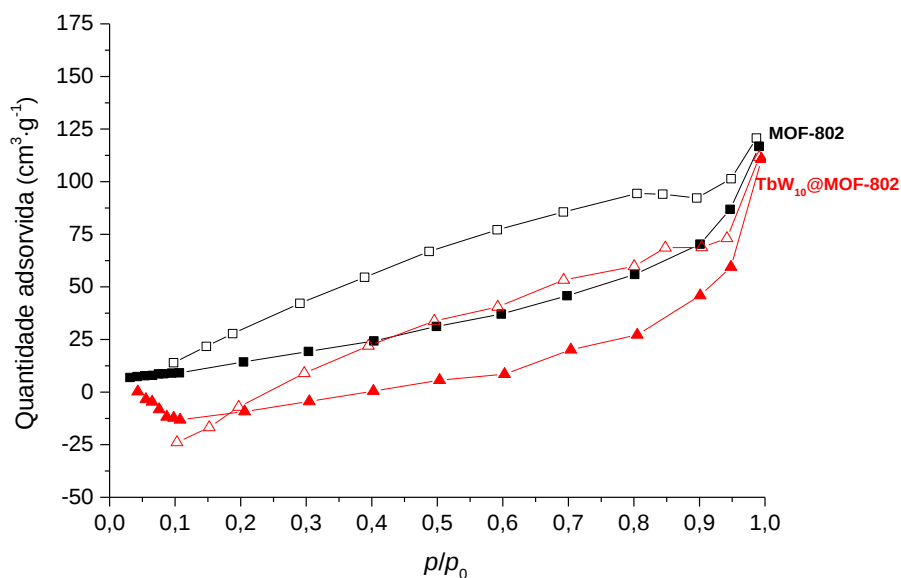


Figura 4.26 – Isotérmica de adsorção-desadsorção de azoto do compósito $\text{TbW}_{10}@\text{MOF-802}$.

Tabela 4.12 – Propriedades texturais calculadas para o compósito $\text{TbW}_{10}@\text{MOF-802}$.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
MOF-802	5	0,015	3,5
$\text{TbW}_{10}@\text{MOF-802}$	<5	0,010	3,6

De forma semelhante ao descrito para o $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-802}$, a incorporação de POM levou à diminuição do volume de poro e da área superficial para valores abaixo do limite de deteção do equipamento. No entanto, estes resultados também confirmam a presença de POM nas cavidades do MOF-802.

4.2.6. Estudos de fotoluminescência

4.2.6.1. Espectroscopia de fotoluminescência

A interação dos polioxometalatos com as redes metalo-orgânicas poderá causar alterações na excitação e emissão de radiação, provocando assim alterações na eficiência na absorção de radiação para efeitos de luminescência.

Na figura 4.27 estão representados os espectros de excitação dos quatro materiais compósitos de EuW_{10} , monitorizados no comprimento de onda de 700 nm para os compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$, $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ e $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}-802$, e no comprimento de onda de 612 nm para o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2$.

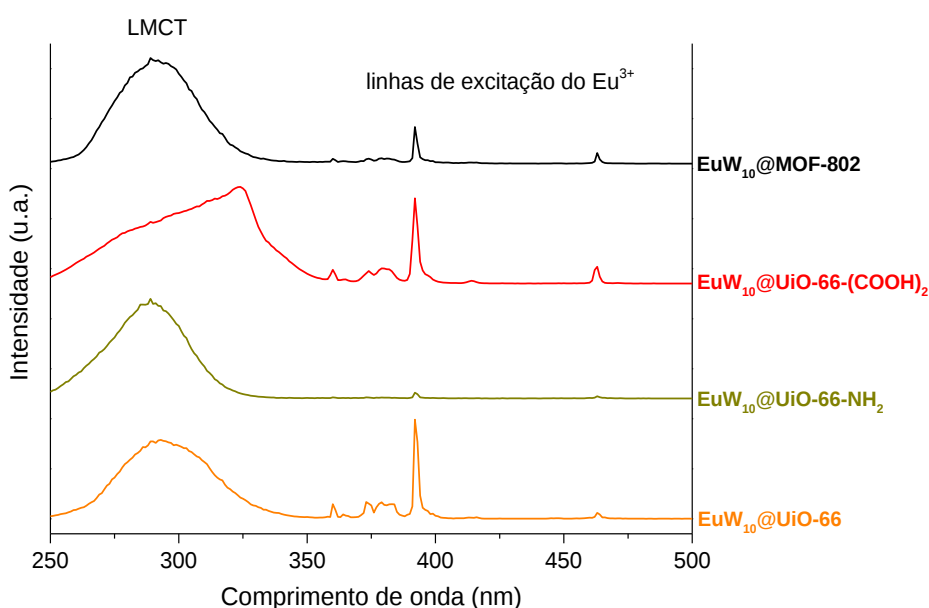


Figura 4.27 – Espectros de excitação dos 4 compósitos do tipo $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}$ preparados.

Dos espectros de excitação obtidos, conclui-se que a única alteração observável na excitação do polioxometalato incorporado nas diferentes estruturas, relativamente ao polioxometalato não incorporado, é a intensidade relativa da banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e as transições f-f do lantanídeo. O deslocamento observado do máximo de excitação da transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$, dos 300 para os 324 nm para o $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2$ poderá dever-se à sobreposição da excitação do ligando presente na estrutura do MOF. Assim, verifica-se que a excitação do polioxometalato se efetua mais eficientemente pelas unidades $[\text{W}_5\text{O}_{18}]$ e/ou pela estrutura do MOF na seguinte ordem decrescente: $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2 > \text{EuW}_{10}@\text{MOF}-802 > \text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-(COOH)}_2 > \text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$. Desta forma, conclui-se que para o $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$, a energia é preferencialmente absorvida pela banda LMCT.

Na figura 4.28 encontram-se os espectros de emissão dos quatro compósitos de EuW_{10} preparados, obtidos ao comprimento de onda de excitação a 300 nm para os compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66}$, $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ e $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-802}$, e ao comprimento de onda de 324 nm para o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$.

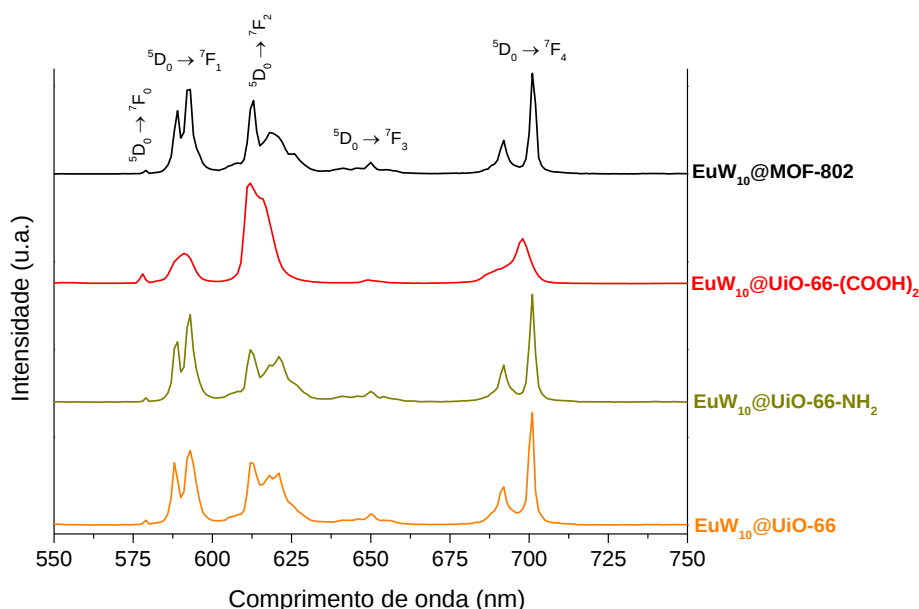


Figura 4.28 – Espectros de emissão dos 4 compósitos do tipo $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}$ preparados.

Os compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66}$, $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ e $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-802}$ mantêm um perfil de emissão semelhante ao do EuW_{10} , mantendo-se a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ como a mais intensa, o que indica não existirem interações significativas entre o polioxometalato e o MOF. Contudo, observa-se uma alteração significativa no perfil de emissão do $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$, que tem como transição mais intensa a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, o que poderá indicar uma alteração do ambiente de coordenação do lantanídeo európio(III), provavelmente causada pela coordenação de grupos $-\text{COOH}$ ao mesmo. Como todos os espectros de emissão foram obtidos na ordem dos 300 nm (na zona da banda LMCT), conclui-se que, para estes compósitos, observa-se o efeito de antena.

Na figura 4.29 estão representados os espectros de excitação dos quatro compósitos de TbW_{10} , monitorizados no comprimento de onda de 544 nm.

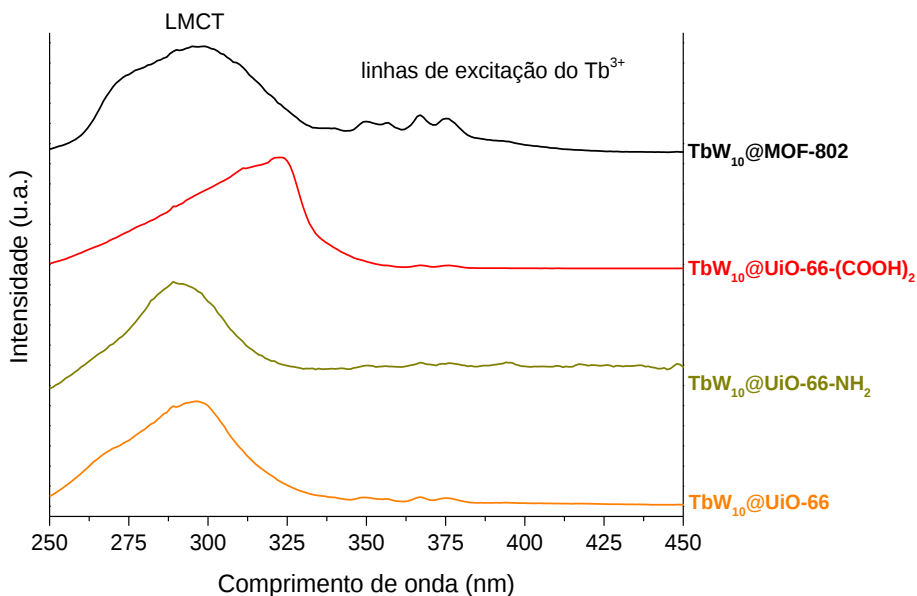


Figura 4.29 – Espectros de excitação dos 4 compósitos do tipo $\text{TbW}_{10}\text{@MOF}$ preparados.

Dos espectros de excitação obtidos, é possível observar que a intensidade de excitação das transições f-f do lantanídeo é muito reduzida comparativamente com o espectro de excitação do polioxometalato TbW_{10} , o que indica que o processo de excitação dos compósitos se efetua preferencialmente pelas unidades $[\text{W}_5\text{O}_{18}]$ ou pela estrutura do MOF.

Na figura 4.30 estão representados os espectros de emissão dos compósitos de TbW_{10} , obtidos ao comprimento de onda de excitação nos 293 nm para o $\text{TbW}_{10}\text{@UiO-66}$, $\text{TbW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$ e $\text{TbW}_{10}\text{@MOF-802}$, e ao comprimento de onda de 322 nm para o $\text{TbW}_{10}\text{@UiO-66-(COOH)}_2$.

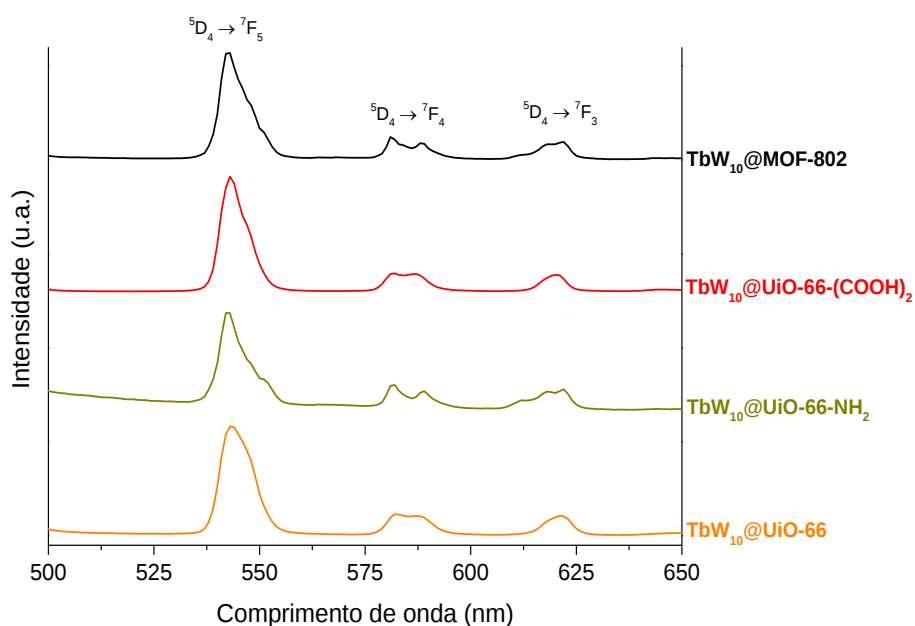


Figura 4.30 – Espectros de emissão dos 4 compósitos do tipo $\text{TbW}_{10}\text{@MOF}$ preparados.

Para estes espectros de emissão verifica-se que os espectros apresentam um perfil idêntico entre si, e, simultaneamente, mantêm-se semelhantes ao espectro de emissão inicial do polioxometalato TbW_{10} . Estes resultados sugerem que não deverá ter ocorrido nenhuma alteração significativa do ambiente de coordenação em torno do polioxometalato. Para além disso, a ocorrência da emissão do térbio(III) com excitação na banda LMCT indica a ocorrência do fenómeno de transferência de energia (efeito de antena) através das unidades $[\text{W}_5\text{O}_{18}]$ ou pelo MOF.

4.2.6.2. Espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo

A medição dos tempos de vida de luminescência dos materiais compósitos permite avaliar de que forma a interação do polioxometalato com a rede metalo-orgânica altera as propriedades de luminescência do mesmo, nomeadamente em que medida a radiação absorvida é efetivamente utilizada para a emissão de radiação, ou é dissipada através da rede metalo-orgânica.

Na tabela 4.13 estão apresentados os tempos de vida obtidos para os materiais compósitos com base no polioxometalato EuW_{10} .

Tabela 4.13 – Tempos de vida obtidos para os 4 compósitos do tipo $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}$.

Material	τ (ms)
EuW_{10}	$2,78 \pm 0,01$
$\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$	$1,84 \pm 0,04$
$\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66}$	$1,44 \pm 0,03$
$\text{EuW}_{10}@\text{MOF-802}$	$1,07 \pm 0,02$
$\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-(COOH)}_2$	$0,21 \pm 0,01$

Com a incorporação dos polioxometalatos numa matriz, a dissipação de energia no estado excitado é inevitável, pelo que é comum observar uma diminuição do tempo de vida de luminescência relativamente ao polioxometalato não incorporado. Tendo isto em conta, pretende-se que um material compósito mantenha a sua propriedade luminescente o mais semelhante possível ao polioxometalato não incorporado,

verificando-se que o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ é o material que mantém o seu tempo de vida mais próximo do EuW_{10} para este grupo de materiais. O grupo funcional $-\text{NH}_2$ poderá contribuir favoravelmente para o processo de emissão, visto que o tempo de vida de luminescência do $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ é mais elevado do que para o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66$. O compósito de $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$ é o que possui menor tempo de vida, possivelmente devido à presença de grupos $-\text{COOH}$ na estrutura, que poderá contribuir para o efeito de extinção de luminescência. Todos os decaimentos destes compósitos foram ajustados por uma função exponencial simples, pelo que não se verificam alterações ao ambiente de coordenação em torno do lantanídeo. Os tempos de vida obtidos para todos os compósitos (com a exceção do $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$) são superiores aos descritos na literatura para outros compósitos luminescentes com base no EuW_{10} .^[121]

Na tabela 4.14 estão apresentados os tempos de vida relativos aos compósitos com base no polioxometalato TbW_{10} .

Tabela 4.14 – Tempos de vida obtidos para os 4 compósitos do tipo $\text{TbW}_{10}@\text{MOF}$.

Material	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
TbW_{10}	$0,761 \pm 0,015$	$0,047 \pm 0,001$
$\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$	$0,987 \pm 0,004$	$0,015 \pm 0,001$
$\text{TbW}_{10}@\text{MOF}-802$	$0,758 \pm 0,010$	$0,017 \pm 0,001$
$\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$	$0,655 \pm 0,006$	-----
$\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$	$0,625 \pm 0,016$	$0,019 \pm 0,001$

Desde já é possível verificar que se mantém o ajuste à soma de duas funções exponenciais para os compósitos (exceto para o $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$), pelo que a interação entre o polioxometalato e a rede metalo-orgânica não altera significativamente a natureza do ambiente de coordenação de térbio(III) já existente. Só se obteve um tempo de vida para o $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$, possivelmente devido à coordenação dos grupos $-\text{COOH}$ do ligando, formando uma nova esfera de coordenação em torno do lantanídeo. A diferença considerável entre os dois tempos de vida para cada compósito significa que existem pelo menos dois ambientes de coordenação distintos em redor do térbio(III), um mais favorável energeticamente para a emissão de radiação (maior τ) e outro menos favorável (menor τ). O aumento do tempo de vida τ_1 observado para o

compósito $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66$ sugere que existe uma interação favorável ao processo de fosforescência do polioxometalato, possivelmente pelo aumento da eficiência no passo de transferência de energia para o lantanídeo. O tempo de vida τ_1 do $\text{TbW}_{10}@\text{MOF}-802$, mantém-se próximo do polioxometalato não incorporado, o que indica que a energia do estado excitado não é dissipada para a rede. O tempo de vida τ_1 do $\text{TbW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ sugere que ocorre alguma dissipação de energia para a rede, possivelmente devido à presença dos grupos -NH_2 . Os tempos de vida τ_2 diminuem consideravelmente relativamente ao TbW_{10} não incorporado, provavelmente devido a ser um ambiente menos favorável à emissão.

**5. Avaliação da estabilidade química e da
adsorção de íons de metais pesados em
meio aquoso**

5.1. Estabilidade química das redes metalo-orgânicas

A avaliação da estabilidade química aos valores de pH já estabelecidos das redes metalo-orgânicas foi realizada com recurso às técnicas como FTIR-ATR, XRD, e análise termogravimétrica, de modo a comprovar se as estruturas destes materiais se mantiveram após o tratamento proposto (três dias em agitação em meio ácido pH = 2, em meio neutro pH = 7 e em meio alcalino pH = 10).

5.1.1. Estabilidade química em meio aquoso do UiO-66

Nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3 encontram-se os espectros de infravermelho, os difratogramas de raios-X de pós, e os termogramas, respetivamente, obtidos para o MOF UiO-66 submetido ao tratamento em meio aquoso aos diferentes valores de pH.

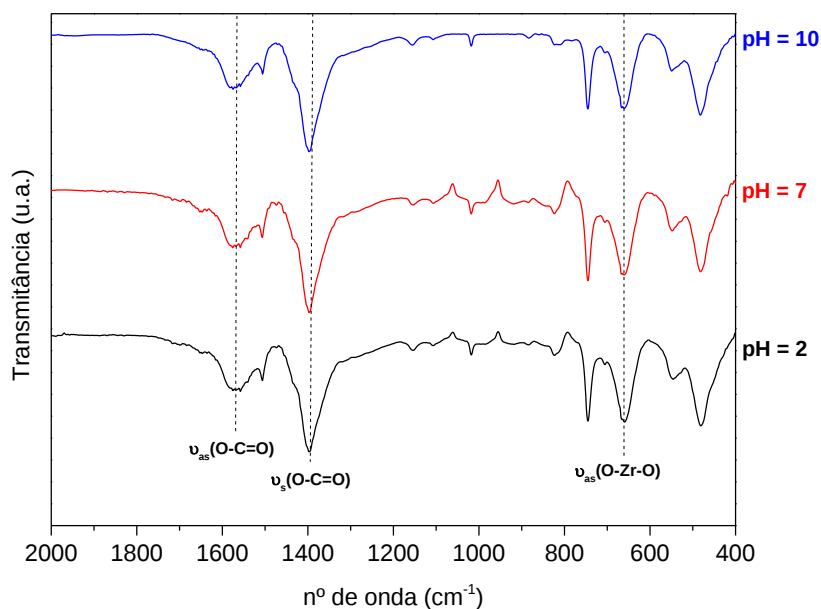


Figura 5.1 – Espectros de infravermelho do UiO-66 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

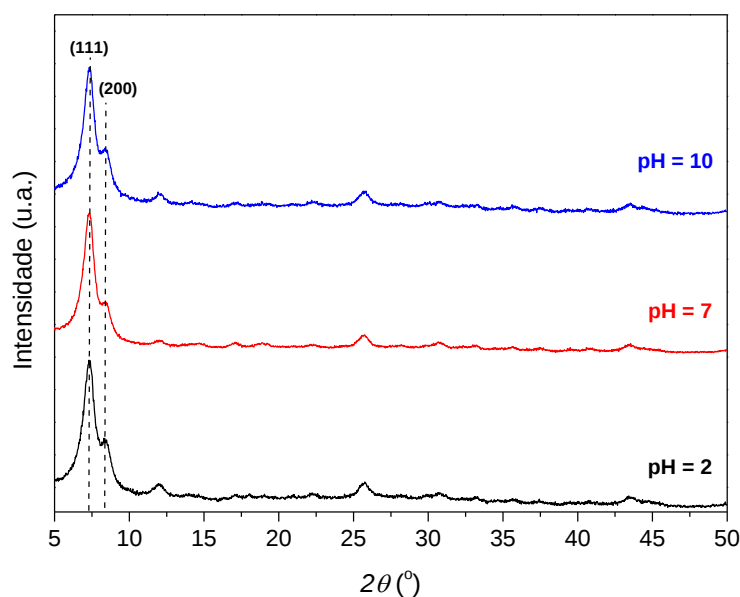


Figura 5.2 – Difratogramas de raios-X de pós do UiO-66 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

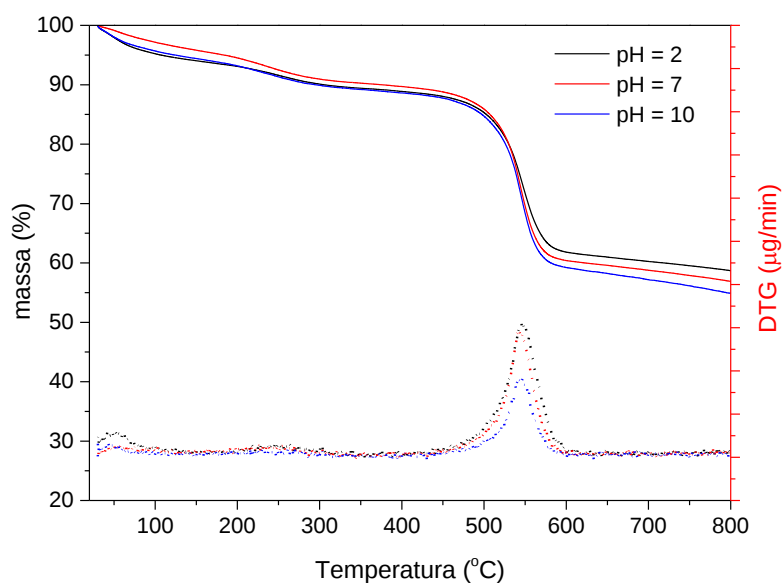


Figura 5.3 – Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respectivas derivadas (a tracejado) do UiO-66 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

A observação das bandas características do MOF por espectroscopia de infravermelho, dos picos de difração correspondentes aos planos (111) e (200) sem alterações significativas, e a manutenção da estabilidade térmica até aos 550 °C levam à conclusão de que o UiO-66 é quimicamente estável em meio aquoso, quer seja este ácido, neutro ou alcalino.

5.1.2. Estabilidade química em meio aquoso do UiO-66-NH₂

Nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6 encontram os espectros de infravermelho, os difratogramas de raios-X de pós e os termogramas, respetivamente, do UiO-66-NH₂ submetido ao tratamento nas diferentes condições de pH.

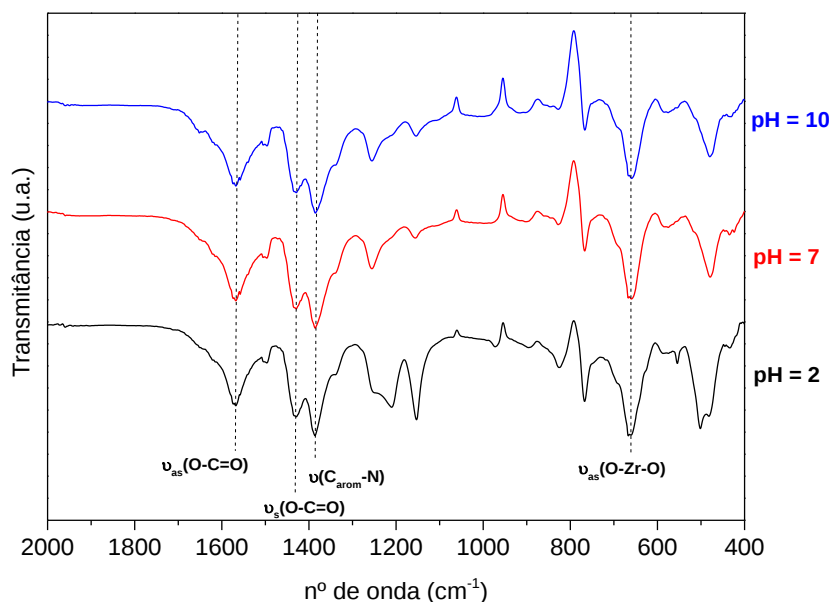


Figura 5.4 – Espectros de infravermelho do UiO-66-NH₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

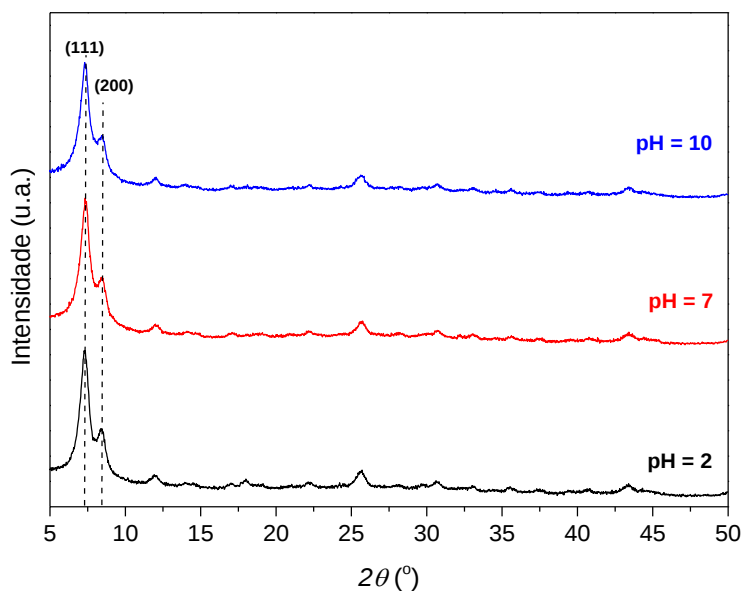


Figura 5.5 – Difratogramas de raios-X de pós do UiO-66-NH₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

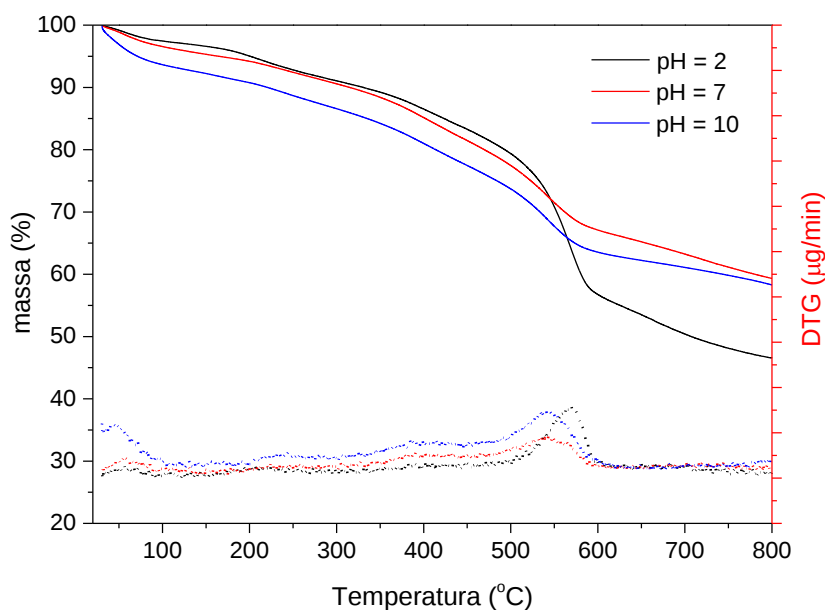


Figura 5.6 – Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respetivas derivadas (a tracejado) do UiO-66-NH₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

Para o UiO-66-NH₂, os espetros de infravermelho aos três valores de pH apresentam perfis semelhantes, porém com o aparecimento de bandas na zona 1100 – 1300 cm⁻¹. Da mesma forma, os termogramas apresentam um comportamento térmico ligeiramente diferente a pH = 2, com uma perda de massa superior. No entanto, como estas alterações não são significativas, e, como os difratogramas de raios-X apresentam picos de difração característicos do material sem qualquer alteração significativa, considera-se para todos os efeitos que este material se mantém estável em meio aquoso às condições de pH estudadas.

5.1.3. Estabilidade química em meio aquoso do UiO-66-(COOH)₂

Nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 encontram-se, respetivamente, os espetros de infravermelho, os difratogramas de raios-X de pós e os termogramas obtidos para o UiO-66-(COOH)₂ após o tratamento aos diferentes valores de pH.

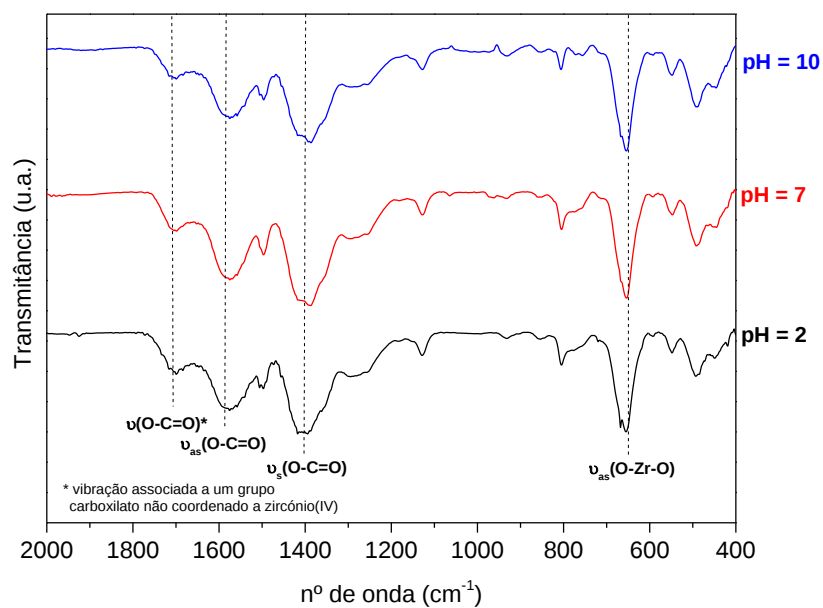


Figura 5.7 – Espetros de infravermelho do UiO-66-(COOH)₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

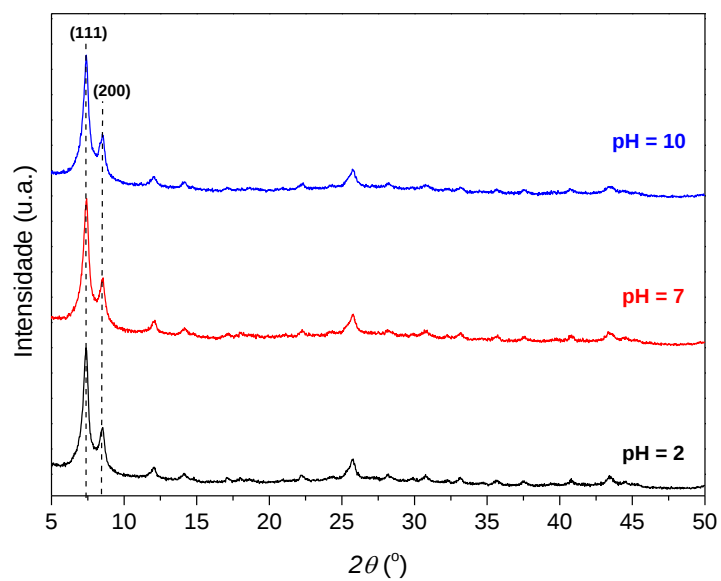


Figura 5.8 – Difractogramas de raios-X de pós do UiO-66-(COOH)₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

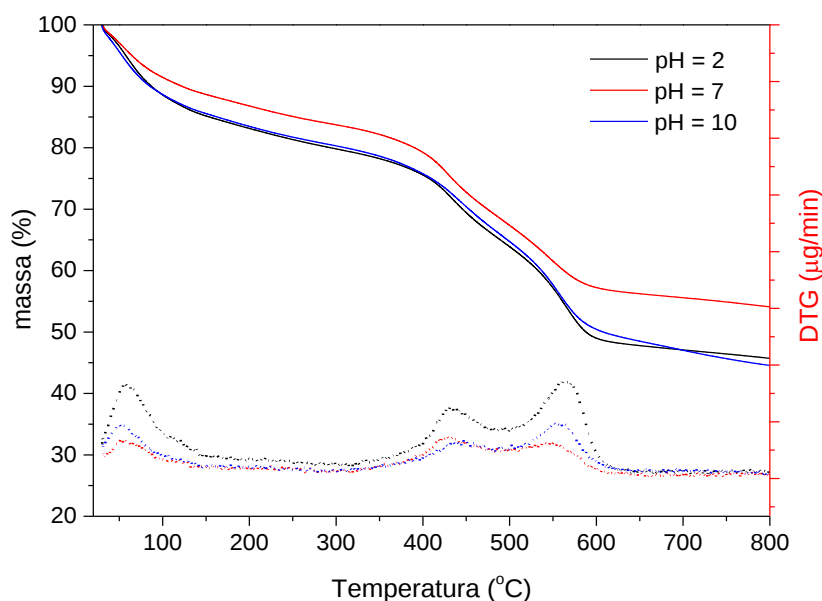


Figura 5.9 – Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respetivas derivadas (a tracejado) do UiO-66-(COOH)₂ após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

Mais uma vez se verifica pelos espectros através das técnicas de caracterização utilizadas, que este material, tal como o UiO-66 e o UiO-66-NH₂, mantém a sua integridade estrutural após ser submetido ao processo de agitação em condições de pH diferentes.

5.1.4. Estabilidade química em meio aquoso do UiO-67

Nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12 encontram-se os espectros de infravermelho, os difratogramas de raios-X de pós e os termogramas, respetivamente, do UiO-67 após o tratamento nas diferentes condições de pH.

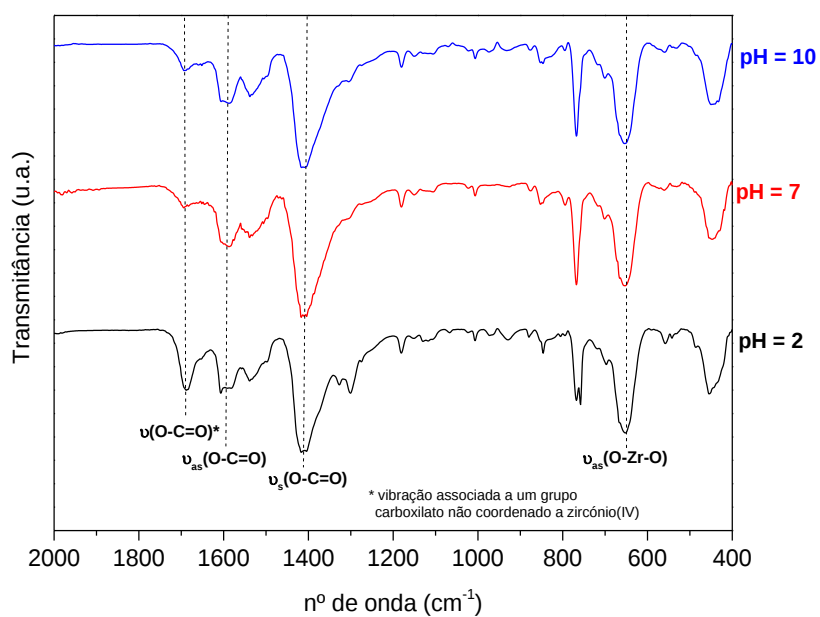


Figura 5.10 – Espectros de infravermelho do UiO-67 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

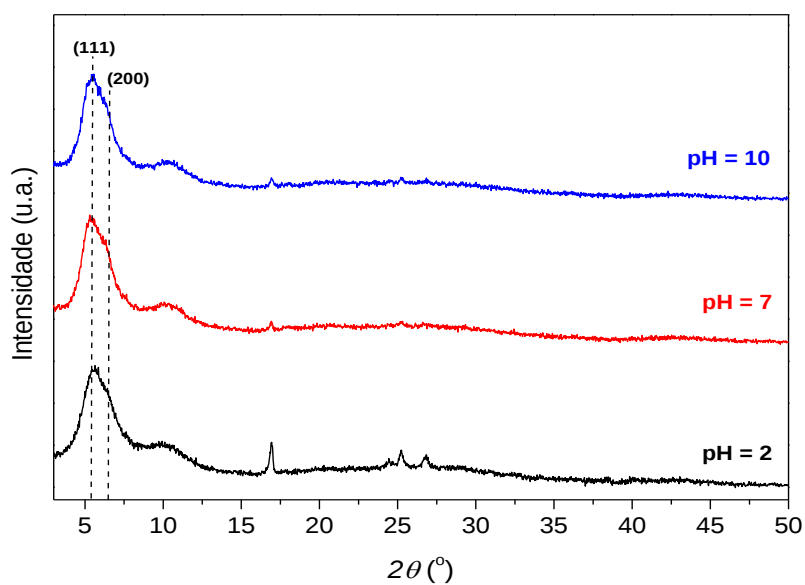


Figura 5.11 – Difractogramas de raios-X de pós do UiO-67 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

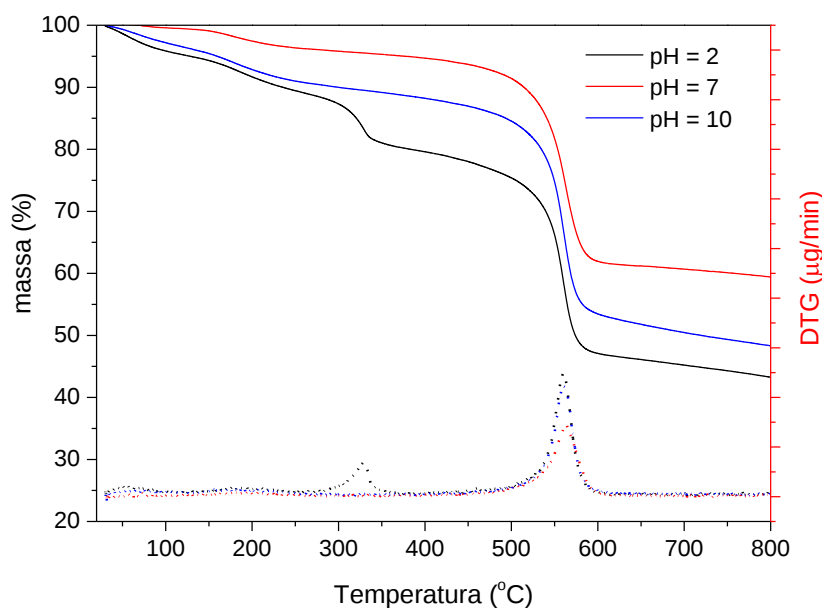


Figura 5.12– Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respetivas derivadas (a tracejado) do UiO-67 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

Os espectros de infravermelho apresentam todas as bandas características deste material, contudo, a pH ácido, observa-se um ligeiro aumento da intensidade da banda da vibração de estiramento do grupo carboxilato não coordenado a zircónio(IV). Este facto indica que alguns grupos carboxilato terão deixado de estar coordenados ao zircónio(IV), sugerindo a possibilidade da destruição parcial da estrutura cristalina. Os difratogramas de raios-X de pós evidenciam um alargamento dos picos de difração, não sendo possível a distinção entre o plano (111) e o plano (200), característicos deste material, sugerindo assim que este perde alguma cristalinidade em contacto com a água, visto que este comportamento se observa em meio ácido, neutro e alcalino. Os termogramas obtidos mostram que o material mantém a sua temperatura de decomposição térmica, exceto em meio ácido, no qual se observa uma perda de massa adicional a 330 °C, provavelmente devido à perda de algumas moléculas de ligando em meio aquoso ácido. Reunidos os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização utilizadas, conclui-se que o UiO-67 é moderadamente estável em meio aquoso, com perda de algum do carácter cristalino do material, e apresentando uma menor estabilidade em meio ácido.

5.1.5. Estabilidade química em meio aquoso do UiO-67-bpydc

Nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15 encontram-se os espectros de infravermelho, os difratogramas de raios-X de pós e os termogramas, respetivamente, do UiO-67-bpydc após o tratamento nas diferentes condições de pH.

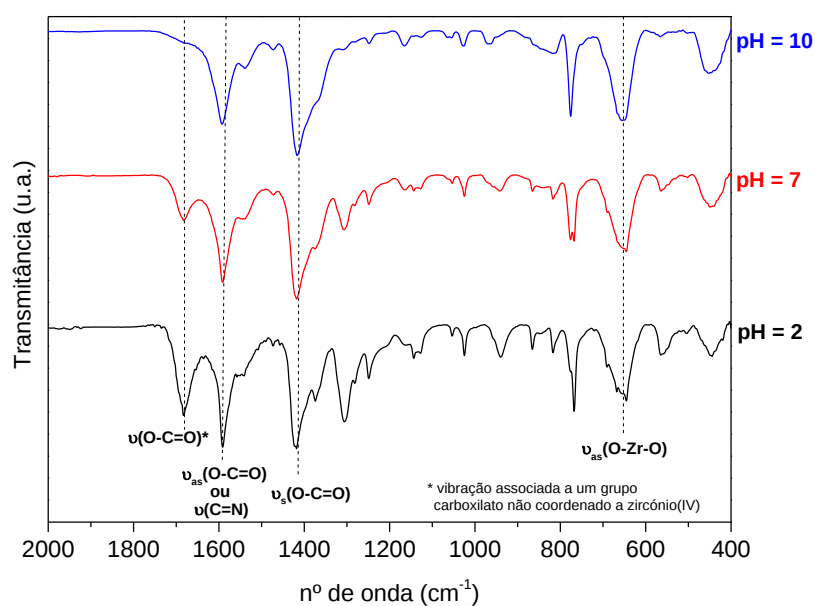


Figura 5.13 – Espectros de infravermelho do UiO-67-bpydc após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

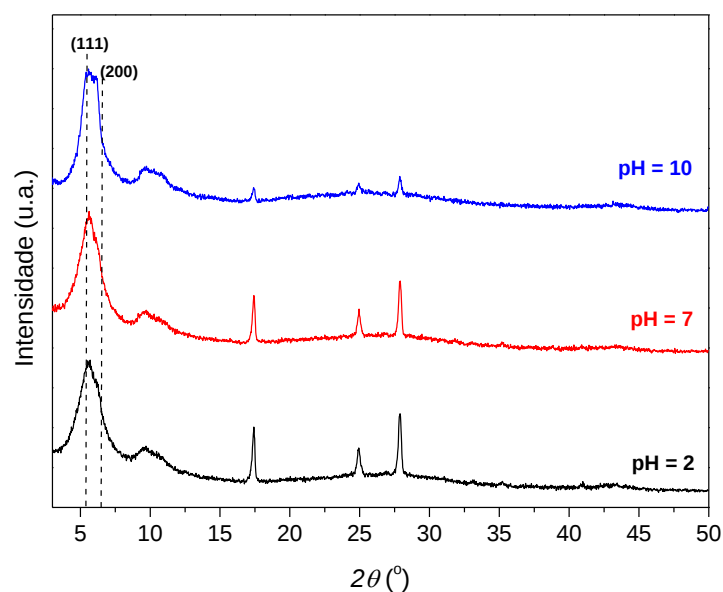


Figura 5.14 – Difratogramas de raios-X de pós do UiO-67-bpydc após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

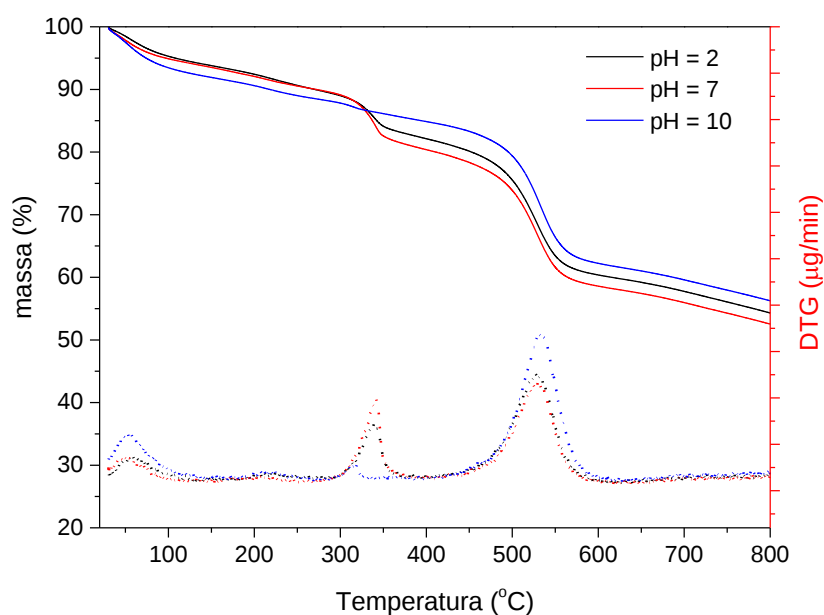


Figura 5.15 – Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respetivas derivadas (a tracejado) do UiO-67-bpydc após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

Nos espectros de infravermelho do UiO-67-bpydc, observam-se as bandas características do material, com o aumento da intensidade da banda da vibração do grupo carboxilato não coordenado a zircónio(IV) com a diminuição do pH, o que poderá indicar uma destruição parcial do material em meio ácido, e uma maior estabilidade em meio alcalino. Nos difratogramas de raios-X de pós observa-se um alargamento dos picos de difração a (111) e (200), sendo impossível distinguir entre eles nos difratogramas, o que também sugere a destruição parcial da estrutura cristalina em meio aquoso. Nos termogramas obtidos, tal como ocorre para o UiO-67, observa-se uma perda de massa adicional à temperatura de 340 °C (320 °C a pH = 10), possivelmente devido à perda de moléculas de ligando. Como a massa perdida nesta temperatura é menor a pH = 10, considerando-se que o material é mais estável a pH mais alcalino. Resumidamente, conclui-se que, tal como o UiO-67, o UiO-67-bpydc perde alguma da sua estabilidade em meio aquoso, com a diminuição da estabilidade à medida que o pH do meio diminui.

5.1.6. Estabilidade química em meio aquoso do MOF-802

Nas figuras 5.16, 5.17 e 5.18 encontram-se os espectros de infravermelho, os difratogramas de raios-X de pós e os termogramas, respetivamente, do MOF-802 nas diferentes condições de pH.

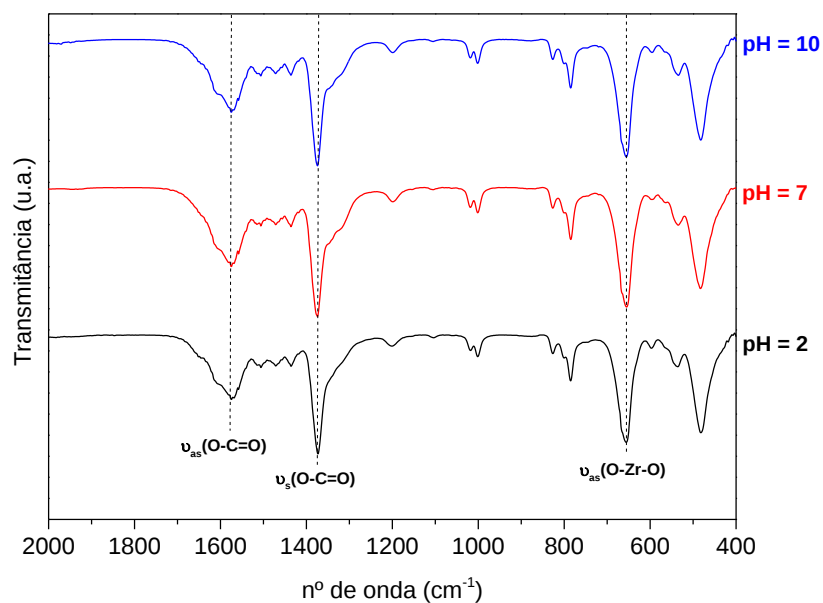


Figura 5.16 – Espectros de infravermelho do MOF-802 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

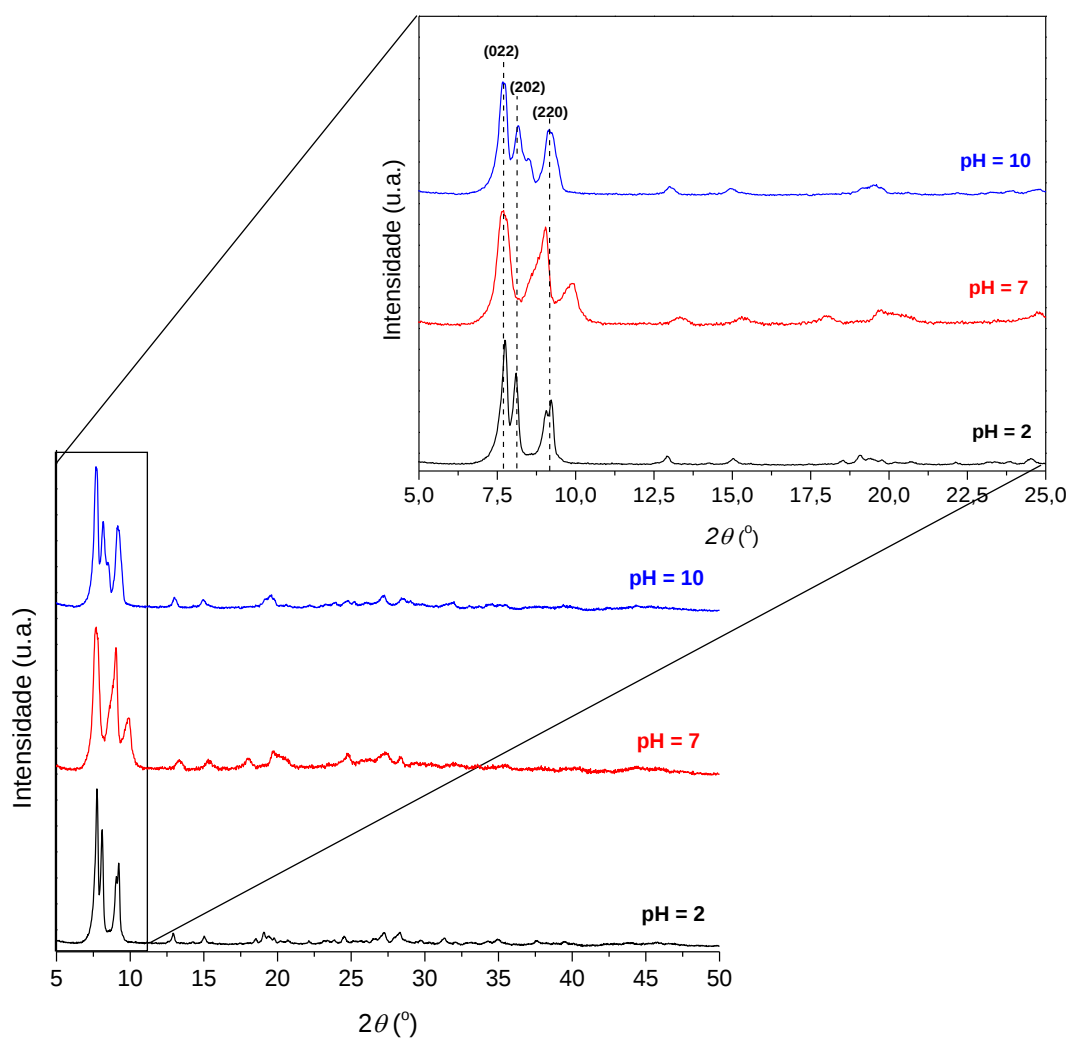


Figura 5.17 – Difractogramas de raios-X de pós do MOF-802 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

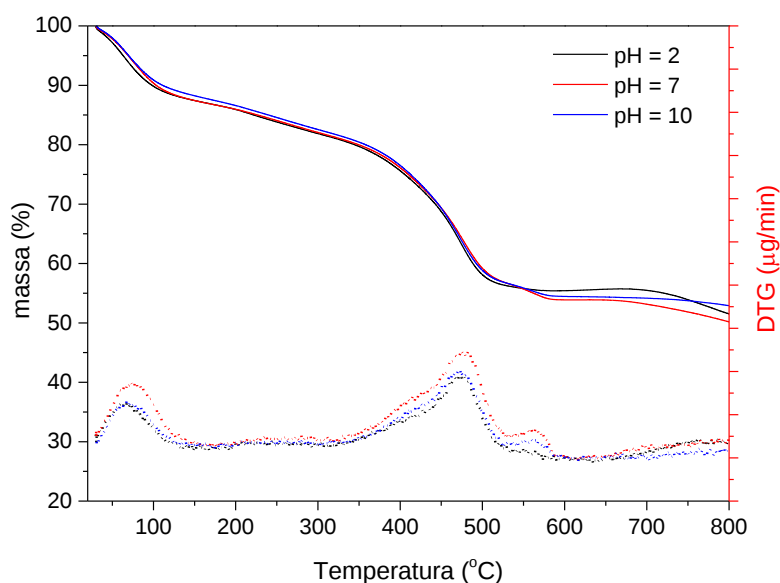


Figura 5.18 – Termogramas obtidos (em linha contínua) e as respectivas derivadas (a tracejado) do MOF-802 após o tratamento em meio aquoso a pH 2, 7 e 10.

Nos espectros de infravermelho e termogramas obtidos sugerem que o MOF-802 mantém a sua integridade estrutural em contacto com a água, quer em meio ácido, neutro ou alcalino, visto que se mantêm as bandas das vibrações características e o comportamento de decomposição térmica aos três valores de pH estudados. Os difratogramas de raios-X de pós evidenciam o mesmo comportamento de estabilidade, com a manutenção dos picos de difração característicos do material a pH ácido e alcalino, contudo, a pH neutro, observa-se o desaparecimento do pico de difração característico do plano (202), e o aparecimento de outro pico de difração ao ângulo 2θ $9,9^\circ$, sugerindo a transformação parcial do material numa fase cristalina diferente. Resumidamente, conclui-se que este material é estável em meio aquoso, apenas com alguma transformação parcial da sua estrutura a pH neutro.

Na tabela 5.1 encontra-se um resumo das conclusões retiradas nestes estudos de estabilidade em meio aquoso das seis redes metalo-orgânicas.

Tabela 5.1– Resumo da estabilidade química em meio aquoso das seis redes metalo-orgânicas preparadas.

	pH = 2	pH = 7	pH = 10
UiO-66	+	+	+
UiO-66-NH ₂	+	+	+
UiO-66-(COOH) ₂	+	+	+
UiO-67	PD	PD	PD
UiO-67-bpydc	PD	PD	PD
MOF-802	+	PT	+

+: preservação da cristalinidade; -: destruição do MOF; PD: MOF parcialmente destruído; PT: MOF parcialmente transformado

Destes estudos de estabilidade em meio aquoso, conclui-se que o UiO-66 e os seus derivados são os mais estáveis, seguido do MOF-802, também estável em meio aquoso, e, por fim, o UiO-67 e o UiO-67-bpydc, que são os menos estáveis dos materiais estudados, com o UiO-67-bpydc a ser o material com menor estabilidade.^[124]

5.2. Adsorção de iões de metais pesados

O estudo da adsorção de iões metálicos por parte das redes metalo-orgânicas pode ser dividido em duas fases: a primeira fase, que descreve a otimização de certas condições-chave para a realização posterior dos testes de adsorção, utilizando apenas uma das seis redes metalo-orgânicas preparadas; a segunda fase, no qual são aplicadas as condições otimizadas para a realização dos testes completos de adsorção para as seis redes metalo-orgânicas, incluindo a capacidade da reutilização dos materiais com melhor desempenho.

5.2.1. Estudo preliminar das condições de adsorção

Antes de efetuar os testes de adsorção dos iões metálicos, foi necessário o estudo das condições de adsorção, nomeadamente o tempo de contacto, o pH, e a quantidade de material, de forma a uniformizar as condições testadas e a rentabilizar o melhor possível o processo de adsorção dos iões testados. Para tal, foi escolhido o UiO-66 como material de referência, e foram utilizadas soluções de cádmio(II) para o processo de adsorção.

5.2.1.1. Tempo de contacto

O tempo de contacto entre o material adsorvente e a solução consiste no tempo em que o material adsorvente se mantém em contacto com o adsorvato. Idealmente, pretende-se que o tempo de contacto seja o tempo necessário para que seja possível estabelecer um equilíbrio adsorvente-adsorvato (ou seja, até atingir a capacidade máxima de adsorção), porém, também se pretende que o tempo de contacto seja o mais reduzido possível. Como tal, é necessário encontrar um equilíbrio entre a eficiência na adsorção e o tempo de contacto, pelo que uma adsorção demasiado lenta não é recomendada.

Para avaliar que tempo de contacto será aplicado nos testes posteriores, foram adicionados 10 mg de adsorvente (UiO-66) a quatro soluções de cádmio(II), em contacto durante 30 minutos, 2 horas, 4 horas e 24 horas.

Na figura 5.19 está representada a eficiência na adsorção do cádmio(II) para os diferentes tempos de contacto.

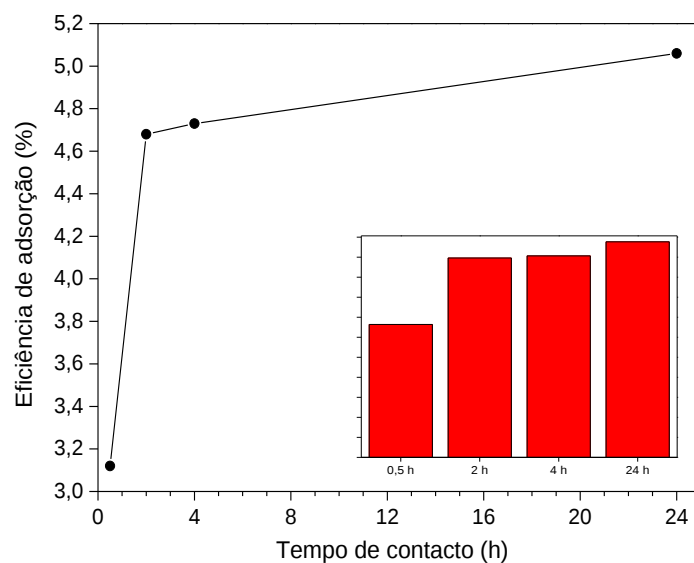


Figura 5.19 – Eficiência na adsorção de Cd^{2+} pelo UiO-66, aos diferentes tempos de contacto.

Com os resultados obtidos, verifica-se que a eficiência na adsorção varia de acordo com o esperado, com o aumento sucessivo da adsorção quando se aumenta o tempo de contacto. No entanto, como o aumento na adsorção não é tão significativo a partir das 2 horas, optou-se por escolher este tempo de contacto para a realização dos testes de adsorção posteriores.

5.2.1.2. pH do meio

Escolhido o tempo de contacto a aplicar nos testes de adsorção posteriores, o passo seguinte foi a otimização do pH para a realização destes testes. Como tal, foi testada a eficiência de adsorção do cádmio(II) pelo UiO-66 a pH 2, 7 e 10, com 10 mg de adsorvente, em contacto a 2 horas.

Na figura 5.20 encontra-se representada a eficiência da adsorção de cádmio(II) por parte do UiO-66, a diferentes valores de pH.

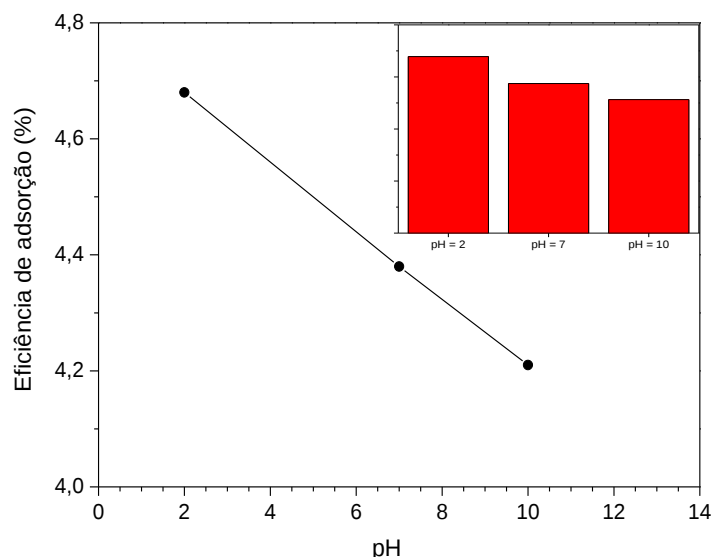


Figura 5.20 – Eficiência na adsorção de Cd^{2+} pelo UiO-66, aos diferentes valores de pH.

Como se pode verificar, existe uma correlação linear entre o pH e a capacidade de adsorção, com a tendência a diminuir com o aumento de pH. Assim, o pH que se será aplicado nos testes de adsorção realizados posteriormente será o pH mais ácido (pH = 2).

5.2.1.3. Massa de adsorvente

A massa de adsorvente é, claramente, um parâmetro relevante no que respeita à eficiência da adsorção de íons metálicos em meio aquoso. Para tal, foi testada a eficiência de adsorção de cádmio(II) do UiO-66 utilizando três massas de adsorvente diferentes: 5, 10 e 20 mg.

Na figura 5.21 está representada a eficiência de adsorção com estas três massas.

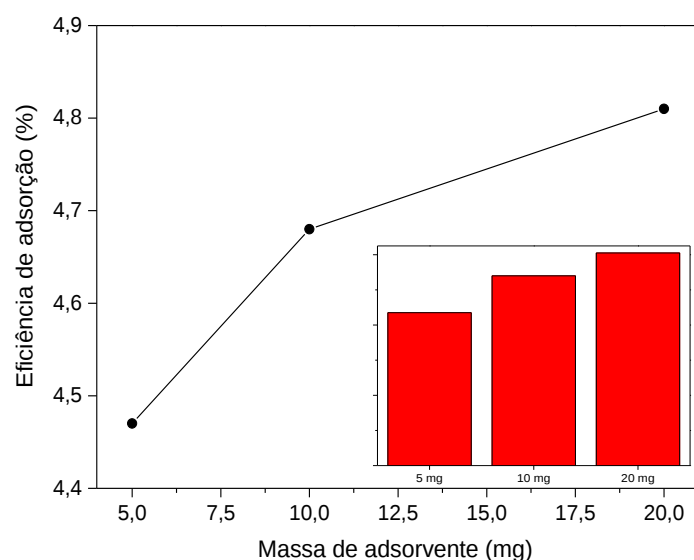


Figura 5.21 – Eficiência na adsorção de Cd^{2+} pelo UiO-66, às diferentes massas.

Observa-se um aumento gradual da adsorção para as três massas estudadas. No entanto, como este aumento é menos acentuado dos 10 aos 20 mg, optou-se por utilizar a massa de 10 mg de adsorvente nos testes de adsorção posteriores.

Resumindo, definiram-se as seguintes condições-padrão para os testes de adsorção das seis redes metalo-orgânicas:

- Tempo de contacto: 2 horas
- pH: 2
- Massa: 10 mg

5.3. Testes de adsorção e reutilização dos materiais adsorventes

As condições de tempo de contacto, pH e massa que foram determinadas no subcapítulo 5.2.1. foram aplicadas em testes de adsorção das seis redes metalo-orgânicas previamente caracterizadas e avaliadas em termos de estabilidade em meio aquoso, e os materiais com melhor desempenho foram avaliados na sua capacidade de reutilização em ciclos posteriores.

5.3.1. Adsorção de cobre(II) e cádmio(II) em meio aquoso

Os testes de adsorção de cobre(II) e cádmio(II) foram realizados com as condições previamente determinadas, com a utilização de 10 mL de soluções de nitrato de cádmio(II) e de nitrato de cobre(II) à concentração de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Na figura 5.22 e na tabela 5.2 está representada a eficiência de adsorção de cobre(II) e cádmio(II) das seis redes metalo-orgânicas preparadas nas condições supra referidas.

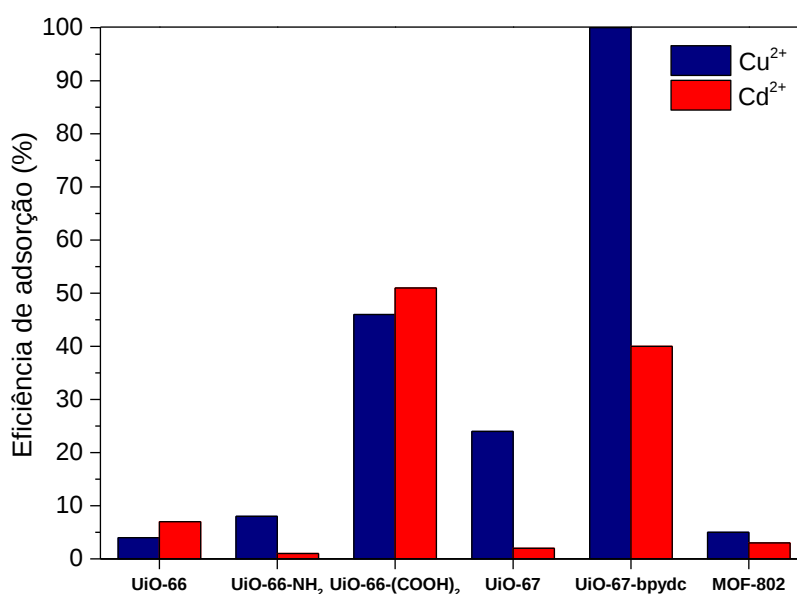


Figura 5.22 – Eficiência na adsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} dos seis MOFs preparados.

Tabela 5.2– Resultados obtidos para a adsorção dos seis MOFs para o cobre(II) e para o cádmio(II).

	Concentração de cobre(II) ao fim de 2 horas	Concentração de cádmio(II) ao fim de 2 horas
UiO-66	$0,96 \pm 0,06 \text{ ppm}$	$0,95 \pm 0,06 \text{ ppm}$
UiO-66-NH ₂	$0,92 \pm 0,07 \text{ ppm}$	$0,99 \pm 0,06 \text{ ppm}$
UiO-66-(COOH) ₂	$0,54 \pm 0,06 \text{ ppm}$	$0,48 \pm 0,06 \text{ ppm}$
UiO-67	$0,76 \pm 0,07 \text{ ppm}$	$0,98 \pm 0,06 \text{ ppm}$
UiO-67-bpydc	$< 0,06 \text{ ppm}^*$	$0,60 \pm 0,06 \text{ ppm}$
MOF-802	$0,95 \pm 0,07 \text{ ppm}$	$0,97 \pm 0,06 \text{ ppm}$

* como a concentração de Cu^{2+} ao fim de duas horas é inferior ao limite de deteção do método de análise, para efeitos de clareza, considerar-se-á que a adsorção foi completa ($C = 0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Pelos resultados obtidos, verifica-se que o UiO-66-(COOH)₂ e o UiO-67-bpydc são os mais eficazes do grupo de materiais preparados na adsorção de cobre(II) e cádmio(II). Este comportamento poderá dever-se a vários fatores, mas o mais relevante será a inserção de grupos funcionais aniônicos (ao pH estudado) ou heteroátomos com densidade de carga negativa, capazes de interagir por interações eletrostáticas ou pela coordenação entre o MOF (mais concretamente, o ligando) com o íon metálico. Este facto é evidenciado pela diferença acentuada entre a adsorção de íons entre estes dois materiais e o UiO-66, que não possui qualquer grupo funcional ou heteroátomo presente na sua estrutura. No entanto, o tamanho de poro do adsorvente também é um fator a ter em consideração, como evidenciado na diferença de adsorção dos íons entre o UiO-67-bpydc e MOF-802 (visto que este material também tem heteroátomos de azoto na sua estrutura). A capacidade de adsorção do UiO-66-NH₂ também é reduzida, devendo-se à fraca afinidade dos íons com o grupo amina. A diferença substancial na capacidade de adsorção de cádmio(II) e cobre(II), quer para o UiO-67 ou para o UiO-67-bpydc indica que estes dois adsorventes terão maior afinidade para a adsorção de cobre(II) do que para cádmio(II).

5.3.2. Reutilização dos materiais adsorventes

A reutilização dos adsorventes em ciclos posteriores depende de dois fatores: a resistência do material a fatores externos e a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. A elevada resistência do material permite a sua recuperação e reutilização, enquanto que a elevada afinidade adsorvente-adsorvato dificulta a sua reutilização, devido à ocupação dos locais ativos do adsorvente.

Das seis redes metalo-orgânicas avaliadas na adsorção do cobre(II) e cádmio(II), foram escolhidas duas, nomeadamente o UiO-66-(COOH)₂ e o UiO-67-bpydc, devido à elevada capacidade de adsorção que apresentam. Para a lavagem dos adsorventes entre os ciclos de adsorção, foi utilizada uma solução de HCl 0,01 mol·L⁻¹, em agitação durante duas horas.

Na figura 5.23 está representada a eficiência na adsorção de cobre(II) em três ciclos, utilizando o UiO-66-(COOH)₂ e o UiO-67-bpydc como materiais adsorventes.

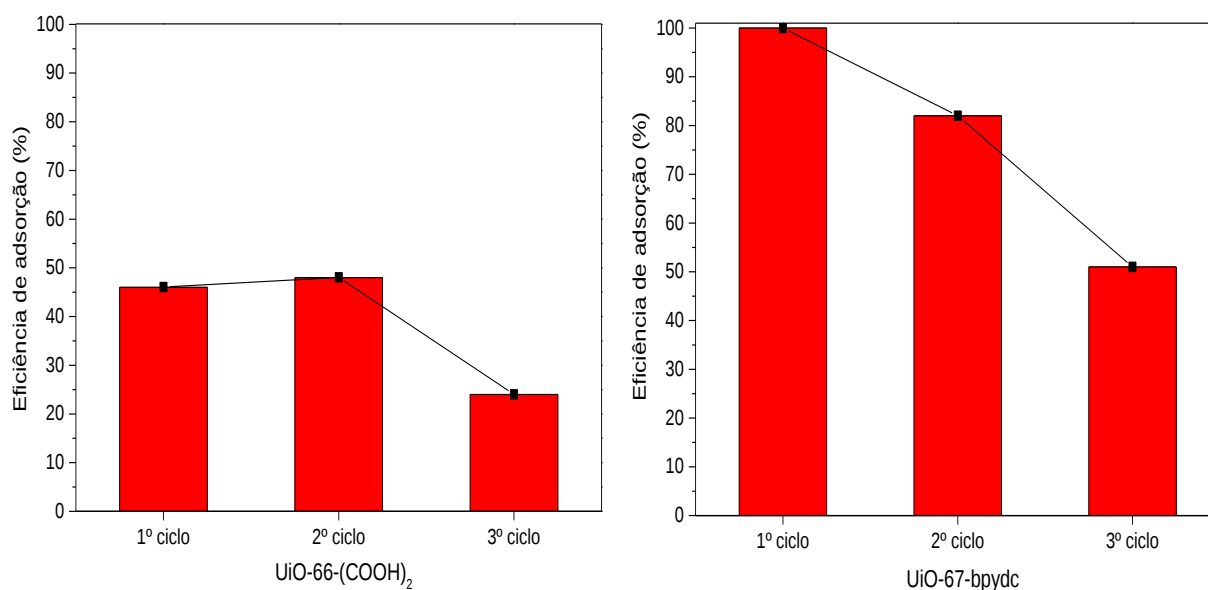


Figura 5.23 – Eficiência na adsorção de Cu^{2+} em três ciclos consecutivos, para o UiO-66-(COOH)₂ (à esquerda) e para o UiO-67-bpydc (à direita).

Pelos resultados obtidos, pode-se observar uma diminuição na eficiência de adsorção, que poderá dever-se à ocupação de locais de adsorção com os iões adsorvidos em ciclos anteriores, ou à alteração estrutural do adsorvente provocada durante o processo da adsorção ou da lavagem, mantendo em consideração que o UiO-67-bpydc perde alguma cristalinidade em contacto com o meio aquoso. Contudo, considera-se que os materiais em estudo são recicláveis para o cobre(II), visto que a perda da capacidade de adsorção não é total para os três ciclos, sendo possível encontrar um melhor processo de reciclagem em estudos posteriores.

Na figura 5.24 está representada a eficiência na adsorção de cádmio(II) em três ciclos, para os mesmos materiais adsorventes (UiO-66-(COOH)₂ e o UiO-67-bpydc).

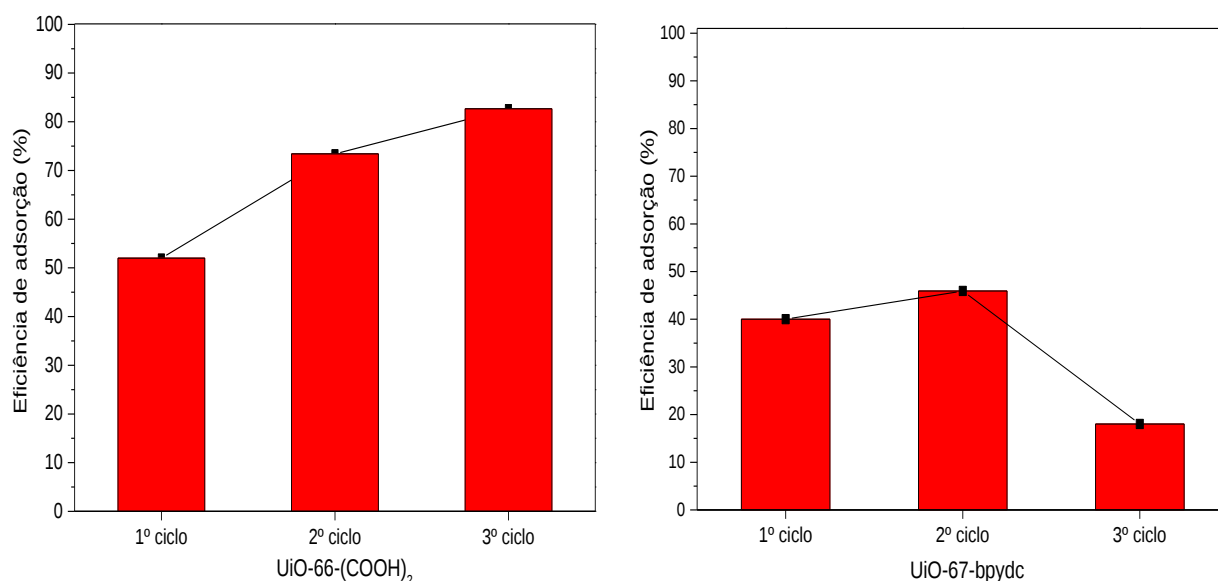


Figura 5.24 – Eficiência na adsorção de Cd^{2+} em três ciclos consecutivos, para o UiO-66-(COOH)_2 (à esquerda) e para o UiO-67-bpydc (à direita).

O comportamento observado para o UiO-67-bpydc encontra-se dentro do expectável, com a diminuição sucessiva da capacidade de adsorção de cádmio(II) com a reutilização do adsorvente, tal como observado para o cobre(II). No entanto, para o UiO-66-(COOH)_2 observa-se um aumento considerável da capacidade de adsorção com a reutilização deste, comportamento não expectável para esta classe de adsorvente. De modo a tentar explicar tal comportamento, foi repetida a adsorção do UiO-66-(COOH)_2 e foi realizado um segundo ciclo, mas a lavagem foi realizada com uma solução de EDTA $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em vez da solução de HCl $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ que foi utilizada nos testes de reciclagem anteriores. A escolha de EDTA para a solução de lavagem deve-se às suas conhecidas propriedades de complexação de íões metálicos, especialmente íões como o cádmio(II) ou o chumbo(II).^[125]

Na figura 5.25 está representada a eficiência da adsorção de cádmio(II) por parte do UiO-66-(COOH)_2 em dois ciclos.

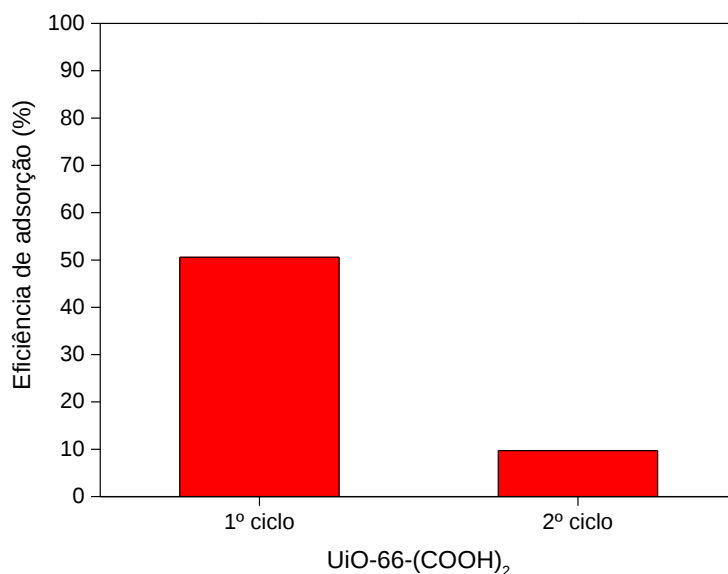


Figura 5.25 – Eficiência na adsorção de Cd^{2+} em dois ciclos consecutivos, para o UiO-66-(COOH)_2 , utilizando a solução de EDTA para a lavagem entre ciclos.

De modo a garantir que o processo de lavagem com EDTA removeu efetivamente o cádmio(II) dos locais ativos de adsorção, foi medida a concentração de cádmio(II) do sobrenadante de EDTA após o processo de lavagem. Esta medição demonstrou que a concentração de cádmio(II) na solução de EDTA após a lavagem era $0,59 \pm 0,05$ ppm, o que demonstra que a remoção de cádmio(II) do adsorvente foi eficiente.

Verifica-se então uma diminuição na capacidade da adsorção do UiO-66-(COOH)_2 após lavagem com EDTA, tal como esperado. Desta forma, o aumento de eficiência observado anteriormente deverá estar relacionado com a utilização de HCl, apesar de o mecanismo responsável não ser conhecido. No entanto, coloca-se a hipótese que a lavagem com HCl poderá ativar os grupos funcionais do MOF e torná-los mais disponíveis para a adsorção de cádmio(II).

6. Deteção de iões de metais pesados em solução

A utilização de materiais com propriedades luminescentes como sensores óticos depende da sua interação com o analito, conduzindo a uma diminuição ou um aumento na intensidade de fluorescência. Se existir uma correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de analito (tipicamente, pela diminuição da intensidade com o aumento da concentração), é possível a quantificação da concentração de analito de uma amostra desconhecida pela aplicação da equação de Stern-Volmer (equação 6.1):

$$\frac{F_0}{F} - 1 = K_{SV}[Q] \quad (\text{equação 6.1})$$

Neste caso, os iões de metais pesados são os analitos, no qual se espera uma alteração das propriedades de luminescência na presença de mercúrio(II), cádmio(II) ou cobre(II) em solução aquosa. Para o efeito, escolheu-se o material compósito com o tempo de vida mais longo, o $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$, para a deteção dos iões. À partida, é esperado um efeito de extinção acentuado em solução aquosa, pelo que, em primeiro lugar, realizaram-se testes de deteção de mercúrio(II) em solução etanólica. Pretende-se assim, investigar se são detetáveis alterações na intensidade de fluorescência devido à presença de ião metálico na ausência do efeito de extinção em meio aquoso. Todas as medições de fluorescência foram realizadas ao comprimento de onda de excitação a 285 nm, e com o registo da emissão na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, transição que é usualmente acompanhada em estudos de deteção utilizando Eu^{3+} . [93, 126,127]

6.1. Deteção de mercúrio(II) em solução etanólica

Como já foi referido, a extinção de fluorescência é menos acentuada em etanol do que em água, dado que, é possível que a interferência derivada da extinção de fluorescência por parte das moléculas de água poderá impedir a deteção de qualquer ião metálico. Para tal, efetuou-se um “teste preliminar”, de modo a procurar entender o mecanismo de deteção de um ião de metal pesado, neste caso o mercúrio(II).

Na figura 6.1 está representada a variação da intensidade de fluorescência com o aumento da concentração de mercúrio(II), em solução etanólica.

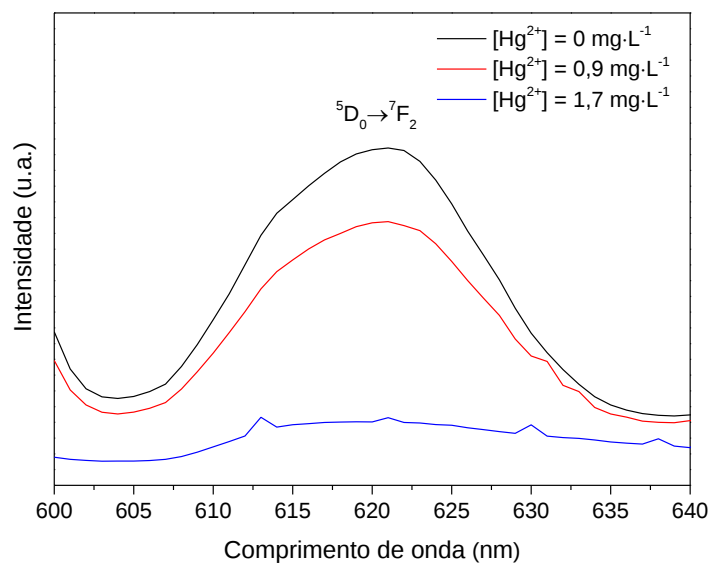


Figura 6.1 – Espectros de emissão de fluorescência do $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ em etanol, na ausência e na presença de diferentes concentrações de mercúrio(II).

Com os espectros obtidos, verifica-se uma clara diminuição da emissão de fluorescência por parte da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do lantanídeo, o que indica que o ião mercúrio(II) induz à extinção de fluorescência nesta transição. Por si só, este fator indica que o composto deteta a presença de mercúrio(II) em solução, contudo, pelos espectros de emissão, não é clarificada a presença de uma correlação entre a concentração de analito e a intensidade de fluorescência.

Na figura 6.2 procura-se esclarecer a existência de uma correlação linear entre concentração e intensidade de fluorescência medida aos 621 nm (representado por $F_0/F - 1$).

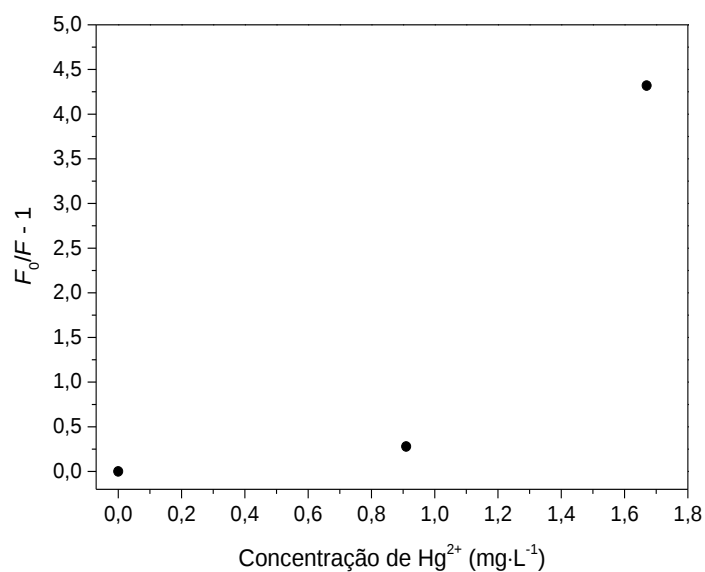


Figura 6.2 – Correlação entre $F_0/F - 1$ e a concentração de mercúrio(II) em solução etanólica.

Verifica-se a inexistência de qualquer correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de mercúrio(II) em etanol, para as concentrações medidas. Contudo, é possível que esta exista, pelo menos a concentrações mais baixas do que aquelas medidas nestes ensaios.

6.2. Detecção de mercúrio(II), cobre(II) e cádmio(II) em solução aquosa

Como já foi referido, a extinção de fluorescência é mais acentuada em solução aquosa, visto que a água contribui de forma significativa para essa extinção devido à dissipação de energia por vibração. Isto pode interferir com a capacidade de deteção de iões metálicos por parte do compósito, visto que esta, tal como foi observado para o mercúrio(II) em etanol, funciona com base no mecanismo de extinção de fluorescência.

Na figura 6.3 estão representados os espectros de fluorescência do compósito em solução aquosa, na ausência e na presença de mercúrio(II) a diferentes concentrações.

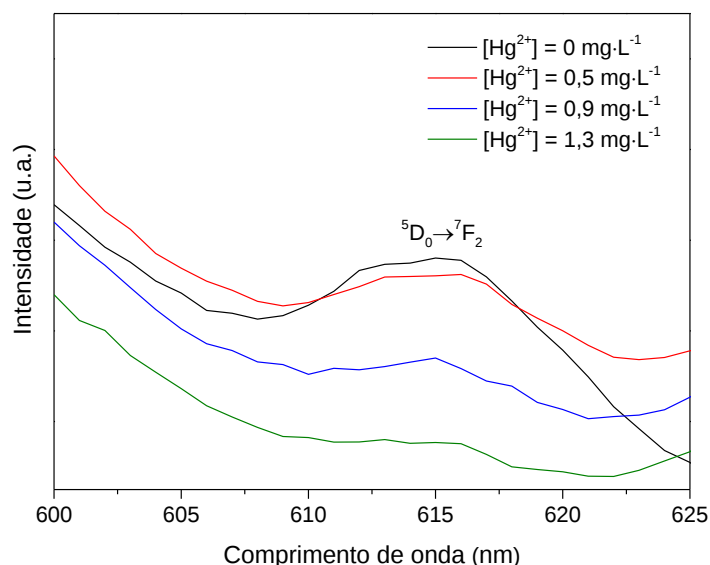


Figura 6.3 – Espectros de emissão de fluorescência do $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ em água, na ausência e na presença de diferentes concentrações de mercúrio(II).

Verifica-se assim que se observa o mesmo comportamento de extinção de fluorescência do mercúrio(II) em água, tal como observado em etanol. No entanto, a própria extinção de fluorescência por parte das moléculas de água é extensa, o que poderá levar à extinção completa da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e à perda de sensibilidade à variação da concentração de mercúrio, concretamente a concentrações mais elevadas.

Apesar disso, observou-se a diminuição da intensidade de fluorescência do compósito com a presença de mercúrio(II), o que possibilita a deteção deste ião metálico em meio aquoso. O mesmo comportamento de extinção foi observado em outros estudos em que foi utilizado um ião trivalente de lantanídeo para a deteção de Hg^{2+} .^[128]

A figura 6.4 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência ($F_0/F - 1$) medida aos 615 nm e a concentração de mercúrio(II) em meio aquoso.

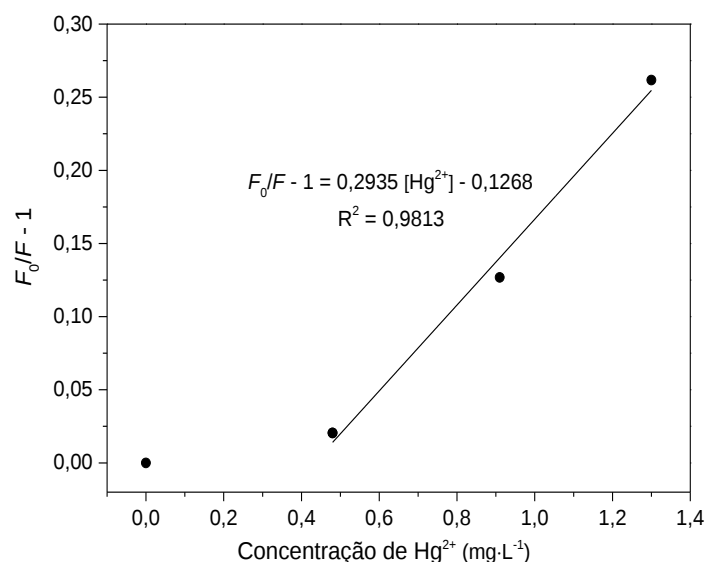


Figura 6.4 – Correlação entre $F_0/F - 1$ e a concentração de mercúrio(II) em solução aquosa.

Em meio aquoso, observa-se uma correlação linear na gama de concentrações de 0,5 a 1,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de mercúrio(II). Poderá existir outra correlação dos 0 aos 0,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, visto que este é um comportamento habitual na extinção de fluorescência. No entanto, o ajuste linear à gama de concentrações 0,5 – 1,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ não é o melhor, registando apenas um coeficiente de correlação de 0,9813, pelo que é possível que o compósito não seja o mais indicado para a quantificação de mercúrio(II) a concentrações mais elevadas. Todavia, observou-se a diminuição da intensidade de fluorescência com a presença de mercúrio(II), o que possibilita a utilização do compósito como um detetor qualitativo.

Na figura 6.5 estão representados os espectros de fluorescência obtidos para o compósito em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre(II).

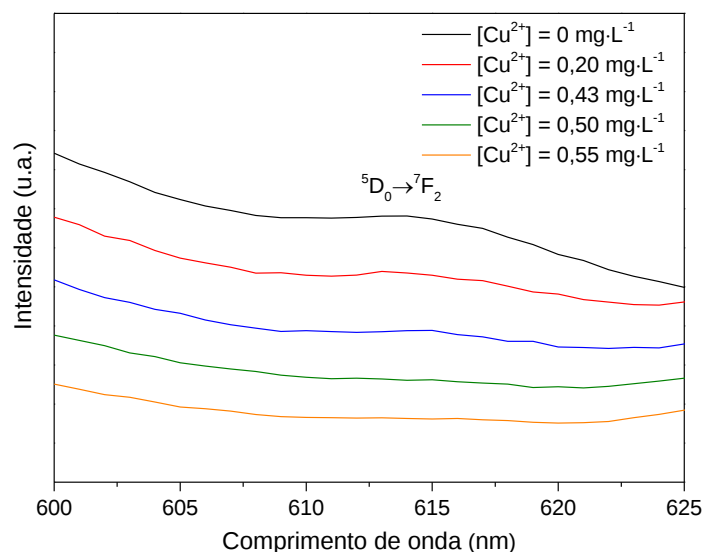


Figura 6.5 – Espectros de emissão de fluorescência do $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ em água, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre(II).

Assim, observa-se o mesmo comportamento de extinção de fluorescência, para a presença de cobre(II) em conjunto com o compósito, comportamento esse que já foi observado em outros estudos em que é utilizado um POM com base em európio(III) para a deteção de cobre(II).^[126] As concentrações adicionadas de ião foram mais baixas, relativamente às de mercúrio(II), contudo, verifica-se que a extinção é mais acentuada para o cobre(II) do que para o mercúrio(II).

Na figura 6.6 está representada a correlação entre a intensidade de fluorescência medida ao comprimento de onda de 615 nm (representada por $F_0/F - 1$), e a concentração de cobre(II).

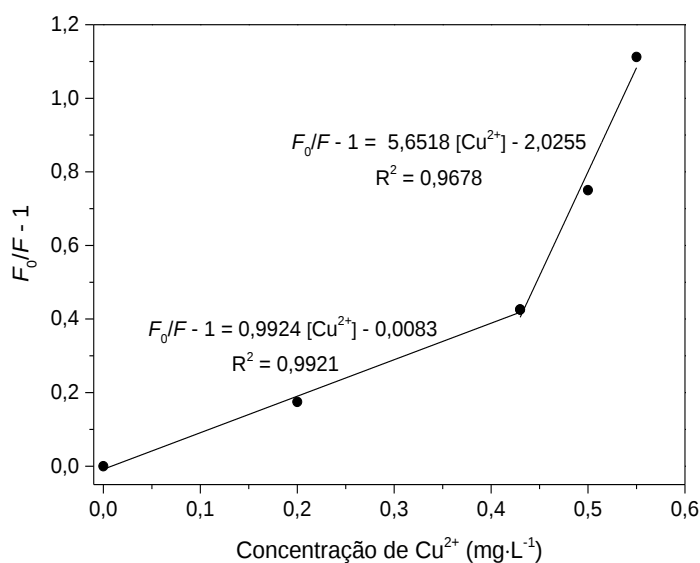


Figura 6.6 – Correlação entre $F_0/F - 1$ e a concentração de cobre(II) em solução aquosa.

Com os resultados obtidos, observam-se duas correlações lineares entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre(II). Este tipo de comportamento é típico da extinção estática e dinâmica da fluorescência,^[129] pelo que será adequada a aplicação da equação de Stern-Volmer a concentrações mais baixas, como pode ser observado pelos coeficientes de correlação, sendo mais elevado ($R^2 = 0,9924$) para concentrações de cobre(II) até aos $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e a partir dos $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ser mais reduzido ($R^2 = 0,9678$).

Na figura 6.7 estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cádmio(II).

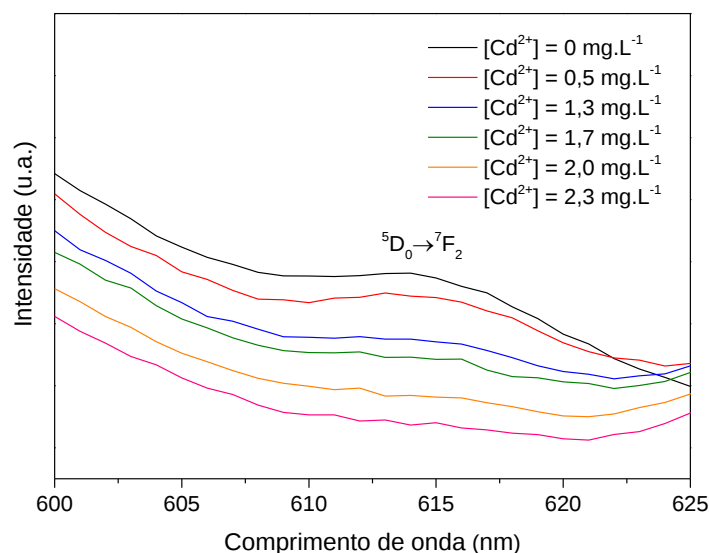


Figura 6.7 – Espetros de emissão de fluorescência do $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ em água, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cádmio(II).

Dos espetros obtidos, observa-se o mesmo comportamento de extinção de fluorescência, comprovado pela diminuição gradual da intensidade da emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ com o aumento da concentração de cádmio(II), seguindo o mesmo comportamento observado para os outros iões, ou em outros estudos semelhantes.^[130] À partida, também se verifica que a extinção de fluorescência é menos acentuada comparativamente com o cobre(II), visto que, para o cádmio(II), se efetuaram medições de fluorescência a uma gama de concentrações mais alargada. Como tal, o comportamento de extinção de fluorescência do cádmio(II) assemelha-se ao do mercúrio(II) em solução aquosa.

Na figura 6.8 representa-se a correlação entre a concentração de cádmio(II) e a intensidade de fluorescência medida ao comprimento de onda de 615 nm.

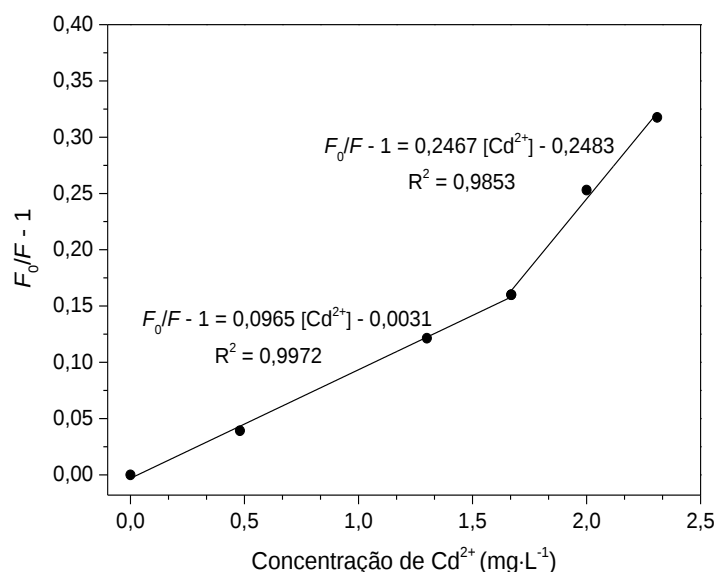


Figura 6.8 – Correlação entre $F_0/F - 1$ e a concentração de cádmio(II) em solução aquosa.

Pelos resultados obtidos, observa-se a presença de duas correlações lineares, com um perfil semelhante (com o aumento do declive da reta a partir de uma dada concentração) ao obtido para o cobre(II), característico da extinção de fluorescência dinâmica e estática, pelo que é possível a determinação da concentração de analito em função do grau de extinção de fluorescência, com uma melhor correlação a concentrações mais baixas ($R^2 = 0,9972$ para a primeiro ajuste linear, $R^2 = 0,9863$ para o segundo ajuste linear).

Na tabela 6.1 estão representados os valores das constantes de Stern-Volmer, determinadas para os iões cobre(II) e cádmio(II), obtidos pelas correlações efetuadas às concentrações mais baixas de analito, no qual a equação de Stern-Volmer é aplicável.

Tabela 6.1 – Valores da constante de Stern-Volmer obtidos por ajuste linear, e a respetiva gama de concentrações a qual se efetuou esse ajuste linear.

	K_{SV} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	Gama de concentrações aplicável ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cobre(II)	0,9924	0,00 – 0,43
Cádmio(II)	0,0965	0,0 – 1,3

Com os valores da constante de Stern-Volmer obtidos, verifica-se que a extinção é maior para o cobre(II) do que em cádmio(II), tal como observado na figura 6.10. A constante de Stern-Volmer não foi determinada para a presença de mercúrio(II), contudo, estima-se que seja um valor próximo à constante de cádmio(II). Adicionalmente, verifica-se que a concentração no qual é aplicável a equação de Stern-Volmer é menor para o cobre(II) do que para o cádmio(II), o que indica que a perda de linearidade e de correlação dos resultados é estabelecida a concentrações mais baixas, o que dificulta a quantificação de cobre(II) a concentrações mais elevadas, mas sem impossibilitar de qualquer das formas a utilização do compósito como sensor qualitativo.

Em suma, o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ permite a deteção de qualquer um dos três iões metálicos analisados, devido ao mecanismo de extinção de fluorescência observada para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A concentrações mais baixas, este material permite a quantificação da concentração de ião em solução, com perda de rigor na quantificação a partir de uma determinada concentração, observada pela redução do coeficiente de correlação no segundo ajuste linear. No entanto, este material continua a ser um bom candidato para a deteção de iões de metais pesados em solução.

Para um sensor ótico que funciona com base no mecanismo de extinção de fluorescência, a sensibilidade para um dado analito depende da variabilidade desta propriedade em função da concentração do analito. Quanto maior for a variação da intensidade de fluorescência, maior será a sensibilidade do detetor a alterações da concentração de analito. Contudo, a partir do ponto em que a extinção de fluorescência seja completa, ou seja, deixe de ocorrer emissão, é impossível determinar a sua concentração. Assim, para sensores menos sensíveis, a concentração “limite” de quantificação é mais elevada do que para sensores mais sensíveis.

As figuras 6.9 e 6.10 representam a variação da extinção de fluorescência de acordo com o ião de metal pesado, à concentração de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de analito.

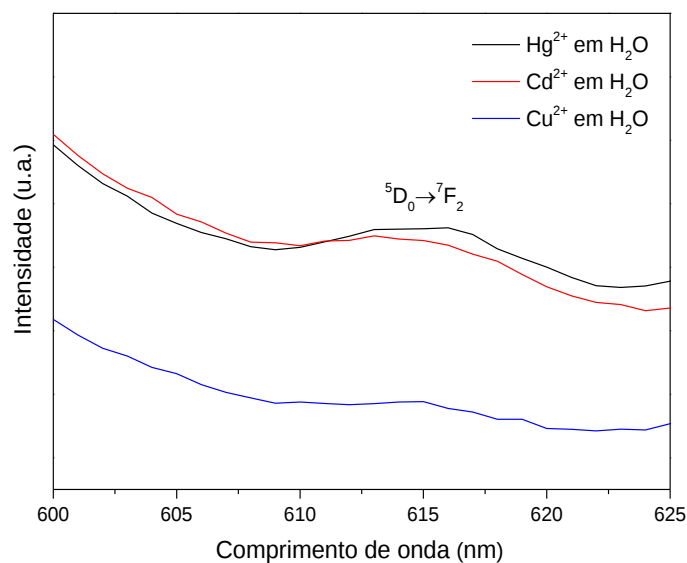


Figura 6.9 – Espectros de emissão de fluorescência de cobre(II), cádmio(II) e mercúrio(II) em meio aquoso, à concentração de $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

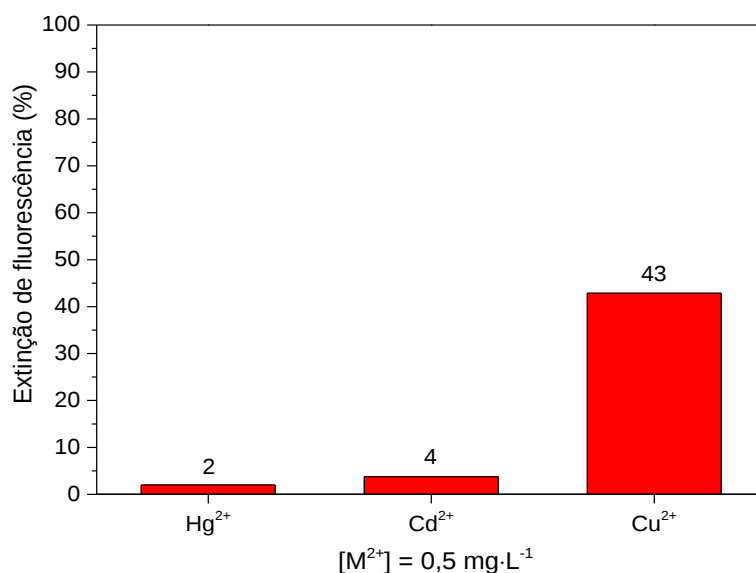


Figura 6.10 – Variação da extinção de fluorescência (em percentagem) em função do ião de metal pesado medido em meio aquoso, à concentração de $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Avaliando os resultados nas figuras 6.9 e 6.10, bem como na tabela 6.1, conclui-se que o compósito é mais sensível à presença de cobre(II), com uma diminuição mais significativa da intensidade de fluorescência para este ião do que para o mercúrio(II) ou para o cádmio(II) à mesma concentração. Conclui-se assim que, em meio aquoso, o compósito é mais sensível à deteção de cobre(II).

7. Conclusões finais

O interesse pelas redes metalo-orgânicas tem aumentado significativamente nos últimos anos, devendo-se principalmente à diversidade de aplicações que estes materiais podem ter em áreas científicas distintas. Como tal, esta dissertação teve como objetivo a síntese e caracterização de novos materiais baseados em redes metalo-orgânicas, com aplicações direcionadas para a remediação ambiental, nomeadamente na remoção e deteção de espécies nocivas para o meio ambiente e para a saúde pública, na tentativa de dar resposta a um dos diversos problemas ambientais que a ciência procura emendar. Da mesma forma, pretendeu-se compreender, a um nível mais científico, quais são os fatores que influenciam a utilização destes materiais, nas aplicações de adsorção ou de deteção.

O trabalho iniciou-se pela síntese de seis MOFs que têm como base o ião zircónio(IV) com diferentes ligandos orgânicos e estruturas. Esta escolha deveu-se à estabilidade em meio aquoso que os MOFs contendo zircónio(IV) tipicamente apresentam, uma característica que é essencial para uma utilização eficiente e sustentável destes materiais na remediação ambiental. Para além disso, foram também preparados materiais compósitos (do tipo POM@MOF) pela impregnação de polioxometalatos nas cavidades dos MOFs, resultando em materiais com as propriedades de luminescência dos POMs e a robustez dos MOFs.

Após a preparação dos materiais, realizou-se a sua caracterização, obtendo-se a confirmação estrutural de todos os materiais preparados. As redes metalo-orgânicas preparadas foram estudadas a nível da composição, estrutura, fase cristalina e porosidade, tendo sido possível concluir que todos os MOFs preparados são materiais cristalinos e altamente porosos (com a exceção do MOF-802). Da mesma forma, concluiu-se que os polioxometalatos preparados possuem a estrutura típica daquele tipo de materiais, e que possuem propriedades de luminescência típica dos lantanídeos que os constituem (Eu^{3+} ou Tb^{3+}). Relativamente aos materiais compósitos, verificou-se que as estruturas do MOF e do POM foram preservadas, como evidenciado pelas diversas técnicas de caracterização (em particular, por FTIR, XRD e SEM). Como esperado, a inserção do polioxometalato no MOF leva à diminuição do tempo de vida dos lantanídeos como consequência do aumento de fenómenos de dissipação de energia, como demonstrado pelos estudos de fotoluminescência resolvida no tempo. No entanto, os valores obtidos para os tempos de vida dos compósitos são iguais ou superiores aos valores descritos na literatura para materiais luminescentes compósitos com base em POMs do tipo $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. Para além disso, os estudos de luminescência mostram a ocorrência de fenómenos de transferência de carga para os iões lantanídeo e, no caso, dos compósitos com Eu^{3+} a presença de um único ambiente de coordenação em torno

do lantanídeo. Dos compósitos preparados, aqueles que apresentaram propriedades de luminescência mais promissoras (em particular, com tempos de vida mais elevados) foram o $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ e o $\text{TbW}_{10}@\text{UiO-66}$ entre os materiais de Eu^{3+} e Tb^{3+} , respetivamente.

Pela avaliação da estabilidade em meio aquoso dos seis MOFs, foi possível concluir que o UiO-66 e os seus derivados UiO-66-NH₂ e UiO-66-(COOH)₂ são altamente estáveis às diferentes condições de pH, sendo a causa mais provável desta estabilidade as fortes ligações zircónio(IV) – carboxilato envolvidas na estrutura destes MOFs. O UiO-67 e o seu derivado UiO-67-bpydc são os que apresentam menor estabilidade, especialmente em condições acídicas, o que sugere que o comprimento do ligando orgânico deverá ter influência na estabilidade do MOF, não só em meio aquoso, mas também em outros ambientes químicos. O MOF-802 apresenta elevada estabilidade (coerente com o referido anteriormente, visto o comprimento do ligando ser menor comparativamente ao do UiO-67), apenas com uma ligeira alteração na fase cristalina deste MOF (observada por XRD), não sendo, contudo, significativa relativamente à sua estabilidade em meio aquoso.

Numa primeira fase dos testes de adsorção, foram determinadas as melhores condições experimentais para a otimização da eficiência do processo. É de notar que esta otimização não abrangia a natureza estrutural do adsorvente (por exemplo, a presença de grupos funcionais), e que o objetivo não era encontrar os parâmetros que permitam obter a adsorção mais extensa, mas sim encontrar um equilíbrio relativamente à economização de material adsorvente/tempo de contacto. Na aplicação dos MOFs como adsorventes para a remoção de iões de metais pesados, constatou-se que a adição de átomos ou grupos eletronegativos ao MOF é um aspeto importante para o design de MOFs com elevada eficiência na adsorção de contaminantes inorgânicos. De facto, como a adsorção destes contaminantes podem concretizar-se por interações eletrostáticas ou pela coordenação do ião, os materiais UiO-66-(COOH)₂ e o UiO-67-bpydc apresentaram uma elevada eficiência de adsorção por possibilitar. Realizou-se também a reciclagem destes materiais, os quais apresentaram ainda capacidade de adsorção ao longo de três ciclos consecutivos. Relativamente ao Cu^{2+} , observou-se uma ligeira diminuição da capacidade de remoção ao longo dos ciclos como esperado. No caso da adsorção de Cd^{2+} com o UiO-66-(COOH)₂, verificou-se um aumento da adsorção com a reutilização do material adsorvente. Na tentativa de compreender este fenómeno, realizou-se a reciclagem deste material realizando a lavagem com EDTA em vez de HCl. Os resultados demonstram que o aumento da capacidade de adsorção só

ocorre com a lavagem ácida, a qual deverá ser responsável pela ativação dos grupos funcionais do MOF.

O estudo da aplicação do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ na detecção de iões iniciou-se pelo estudo da interação de mercúrio(II) em etanol, pelo que se verificou logo uma diminuição da intensidade de fluorescência, justificando assim a utilização deste material como um sensor químico. Posteriormente, efetuou-se o estudo da interação do mercúrio(II), cádmio(II) e cobre(II) em solução aquosa, observando-se imediatamente a diminuição mais acentuada da intensidade de fluorescência do $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ na presença de mercúrio(II) em água, relativamente à presença de mercúrio(II) em etanol, dada a conhecida capacidade de extinção de fluorescência por parte da água. Foi possível obter uma boa correlação linear através da equação de Stern-Volmer até determinada concentração, e outra correlação com menor linearidade a concentrações mais elevadas. Desta forma, numa futura aplicação do compósito como sensor químico quantitativo, este será mais rigoroso a concentrações mais baixas. Também foi possível verificar que o compósito exibe uma sensibilidade mais elevada para a detecção de cobre(II) do que para mercúrio(II) ou cádmio(II). No entanto, como a sensibilidade se deve à extinção de fluorescência mais acentuada relativamente aos restantes iões, a concentração para o qual se dá a extinção completa de fluorescência é mais baixa. Curiosamente, verifica-se que a extinção de fluorescência segue a ordem: mercúrio(II) < cádmio(II) < cobre(II), o que poderá indicar que a extinção aumenta de acordo com a densidade de carga do ião, pelo menos para estes iões.

Assim, pode-se concluir que o objetivo proposto para esta tese de Mestrado foi cumprido, isto é, o desenvolvimento de novos materiais com base em redes metalo-orgânicas para potenciais aplicações em remediação ambiental, mais concretamente, na detecção e/ou remoção de contaminantes inorgânicos de águas. O trabalho desenvolvido permitiu determinar alguns fatores fundamentais com influência nas propriedades estudadas, contribuindo para a melhor compreensão dos mecanismos envolvidos, e para a transposição desses conhecimentos para o futuro design de novas redes metalo-orgânicas com propriedades melhoradas para estas aplicações.

Como perspetiva futura, é possível desenvolver ainda mais este trabalho ao complementá-lo com um estudo mais aprofundado da aplicação de todas as redes metalo-orgânicas na adsorção em diferentes condições de pH, para um estudo mais pormenorizado do comportamento na adsorção de acordo com o MOF utilizado. Adicionalmente, seria interessante investigar/otimizar o processo de lavagem utilizado durante a reciclagem dos adsorventes, visto se ter observado a sua influência na

capacidade de adsorção dos materiais. Na aplicação dos compósitos para a deteção ótica de contaminantes, o passo seguinte seria o estudo dos restantes materiais compósitos que não foram ainda testados na deteção. Finalmente, após estes estudos serem concluídos, o passo seguinte seria a avaliação do desempenho destes materiais em amostras de águas reais, quer na remoção, quer na deteção de contaminantes inorgânicos.

Referências

- [1] 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* (9), 3001-3004.
- [2] Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M., Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 673-674.
- [3] Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1257-1283.
- [4] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science (New York, N.Y.)* **2013**, *341* (6149).
- [5] Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (27), 10186-10191.
- [6] Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.; Wang, Q.; Zou, L.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Fang, Y.; Li, J.; Zhou, H.-C., Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Advanced Materials* **2018**, *30* (37), 1704303.
- [7] Yang, C.; Kaipa, U.; Mather, Q. Z.; Wang, X.; Nesterov, V.; Venero, A. F.; Omary, M. A., Fluorous Metal–Organic Frameworks with Superior Adsorption and Hydrophobic Properties toward Oil Spill Cleanup and Hydrocarbon Storage. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (45), 18094-18097.
- [8] Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y.-B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M., Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (11), 4369-4381.
- [9] Mouchaham, G.; Cooper, L.; Guillou, N.; Martineau, C.; Elkaïm, E.; Burrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Allain, C.; Clavier, G.; Serre, C.; Devic, T., A Robust Infinite Zirconium Phenolate Building Unit to Enhance the Chemical Stability of Zr MOFs. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (45), 13297-13301.

- [10] Elsaidi, S. K.; Mohamed, M. H.; Banerjee, D.; Thallapally, P. K., Flexibility in Metal–Organic Frameworks: A fundamental understanding. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, 358, 125-152.
- [11] Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Fischer, R. A., Flexible metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43 (16), 6062-6096.
- [12] Férey, G.; Serre, C., Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38 (5), 1380-1399.
- [13] Mowat, J. P. S.; Seymour, V. R.; Griffin, J. M.; Thompson, S. P.; Slawin, A. M. Z.; Fairen-Jimenez, D.; Düren, T.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A., A novel structural form of MIL-53 observed for the scandium analogue and its response to temperature variation and CO₂ adsorption. *Dalton Transactions* **2012**, 41 (14), 3937-3941.
- [14] Spencer, E. C.; Kiran, M. S. R. N.; Li, W.; Ramamurty, U.; Ross, N. L.; Cheetham, A. K., Pressure-Induced Bond Rearrangement and Reversible Phase Transformation in a Metal–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53 (22), 5583-5586.
- [15] Kitagawa, S.; Uemura, K., Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds. *Chemical Society Reviews* **2005**, 34 (2), 109-119.
- [16] Millange, F.; Guillou, N.; Walton, R. I.; Grenèche, J.-M.; Margiolaki, I.; Férey, G., Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks. *Chemical Communications* **2008**, (39), 4732-4734.
- [17] Loiseau, T.; Mellot-Draznieks, C.; Muguerra, H.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F., Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new three-dimensional aluminum-organic framework MIL-69 with 2,6-naphthalenedicarboxylate (ndc), Al(OH)(ndc)·H₂O. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8 (3), 765-772.
- [18] Elsaidi, S. K.; Mohamed, M. H.; Wojtas, L.; Cairns, A. J.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M. J., Two-step crystal engineering of porous nets from [Cr₃(μ₃-O)(RCO₂)₆] and [Cu₃(μ₃-Cl)(RNH₂)₆Cl₆] molecular building blocks. *Chemical Communications* **2013**, 49 (74), 8154-8156.
- [19] Coudert, F.-X.; Mellot-Draznieks, C.; Fuchs, A. H.; Boutin, A., Prediction of Breathing and Gate-Opening Transitions Upon Binary Mixture Adsorption in Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (32), 11329-11331.

- [20] Shimomura, S.; Higuchi, M.; Matsuda, R.; Yoneda, K.; Hijikata, Y.; Kubota, Y.; Mita, Y.; Kim, J.; Takata, M.; Kitagawa, S., Selective sorption of oxygen and nitric oxide by an electron-donating flexible porous coordination polymer. *Nature Chemistry* **2010**, 2, 633.
- [21] Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Rosseinsky, M. J., Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, 178 (8), 2491-2510.
- [22] Krause, S.; Bon, V.; Senkovska, I.; Stoeck, U.; Wallacher, D.; Többsen, D. M.; Zander, S.; Pillai, R. S.; Maurin, G.; Coudert, F.-X.; Kaskel, S., A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transitions. *Nature* **2016**, 532, 348.
- [23] Fang, Z.; Bueken, B.; De Vos, D. E.; Fischer, R. A., Defect-Engineered Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54 (25), 7234-7254.
- [24] Dissegna, S.; Epp, K.; Heinz, W. R.; Kieslich, G.; Fischer, R. A., Defective Metal–Organic Frameworks. *Advanced Materials* **2018**, 30 (37), 1704501.
- [25] Shearer, G. C.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P., Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chemistry of Materials* **2016**, 28 (11), 3749-3761.
- [26] Karagiari, O.; Lalonde, M. B.; Bury, W.; Sarjeant, A. A.; Farha, O. K.; Hupp, J. T., Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134 (45), 18790-18796.
- [27] Sun, Y.; Zhou, H.-C., Recent progress in the synthesis of metal-organic frameworks. *Sci Technol Adv Mater* **2015**, 16 (5), 054202.
- [28] Klinowski, J.; Almeida Paz, F. A.; Silva, P.; Rocha, J., Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Dalton Transactions* **2011**, 40 (2), 321-330.
- [29] Li, M.; Dincă, M., Reductive Electrosynthesis of Crystalline Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (33), 12926-12929.
- [30] Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F., Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. *Chemistry of Materials* **2010**, 22 (18), 5216-5221.

- [31] Cohen, S. M., Modifying MOFs: new chemistry, new materials. *Chemical Science* **2010**, 1 (1), 32-36.
- [32] Yin, Z.; Wan, S.; Yang, J.; Kurmoo, M.; Zeng, M.-H., Recent advances in post-synthetic modification of metal–organic frameworks: New types and tandem reactions. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, 378, 500-512.
- [33] Wang, Z.; Cohen, S. M., Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38 (5), 1315-1329.
- [34] Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M., Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120 (33), 8571-8572.
- [35] Hoskins, B. F.; Robson, R., Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][Cu^I Zn^{II}(CN)_4]$ and $Cu^I[4,4',4'',4'''-tetracyanotetraphenylmethane]BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112 (4), 1546-1554.
- [36] Dincă, M.; Long, J. R., Hydrogen Storage in Microporous Metal–Organic Frameworks with Exposed Metal Sites. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (36), 6766-6779.
- [37] Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K., A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature* **2000**, 404 (6781), 982-986.
- [38] Morris, W.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Banerjee, R.; Yaghi, O. M., Crystals as Molecules: Postsynthesis Covalent Functionalization of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (38), 12626-12627.
- [39] Saleem, H.; Rafique, U.; Davies, R. P., Investigations on post-synthetically modified UiO-66-NH₂ for the adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 221, 238-244.
- [40] Chen, Y.-Z.; Zhang, R.; Jiao, L.; Jiang, H.-L., Metal–organic framework-derived porous materials for catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, 362, 1-23.

- [41] Cui, W.-G.; Zhang, G.-Y.; Hu, T.-L.; Bu, X.-H., Metal-organic framework-based heterogeneous catalysts for the conversion of C1 chemistry: CO, CO₂ and CH₄. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, 387, 79-120.
- [42] Zheng, H.-Q.; Zeng, Y.-N.; Chen, J.; Lin, R.-G.; Zhuang, W.-E.; Cao, R.; Lin, Z.-J., Zr-Based Metal–Organic Frameworks with Intrinsic Peroxidase-Like Activity for Ultradeep Oxidative Desulfurization: Mechanism of H₂O₂ Decomposition. *Inorganic Chemistry* **2019**, 58 (10), 6983-6992.
- [43] Granadeiro, C. M.; Nogueira, L. S.; Julião, D.; Mirante, F.; Ananias, D.; Balula, S. S.; Cunha-Silva, L., Influence of a porous MOF support on the catalytic performance of Eu-polyoxometalate based materials: desulfurization of a model diesel. *Catalysis Science & Technology* **2016**, 6 (5), 1515-1522.
- [44] Julião, D.; Gomes, A. C.; Pillinger, M.; Valença, R.; Ribeiro, J. C.; de Castro, B.; Gonçalves, I. S.; Cunha Silva, L.; Balula, S. S., Zinc-Substituted Polyoxotungstate@amino-MIL-101(Al) – An Efficient Catalyst for the Sustainable Desulfurization of Model and Real Diesels. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, 2016 (32), 5114-5122.
- [45] Mon, M.; Bruno, R.; Ferrando-Soria, J.; Armentano, D.; Pardo, E., Metal–organic framework technologies for water remediation: towards a sustainable ecosystem. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6 (12), 4912-4947.
- [46] Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W., Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **2012**, 112 (2), 782-835.
- [47] Baker, L. C. W.; Glick, D. C., Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation. *Chemical Reviews* **1998**, 98 (1), 3-50.
- [48] Gumerova, N. I.; Rompel, A., Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. *Nature Reviews Chemistry* **2018**, 2, 0112.
- [49] Keggin, J. F., Structure of the molecule 12-phosphotungstic. *Nature* **1933**, 131, 908-909.
- [50] Kozhevnikov, I. V., Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chemical Reviews* **1998**, 98 (1), 171-198.

- [51] Clemente-León, M.; Coronado, E.; Soriano-Portillo, A.; Mingotaud, C.; Dominguez-Vera, J. M., Langmuir–Blodgett films based on inorganic molecular complexes with magnetic or optical properties. *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, *116* (1), 193-203.
- [52] Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F., Polyoxometalates in Medicine. *Chemical Reviews* **1998**, *98* (1), 327-358.
- [53] Miras, H. N.; Yan, J.; Long, D.-L.; Cronin, L., Engineering polyoxometalates with emergent properties. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (22), 7403-7430.
- [54] Granadeiro, C. M.; de Castro, B.; Balula, S. S.; Cunha-Silva, L., Lanthanopolyoxometalates: From the structure of polyanions to the design of functional materials. *Polyhedron* **2013**, *52*, 10-24.
- [55] Peacock, R. D.; Weakley, T. J. R., Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1971**, (0), 1836-1839.
- [56] Introduction to Fluorescence. Em *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Lakowicz, J. R., Ed. Springer US: Boston, MA, 2006; pp 1-26.
- [57] Schulman, S. G., CHAPTER 1 - PHOTOPHYSICAL PROCESSES IN ISOLATED MOLECULES. Em *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy*, Schulman, S. G., Ed. Pergamon: 1977; Vol. 59, pp 1-44.
- [58] Schulman, S. G., CHAPTER 2 - PHOTOPHYSICAL PROCESSES IN MOLECULES IN SOLUTION. Em *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy*, Schulman, S. G., Ed. Pergamon: 1977; Vol. 59, pp 45-133.
- [59] Bünzli, J.-C. G., Chapter 287 - Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. Em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bünzli, J.-C. G.; Pecharsky, V. K., Eds. Elsevier: 2016; Vol. 50, pp 141-176.
- [60] Thibon, A.; Pierre, V. C., Principles of responsive lanthanide-based luminescent probes for cellular imaging. *Anal Bioanal Chem* **2009**, *394* (1), 107-120.
- [61] Zhang, K. Y.; Yu, Q.; Wei, H.; Liu, S.; Zhao, Q.; Huang, W., Long-Lived Emissive Probes for Time-Resolved Photoluminescence Bioimaging and Biosensing. *Chemical Reviews* **2018**, *118* (4), 1770-1839.

- [62] Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C., Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews* **2005**, 34 (12), 1048-1077.
- [63] Yan, B., Lanthanide-Functionalized Metal–Organic Framework Hybrid Systems To Create Multiple Luminescent Centers for Chemical Sensing. *Accounts of Chemical Research* **2017**, 50 (11), 2789-2798.
- [64] Hasegawa, Y.; Kitagawa, Y.; Nakanishi, T., Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes. *NPG Asia Materials* **2018**, 10 (4), 52-70.
- [65] Andres, J.; Chauvin, A.-S., 6-Phosphoryl Picolinic Acids as Europium and Terbium Sensitizers. *Inorganic Chemistry* **2011**, 50 (20), 10082-10090.
- [66] Shang, S.; Lin, Z.; Yin, A.; Yang, S.; Chi, Y.; Wang, Y.; Dong, J.; Liu, B.; Zhen, N.; Hill, C. L.; Hu, C., Self-Assembly of Ln(III)-Containing Tungstotellurates(VI): Correlation of Structure and Photoluminescence. *Inorganic Chemistry* **2018**, 57 (15), 8831-8840.
- [67] Fu, F.; Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* **2011**, 92 (3), 407-418.
- [68] Rizzo, L.; Malato, S.; Antakyali, D.; Beretsou, V. G.; Đolić, M. B.; Gernjak, W.; Heath, E.; Ivancev-Tumbas, I.; Karaolia, P.; Lado Ribeiro, A. R.; Mascolo, G.; McArdell, C. S.; Schaar, H.; Silva, A. M. T.; Fatta-Kassinos, D., Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of The Total Environment* **2019**, 655, 986-1008.
- [69] Howarth, A. J.; Liu, Y.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., Metal–organic frameworks for applications in remediation of oxyanion/cation-contaminated water. *CrystEngComm* **2015**, 17 (38), 7245-7253.
- [70] Wang, Y.; Ye, G.; Chen, H.; Hu, X.; Niu, Z.; Ma, S., Functionalized metal–organic framework as a new platform for efficient and selective removal of cadmium(II) from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3 (29), 15292-15298.
- [71] Gao, Q.; Xu, J.; Bu, X.-H., Recent advances about metal–organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, 378, 17-31.
- [72] Chen, Q.; Luo, Z.; Hills, C.; Xue, G.; Tyrer, M., Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Research* **2009**, 43 (10), 2605-2614.

- [73] Alvarez, M. T.; Crespo, C.; Mattiasson, B., Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. *Chemosphere* **2007**, 66 (9), 1677-1683.
- [74] Alyüz, B.; Veli, S., Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 167 (1), 482-488.
- [75] Jusoh, A.; Su Shiung, L.; Ali, N. a.; Noor, M. J. M. M., A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination* **2007**, 206 (1), 9-16.
- [76] Bhattacharyya, K. G.; Gupta, S. S., Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, 140 (2), 114-131.
- [77] Wang, H.; Zhou, A.; Peng, F.; Yu, H.; Yang, J., Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II). *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 316 (2), 277-283.
- [78] Landaburu-Aguirre, J.; Pongrácz, E.; Perämäki, P.; Keiski, R. L., Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: Use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 180 (1), 524-534.
- [79] Labanda, J.; Khaidar, M. S.; Llorens, J., Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration. *Desalination* **2009**, 249 (2), 577-581.
- [80] Mohsen-Nia, M.; Montazeri, P.; Modarress, H., Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination* **2007**, 217 (1), 276-281.
- [81] Mohammadi, T.; Razmi, A.; Sadrzadeh, M., Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electrodialysis. *Desalination* **2004**, 167, 379-385.
- [82] Al-Zoubi, H.; Ibrahim, K. A.; Abu-Sbeih, K. A., Removal of heavy metals from wastewater by economical polymeric collectors using dissolved air flotation process. *Journal of Water Process Engineering* **2015**, 8, 19-27.
- [83] Oztekin, Y.; Yazicigil, Z., Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition. *Desalination* **2006**, 190 (1), 79-88.

- [84] Wang, C.-C.; Li, J.-R.; Lv, X.-L.; Zhang, Y.-Q.; Guo, G., Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks. *Energy & Environmental Science* **2014**, 7 (9), 2831-2867.
- [85] McDonagh, C.; Burke, C. S.; MacCraith, B. D., Optical Chemical Sensors. *Chemical Reviews* **2008**, 108 (2), 400-422.
- [86] Huang, C.-C.; Chang, H.-T., Parameters for selective colorimetric sensing of mercury(II) in aqueous solutions using mercaptopropionic acid-modified gold nanoparticles. *Chemical Communications* **2007**, (12), 1215-1217.
- [87] Zhou, J.-M.; Shi, W.; Xu, N.; Cheng, P., Highly Selective Luminescent Sensing of Fluoride and Organic Small-Molecule Pollutants Based on Novel Lanthanide Metal–Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry* **2013**, 52 (14), 8082-8090.
- [88] Anzenbacher, P.; Tyson, D. S.; Jursíková, K.; Castellano, F. N., Luminescence Lifetime-Based Sensor for Cyanide and Related Anions. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 (22), 6232-6233.
- [89] Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T., Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical Reviews* **2012**, 112 (2), 1105-1125.
- [90] Lu, Z.-Z.; Zhang, R.; Li, Y.-Z.; Guo, Z.-J.; Zheng, H.-G., Solvatochromic Behavior of a Nanotubular Metal–Organic Framework for Sensing Small Molecules. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (12), 4172-4174.
- [91] Zhang, J.; Peh, S. B.; Wang, J.; Du, Y.; Xi, S.; Dong, J.; Karmakar, A.; Ying, Y.; Wang, Y.; Zhao, D., Hybrid MOF-808-Tb nanospheres for highly sensitive and selective detection of acetone vapor and Fe^{3+} in aqueous solution. *Chemical Communications* **2019**, 55 (32), 4727-4730.
- [92] Wang, R.; Dong, X.-Y.; Xu, H.; Pei, R.-B.; Ma, M.-L.; Zang, S.-Q.; Hou, H.-W.; Mak, T. C. W., A super water-stable europium–organic framework: guests inducing low-humidity proton conduction and sensing of metal ions. *Chemical Communications* **2014**, 50 (65), 9153-9156.
- [93] Salomon, W.; Dolbecq, A.; Roch-Marchal, C.; Paille, G.; Dessapt, R.; Mialane, P.; Serier-Brault, H., A Multifunctional Dual-Luminescent Polyoxometalate@Metal-Organic Framework $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-67}$ Composite as Chemical Probe and Temperature Sensor. *Frontiers in Chemistry* **2018**, 6 (425).

- [94] Lu, S.-Q.; Liu, Y.-Y.; Duan, Z.-M.; Wang, Z.-X.; Li, M.-X.; He, X., Improving Water-Stability and Porosity of Lanthanide Metal–Organic Frameworks by Stepwise Synthesis for Sensing and Removal of Heavy Metal Ions. *Crystal Growth & Design* **2018**, *18* (8), 4602-4610.
- [95] Pan, Y.; Su, H.-Q.; Zhou, E.-L.; Yin, H.-Z.; Shao, K.-Z.; Su, Z.-M., A stable mixed lanthanide metal–organic framework for highly sensitive thermometry. *Dalton Transactions* **2019**, *48* (11), 3723-3729.
- [96] Valenzano, L.; Civalieri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C., Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (7), 1700-1718.
- [97] Chavan, S. M.; Shearer, G. C.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Bonino, F.; Ethiraj, J.; Lillerud, K. P.; Bordiga, S., Synthesis and Characterization of Amine-Functionalized Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks of UiO-66 Topology. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53* (18), 9509-9515.
- [98] Ragon, F.; Campo, B.; Yang, Q.; Martineau, C.; Wiersum, A. D.; Lago, A.; Guillerme, V.; Hemsley, C.; Eubank, J. F.; Vishnuvarthan, M.; Taulelle, F.; Horcajada, P.; Vimont, A.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Serre, C.; Devic, T.; Clet, G., Acid-functionalized UiO-66(Zr) MOFs and their evolution after intra-framework cross-linking: structural features and sorption properties. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (7), 3294-3309.
- [99] Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P., Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (24), 6643-6651.
- [100] Zhou, Y.; Yan, B., A responsive MOF nanocomposite for decoding volatile organic compounds. *Chemical Communications* **2016**, *52* (11), 2265-2268.
- [101] Li, C.; Yan, Y.; Zhang, Q.; Zhang, Z.; Huang, L.; Zhang, J.; Xiong, Y.; Tan, S., Adsorption of Cd²⁺ and Ni²⁺ from Aqueous Single-Metal Solutions on Graphene Oxide-Chitosan-Poly(vinyl alcohol) Hydrogels. *Langmuir* **2019**, *35* (13), 4481-4490.
- [102] Larkin, P., Chapter 2 - Basic Principles. In *Infrared and Raman Spectroscopy*, Larkin, P., Ed. Elsevier: Oxford, 2011; pp 7-25.
- [103] Larkin, P., Chapter 3 - Instrumentation and Sampling Methods. Em *Infrared and Raman Spectroscopy*, Larkin, P., Ed. Elsevier: Oxford, 2011; pp 27-54.

- [104] Bunaciu, A. A.; Udriștioiu, E. g.; Aboul-Enein, H. Y., X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2015**, 45 (4), 289-299.
- [105] Goldstein, J.; Newbury, D.; Michael, J.; Ritchie, N.; Scott, J.; Joy, D., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2018.
- [106] Bottom, R., Chapter 3 - Thermogravimetric Analysis. Em *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Gabbott, P., Ed. Blackwell Publishing: 2008; pp 87-118.
- [107] Sing, K., The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 187-188, 3-9.
- [108] Olesik, J. W., Elemental analysis using ICP-OES and ICP/MS. *Analytical Chemistry* **1991**, 63 (1), 12A-21A.
- [109] Resch-Genger, U, C. DeRose, Paul, Characterization of photoluminescence measuring systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2012**, 84(8), 1815-1835.
- [110] Fernández, B.; Lobo, L.; Pereiro, R., Atomic Absorption Spectrometry | Fundamentals, Instrumentation and Capabilities. Em *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, Worsfold, P.; Poole, C.; Townshend, A.; Miró, M., Eds. Academic Press: Oxford, 2019; pp 137-143.
- [111] Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P., A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (42), 13850-13851.
- [112] Han, Y.; Liu, M.; Li, K.; Zuo, Y.; Wei, Y.; Xu, S.; Zhang, G.; Song, C.; Zhang, Z.; Guo, X., Facile synthesis of morphology and size-controlled zirconium metal–organic framework UiO-66: the role of hydrofluoric acid in crystallization. *CrystEngComm* **2015**, 17 (33), 6434-6440.
- [113] Fernández López, E.; Sánchez Escribano, V.; Panizza, M.; Carnasciali, M. M.; Busca, G., Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11 (7), 1891-1897.

- [114] Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, 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 (24), 6632-6640.
- [115] Arrozi, U. S. F.; Wijaya, H. W.; Patah, A.; Permana, Y., Efficient acetalization of benzaldehydes using UiO-66 and UiO-67: Substrates accessibility or Lewis acidity of zirconium. *Applied Catalysis A: General* **2015**, 506, 77-84.
- [116] Mortada, B.; Matar, T. A.; Sakaya, A.; Atallah, H.; Kara Ali, Z.; Karam, P.; Hmadeh, M., Postmetalated Zirconium Metal Organic Frameworks as a Highly Potent Bactericide. *Inorganic Chemistry* **2017**, 56 (8), 4739-4744.
- [117] Katz, M. J.; Brown, Z. J.; Colón, Y. J.; Siu, P. W.; Scheidt, K. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. *Chemical Communications* **2013**, 49 (82), 9449-9451.
- [118] Xuan, W.; Zhu, C.; Liu, Y.; Cui, Y., Mesoporous metal–organic framework materials. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (5), 1677-1695.
- [119] Gökpınar, S.; Diment, T.; Janiak, C., Environmentally benign dry-gel conversions of Zr-based UiO metal–organic frameworks with high yield and the possibility of solvent re-use. *Dalton Transactions* **2017**, 46 (30), 9895-9900.
- [120] Liu, S.-M.; Zhang, Z.; Li, X.-H.; Jia, H.-J.; Liu, S.-X., Synthesis and photophysical properties of crystalline $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -based polyoxometalates with lanthanide ions as counter cations. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 761, 52-57.
- [121] Granadeiro, C. M.; Ribeiro, S. O.; Kaczmarek, A. M.; Cunha-Silva, L.; Almeida, P. L.; Gago, S.; Van Deun, R.; de Castro, B.; Balula, S. S., A novel red emitting material based on polyoxometalate@periodic mesoporous organosilica. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 234, 248-256.
- [122] Ritchie, C.; Moore, E. G.; Speldrich, M.; Kögerler, P.; Boskovic, C., Terbium Polyoxometalate Organic Complexes: Correlation of Structure with Luminescence Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49 (42), 7702-7705.
- [123] Van Deun, R.; Ndagsi, D.; Liu, J.; Van Driessche, I.; Van Hecke, K.; Kaczmarek, A. M., Dopant and excitation wavelength dependent color-tunable white light-emitting $\text{Ln}^{3+}:\text{Y}_2\text{WO}_6$ materials ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$). *Dalton Transactions* **2015**, 44 (33), 15022-15030.

- [124] Leus, K.; Bogaerts, T.; De Decker, J.; Depauw, H.; Hendrickx, K.; Vrielinck, H.; Van Speybroeck, V.; Van Der Voort, P., Systematic study of the chemical and hydrothermal stability of selected “stable” Metal Organic Frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 226, 110-116.
- [125] Zhu, H.; Yuan, J.; Tan, X.; Zhang, W.; Fang, M.; Wang, X., Efficient removal of Pb^{2+} by Tb-MOFs: identifying the adsorption mechanism through experimental and theoretical investigations. *Environmental Science: Nano* **2019**, 6 (1), 261-272.
- [126] Xia, C.; Zhang, S.; Tan, Y.; Sun, D.; Sun, P.; Cheng, X.; Xin, X., Self-Assembly of Europium-Containing Polyoxometalates/Tetra-n-alkyl Ammonium with Enhanced Emission for Cu^{2+} Detection. *ACS Omega* **2018**, 3 (11), 14953-14961.
- [127] Zhao, D.; Cui, Y.; Yang, Y.; Qian, G., Sensing-functional luminescent metal-organic frameworks. *CrystEngComm* **2016**, 18 (21), 3746-3759.
- [128] Xia, T.; Song, T.; Zhang, G.; Cui, Y.; Yang, Y.; Wang, Z.; Qian, G., A Terbium Metal-Organic Framework for Highly Selective and Sensitive Luminescence Sensing of Hg^{2+} Ions in Aqueous Solution. *Chemistry – A European Journal* **2016**, 22 (51), 18429-18434.
- [129] Li, L.; Chen, Q.; Niu, Z.; Zhou, X.; Yang, T.; Huang, W., Lanthanide metal-organic frameworks assembled from a fluorene-based ligand: selective sensing of Pb^{2+} and Fe^{3+} ions. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, 4 (9), 1900-1905.
- [130] Hao, J.-N.; Yan, B., A water-stable lanthanide-functionalized MOF as a highly selective and sensitive fluorescent probe for Cd^{2+} . *Chemical Communications* **2015**, 51 (36), 7737-7740.

Anexos

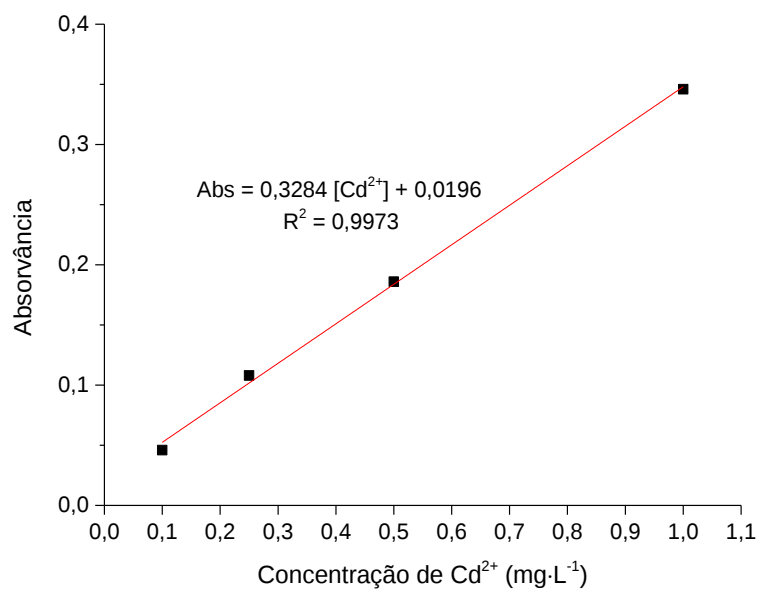


Figura A1 – Reta de calibração exemplificativa para a determinação da concentração de Cd^{2+} .

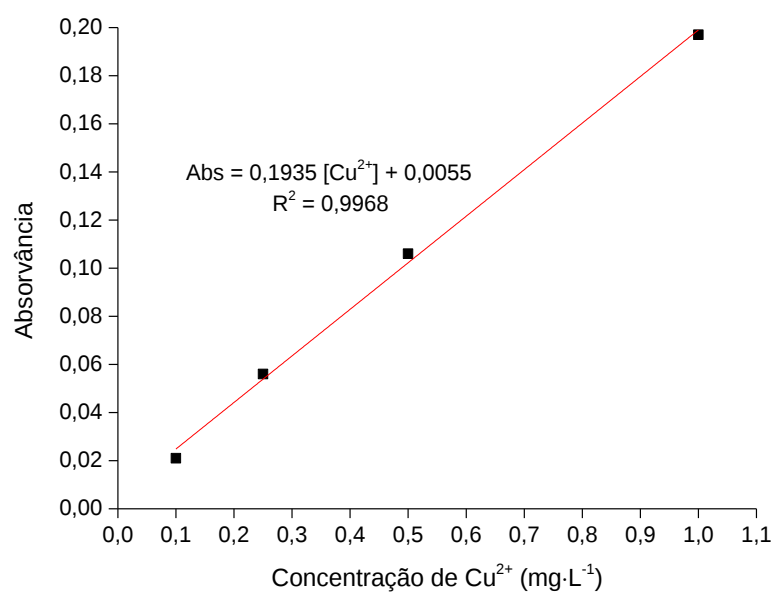


Figura A2 – Reta de calibração exemplificativa para a determinação da concentração de Cu^{2+} .