U.PORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Materiais Compósitos Luminescentes com Base em Redes Metalo-Orgânicas e Lantanídeos

Daniel Fernandes Silva

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

2021

U.PORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Materiais Compósitos Luminescentes com Base em Redes Metalo-Orgânicas e Lantanídeos

Daniel Fernandes Silva
Mestrado em Química
Departamento de Química e Bioquímica
2021

Orientador
Luís Miguel de Brito e Cunha Álvares Ribeiro, Professor Auxiliar
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Orientador
Carlos Miguel Cardeal Enes Granadeiro, Investigador
LAQV/REQUIMTE

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 me conceder a oportunidade de trabalhar neste trabalho de investigação ligado à Química Inorgânica, sendo esta a área que mais interesse me suscita.

Ao Doutor Carlos Granadeiro, meu co-orientador, pela sua orientação durante todo o percurso de trabalho. A sua disponibilidade, preocupação, apoio, dedicação, boa disposição e paciência tomaram possível a realização deste trabalho e ao meu desenvolvimento a nível profissional.

À Doutora Salete Balula, ao Doutor Luís Cunha Silva, à Doutora Diana Julião e à Doutora Fátima Mirante, por todo o apoio prestado.

Aos mestres Alexandre Viana, Miguel Chaves de Sousa, Clara Ponte, Pedro Ferreira e Rui Faria e à licenciada Daniela Flores, colegas e amigos do grupo POMOF pelo companheirismo e entrega. Em especial ao Rui Faria pelo apoio prestado não só a nível profissional como a nível pessoal, tornado possível a realização deste trabalho.

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

À minha mãe, pela dedicação, persistência, apoio prestado mesmo quando a saúde não lhe estava a ser amigável. Sem dúvida que foi e será o meu grande pilar. Obrigado pelo imenso orgulho que teve por mim.

Ao meu irmão, pelo apoio prestado, integra, força e união quando mais precisei.

Ao meu pai, independentemente de não estabelecer grande ligação sei que deposita enorme orgulho em mim.

À restante família, colegas e amigos que sempre me apoiaram e foram persistentes comigo de forma a concluir este percurso académico. Muito obrigado.

Resumo

O trabalho de investigação que levou ao desenvolvimento desta dissertação teve como principal objetivo a síntese de materiais com base em redes metalo-orgânicas para a sua aplicação na deteção de contaminantes presentes em meio aquoso, de modo a monitorizar a sua ocorrência no meio ambiente, mais concretamente para assegurar a disponibilidade de água adequada para consumo.

A nível laboratorial, foram inicialmente preparados MOFs porosos, do tipo ZIF-8 e MIL140-A através de diferentes métodos de síntese sustentáveis. Estes materiais porosos foram caraterizados por espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X de pós (PXRD), microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espetroscopia de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS) e termogravimetria (TGA). Procedeu-se também à preparação de dois polioxometalatos do tipo $[LnW_{10}O_{36}]^{9-}$ com iões európio (III) e térbio (III), tendo sido estes caraterizados através das técnicas de FTIR e TGA. Os presentes polioxometalatos foram incorporados nas redes metalo-orgânicas em estudo, tornando possível a obtenção de materiais que combinam as propriedades de luminescência dos polioxometalatos com a estabilidade térmica e química das redes metalo-orgânicas. De forma, a avaliar a integridade das redes metalo-orgânicas e verificar a incorporação dos complexos de lantanídeo nos suportes porosos, aplicaram-se as técnicas de FTIR, PXRD, SEM-EDS, espetrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e espetroscopia de fotoluminescência com o intuito de verificar a influência da matriz porosa nas propriedades de emissão dos iões lantanídeos.

As redes metalo-orgânicas contendo iões de lantanídeo (III) como centros metálicos tem suscitado enorme interesse nesta área evitando potenciais riscos de lixiviação. Desta forma, prepararam-se materiais do tipo LnBTC com Ln = Eu^{3+} e Tb^{3+} por síntese solvotérmica, tendo posteriormente sido caraterizados através de FTIR, PXRD, SEM-EDS, TGA e estudos de fotoluminescência.

Após a preparação e caraterização dos materiais, estes foram aplicados como sensores óticos na deteção de iões de metais pesados (cobre (II), ferro (III), crómio (III), cádmio (II) e chumbo (II)) em solução aquosa.

No âmbito do estudo da deteção, confirmou-se o potencial dos materiais com base em complexos de európio (III) e estrutura do ZIF-8 na deteção de cobre (II) em solução aquosa, devido à enorme sensibilidade e eficiência exibida na dinâmica de transporte do analito no interior das cavidades do MOF. Os materiais compósitos com maior

destaque na sensibilidade da deteção de cobre (II) devido ao mecanismo de extinção de fluorescência, foram sujeitos a ensaios na deteção dos restantes iões de metais pesados em solução aquosa. Também para os diferentes iões se verificou que a estrutura do ZIF-8 revela ter um maior destaque quanto à sensibilidade na deteção destas espécies em meio aquoso. Para a deteção dos restantes iões de metais pesados, verificaram-se caraterísticas promissoras para a deteção seletiva de iões como o chumbo (II), ferro (III) e cádmio (II), de onde provém um maior valor de extinção de fluorescência.

Palavras-chave: redes metalo-orgânicas, polioxometalatos, materiais compósitos, deteção ótica, contaminantes inorgânicos.

Abstract

The research work that led to the development of this dissertation had as its main objective the synthesis of materials based on metal-organic frameworks for their application in the detection of contaminants present in aqueous media in order to monitor their occurrence in the environment, more specifically to ensure the availability of water suitable for consumption.

At the laboratory level, porous MOFs of the ZIF-8 and MIL140-A type were initially prepared through different sustainable synthesis methods. These porous materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), powder X-ray diffraction (PXRD), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) and thermogravimetry (TGA).

The work also involved the preparation of two polyoxometalates of the $[LnW_{10}O_{36}]^{9-}$ type with europium (III) and terbium (III) ions, which were characterized using FTIR and TGA techniques. The present polyoxometalates were incorporated into the metal-organic frameworks under study, making it possible to obtain materials that combine the luminescence properties of polyoxometalates with the thermal and chemical stability of the metal-organic frameworks. In order to evaluate the integrity of the metal-organic frameworks and to verify the incorporation of the lanthanide complexes in the porous supports, FTIR, PXRD, SEM-EDS, inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and photoluminescence spectroscopy were applied in order to verify the influence of the porous matrix on the emission properties of the lanthanide ions.

The metal-organic frameworks containing lanthanide (III) ions as metal centers have raised enormous interest in this area as it avoids potential leaching risks. Thus, LnBTC materials with Ln = Eu^{3+} and Tb^{3+} were prepared by solvothermal synthesis and subsequently characterized by FTIR, PXRD, SEM-EDS, TGA and photoluminescence spectroscopy.

After preparation and characterization of the materials, they were applied as optical sensors in the detection of heavy metal ions (copper (II), iron (III), chromium (III), cadmium (II) and lead (II)) in aqueous solution.

In the detection study, the potential of materials based on europium (III) complexes and ZIF-8 structure in the detection of copper (II) in aqueous solution was further confirmed, due to the enormous sensitivity and efficiency displayed in the analyte transport dynamics inside the MOF cavities. The composite materials with the highest sensitivity

in the detection of copper (II) due to the fluorescence extinction mechanism, were subjected to tests for the detection of other heavy metal ions in aqueous solution. Also, for the different ions, the ZIF-8 structure was found to have a higher sensitivity in detecting them. For the detection of the remaining heavy metal ions, promising features were found for the selective detection of ions such as lead (II), iron (III) and cadmium (II), from which the highest fluorescence extinction value was obtained.

Keywords: metal-organic frameworks, polyoxometalates, composite materials, optical detection, inorganic contaminants.

Índice Geral

Agradecimentos I

Resumo III

Abstract V

Lista de símbolos e abreviaturas XXI

1. Introdução geral 2

1.1. Remediação ambiental: importância da deteção de contaminantes em solução 3

1.2. Sensores químicos 4

1.2.1. Fotoluminescência 4

1.2.2. Lantanídeos – Espécies fluorescentes 8

1.2.3. Fotosensitização de lantanídeos – Efeito Antena 10

1.3. Polímeros de coordenação 11

1.3.1. Redes metalo-orgânicas 12

1.3.2. Propriedades das redes metalo-orgânicas 13

1.3.3. Aplicação de MOFs com propriedades de luminescência como sensores 16

2. Descrição Experimental 18

2.1. Síntese das redes metalo-orgânicas 19

2.1.1. Síntese do ZIF-8 à temperatura ambiente 20

2.1.2. Síntese do ZIF-8 assistida por micro-ondas 20

2.1.3. Síntese solvotérmica do MIL-140A 21

2.1.4. Síntese do MIL-140A assistida por micro-ondas 21

2.1.5. Síntese de MOFs do tipo LnBTC 22

2.2. Síntese de polioxometalatos do tipo $[LnW_{10}O_{36}]^{9-}$ 22

2.3. Preparação de materiais compósitos LnW_{10}@MOFs 23

2.3.1. Síntese dos compósitos do tipo LnW_{10}@MOFs pelo método de impregnação 24

2.3.2. Síntese dos compósitos do tipo LnW_{10}@MOFs pelo método *in situ* 25

2.4. Testes de deteção de iões de metais pesados 25

2.5. Técnicas e Instrumentação 26

2.5.1. Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier 26
2.5.2. Difração de raios-X de pós 27
2.5.3. Microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espetroscopia dispersiva de raios-X 28
2.5.4. Termogravimetria 29
2.5.5. Espetroscopia de fotoluminescência 30
2.5.6. Espetrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente 31
2.6. Reagentes utilizados 32
3.Caracterização dos materiais preparados 34
3.1. Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier 35
3.2. Difração de raios-X de pós 38
3.3. Microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espetroscopia dispersiva de raios-X 40
3.4. Termogravimetria 43
4. Caraterização de materiais luminescentes 48
4.1.Caracterização dos polioxometalatos do tipo $[LnW_{10}O_{36}]^{9-}$ 49
4.1.1. Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier 49
4.1.2. Termogravimetria 50
4.2.Caraterização de materiais compósitos do tipo POM@MOF 50
4.2.1. Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier 51
4.2.2. Difração de raios-X de pós 58
4.2.3. Microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espetroscopia dispersiva de raios-X 61
4.2.3. Espetrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente 68
4.2.4. Estudos de fotoluminescência 69
4.3. Caraterização de MOFs do tipo LnBTC 75
4.3.1. Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier 75
4.3.2. Difração de raios-X de pós 77
4.3.3. Microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espetroscopia dispersiva de raios-X 77

4.3.4. Termogravimetria 79
4.3.5. Estudos de fotoluminescência 80
5. Deteção de iões de metais pesados em solução 82
5.1. Deteção de cobre (II) em solução aquosa para os compósitos Eu@MOF 83
5.2. Deteção de cobre (II) em solução aquosa para os compósitos Tb@MOF 91
5.3. Deteção de cobre (II) em solução aquosa para os materiais LnBTC 96
5.4. Deteção de cádmio (II), crómio (III), ferro (III) e chumbo (II) em solução aquosa 102
6. Conclusões finais 124
Referências Bibliográficas 128

Índice de Figuras

Figura 1 - Ilustração de um exemplo de diagrama de Jablonski. Adaptado da referência 25. 5
Figura 2 - Ilustração de um exemplo de diagrama simplificado de Jablonski. 7
Figura 3 **–** Ilustração da tabela periódica dos elementos, com destaque para os lantanídeos. 9
Figura 4 - Representação da formação de defeitos na estrutura de MOFs.[61] 15
Figura 5 - Esquema reacional da preparação do ZIF-8. 20
Figura 6 - Esquema reacional da preparação do MIL-140A$_{mw}$. 21
Figura 7 - Esquema reacional da preparação dos materiais LnBTC através de síntese solvotérmica. 22
Figura 8 - Esquema reacional da preparação dos compósitos do tipo LnW$_{10}$@MOFs pelos métodos de impregnação e *in situ*. 23
Figura 9 - Ilustração de um diagrama esquemático geral de um espetrofotómetro.[14]. 30
Figura 10 - Espetros vibracionais obtidos por FTIR para o ZIF-8$_{ta}$ (a preto) e ZIF-8$_{mw}$ (a vermelho), no intervalo de 2000 a 350 cm^{-1}. 35
Figura 11 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o MIL-140A$_s$ (a preto) e MIL-140A$_{mw}$ (a vermelho), no intervalo de 2000 a 350 cm^{-1}. 37
Figura 12 - Difratogramas de raios-X de pós para as amostras ZIF-8$_{ta}$ (a preto), ZIF-8$_{mw}$ (a vermelho) e ZIF-8$_{simulado}$ (a azul), e respetiva correspondência entre os picos de difração registados e os índices de Miller, no intervalo entre 5 e 50°. 38
Figura 13 - Difratogramas de raios-X de pós para as amostras MIL-140A$_s$ (a preto), Mil-140A$_{mw}$ (a vermelho) e MIL-140A$_{simulado}$ (a azul), e respetiva correspondência entre os picos de difração registados e os índices de Miller, no intervalo entre 5 e 50°. 39
Figura 14 - Micrografias captadas por SEM para o ZIF-8$_{ta}$ obtidas com ampliações de (A), 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS. 40
Figura 15 - Micrografias captadas por SEM para o ZIF-8$_{MW}$ obtidas com ampliações de (A), 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS. 41
Figura 16 - Micrografias captadas por SEM para o MIL-140A$_s$ obtidas com ampliações de (A), 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS. 41
Figura 17 - Micrografias captadas por SEM para o MIL-140A$_{mw}$ obtidas com ampliações de (A), 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS. 42
Figura 18 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) para a amostra ZIF-8$_{ta}$, no intervalo de temperatura entre 20 e 900°C. 43

Figura 19 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) para a amostra ZIF-8_{mw}, no intervalo de temperatura entre 20 e 1000°C. 44
Figura 20 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) para a amostra MIL-$140A_s$, no intervalo de temperatura entre 20 e 800°C. 45
Figura 21 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) para a amostra MIL-$140A_{mw}$, no intervalo de temperatura entre 33 e 800°C. 46
Figura 22 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o EuW_{10} (a preto) e TbW_{10} (a vermelho), no intervalo de 2000 a 350 cm^{-1}. 49
Figura 23 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) obtidos para os polioxometalatos EuW_{10} (à esquerda) e TbW_{10} (à direita). 50
Figura 24 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o EuW_{10} (a preto), Eu@$Z_{ta,i}$ (a vermelho), Eu@$Z_{ta,d}$ (a azul) e ZIF-8_{ta} (a rosa), no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1}. 51
Figura 25 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o EuW_{10} (a preto), Eu@$Z_{mw,i}$ (a vermelho), Eu@$Z_{mw,d}$ (a azul) e ZIF-8_{mw} (a rosa), no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1}. 52
Figura 26 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o TbW_{10} (a preto), Tb@$Z_{ta,i}$ (a vermelho), Tb@$Z_{ta,d}$ (a azul) e ZIF-8_{ta} (a rosa), no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1}. 54
Figura 27 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o EuW_{10} (a preto), Eu@$M_{s,i}$ (a vermelho), Eu@$M_{s,d}$ (azul) e MIL-$140A_s$ (a rosa), no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1}. 56
Figura 28 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o TbW_{10}, Tb@$M_{mw,i}$ (a vermelho), Tb@$M_{mw,d}$ (a azul) e MIL-$140A_{mw}$ (a rosa), no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1}. 57
Figura 29 - Difratogramas de raios-X de pós para as amostras ZIF-$8_{simulado}$ (a preto), Eu@$Z_{ta,i}$ (a vermelho) e Eu@$Z_{ta,d}$ (a azul), Eu@$Z_{mw,i}$ (a rosa) e Eu@$Z_{mw,d}$ (a verde), e respetiva atribuição dos índices de Miller, no intervalo entre 5 e 50°. 58
Figura 30 - Difratogramas de raios-X de pós para as amostras ZIF-8_{ta} (a preto), Tb@$Z_{ta,d}$ (a vermelho) e Tb@$Z_{ta,i}$ (a azul), e respetiva atribuição dos índices de Miller, no intervalo entre 5 e 50°. 59
Figura 31 - Difratogramas de raios-X de pós para as amostras MIL-$140A_{simulado}$ (a preto), Eu@$M_{s,i}$ (a vermelho) e Eu@$M_{s,d}$ (a azul), Tb@$M_{mw,i}$ (a rosa) e Tb@$M_{mw,d}$ (a verde), e respetiva atribuição dos índices de Miller, no intervalo entre 5 e 50°. 60
Figura 32 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$Z_{ta,i}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x. 61
Figura 33 - Micrografia captada por SEM para o Eu@$Z_{ta,i}$ obtida com ampliação de 20 000x, e respetivos espetros de EDS em diferentes zonas da amostra. 62

Figura 34 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$Z_{ta,d}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS. 62
Figura 35 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$Z_{mw,i}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS. 63
Figura 36 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$Z_{mw,d}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS. 63
Figura 37 - Micrografias captadas por SEM para o Tb@$Z_{ta,i}$ obtidas com ampliações de (A) 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS. 64
Figura 38 - Micrografias captadas por SEM para o Tb@$Z_{ta,d}$ obtidas com ampliações de (A) 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS. 65
Figura 39 - Micrografias captadas por SEM para o Tb@$Z_{ta,d}$ obtida com ampliação 10 000x, e respetivo espetro de EDS na zona Z1. 65
Figura 40 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$M_{s,i}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS. 66
Figura 41 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$M_{s,d}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS. 66
Figura 42 - Micrografias captadas por SEM para o Tb@$M_{mw,i}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS. 67
Figura 43 - Micrografias captadas por SEM para o Tb@$M_{mw,d}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS. 67
Figura 44 - Espetros de excitação (a preto) e emissão (a vermelho) obtidos para os compósitos Eu@$Z_{ta,i}$ (à esquerda) e Eu@$Z_{ta,d}$ (à direita). 69
Figura 45 - Espetros de excitação (a preto) e emissão (a vermelho) obtidos para os compósitos Eu@$Z_{mw,i}$ (à esquerda) e Eu@$Z_{mw,d}$ (à direita). 70
Figura 46 - Espetros de excitação (a preto) e emissão (a vermelho) obtidos para os compósitos Tb@$Z_{ta,i}$ (à esquerda) e Tb@$Z_{ta,d}$ (à direita). 71
Figura 47 - Espetros de excitação (a preto) e emissão (a vermelho) obtidos para os compósitos Eu@$M_{s,i}$ (à esquerda) e Eu@$M_{s,d}$ (à direita). 72
Figura 48 - Espetros de excitação (a preto) e emissão (a vermelho) obtidos para os compósitos Tb@$M_{mw,i}$ (à esquerda) e Tb@$M_{mw,d}$ (à direita). 73
Figura 49 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o Eu-MOF (a preto) e Tb-MOF (a vermelho), no intervalo de 2000 a 350 cm^{-1}. 76
Figura 50 - Difratogramas de raios-X de pós para os materiais Eu-MOF (a preto), Tb-MOF (a vermelho) e respetivo espetro simulado (a azul), no intervalo entre 5 e 50°. . 77
Figura 51 - Micrografias captadas por SEM para o Eu-MOF obtidas com ampliações de (A) 500x, (B) 2 500x (B) e (C), 5 000x, e o respetivo espetro de EDS. 78

Figura 52 - Micrografias captadas por SEM para o Tb-MOF obtidas com ampliações de (A) 500x, (B) 2 500x e (C) 5 000x, (C), e o respetivo espetro de EDS. 78
Figura 53 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) obtidos para os materiais Eu-MOF (à esquerda) e Tb-MOF (à direita). 79
Figura 54 - Espetros de excitação (a preto) e emissão a (vermelho) obtidos para os compósitos Eu-MOF (à esquerda) e Tb-MOF (à direita). 80
Figura 55 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II). 84
Figura 56 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 84
Figura 57 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II). 85
Figura 58 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 85
Figura 59 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$M_{s,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II). 86
Figura 60 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 87
Figura 61 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$M_{s,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II). 87
Figura 62 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 88
Figura 63 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{mw,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre(II). 88
Figura 64 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 89
Figura 65 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{mw,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre(II). 90
Figura 66 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 90
Figura 67 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II). 91
Figura 68 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 92
Figura 69 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II). 92

Figura 70 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 93
Figura 71 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$M_{mw,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II). 94
Figura 72 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 94
Figura 73 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$M_{mw,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II). 95
Figura 74 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 95
Figura 75 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu-MOF em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II). 96
Figura 76 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 97
Figura 77 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb-MOF em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II). 97
Figura 78 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa..... 98
Figura 79 - Variação da intensidade de fluorescência em meio aquoso, às concentrações de 0,91, 2,86 e 5,00 mmol/L de cobre (II). (1) Uma vez não registado o valor de $(I_0/I)-1$ à concentração de 2,86 mmol/L, utilizou-se um valor mais próximo dessa concentração, ou seja, registou-se o valor de $(I_0/I)-1$ à concentração de 2,00 mmol/L. (2) Registou-se o valor de $(I_0/I)-1$ mais próximo à concentração de 0,91 mmol/L, isto é, à concentração de 2,31 mmol/L (3) Registaram-se os valores de $(I_0/I)-1$ mais próximos às concentrações de 2,86 e 5,00 mmol/L, isto é, às concentrações de 3,33 e 4,44 mmol/L, respetivamente. 99
Figura 80 - Variação da intensidade de fluorescência, às concentrações de 1,67 e 4,12 mmol/L de cobre(II).(1) Registou-se o valor de$(I_0/I)-1$ à concentração de 2,31 mmol/L.(2) Registou-se o valor de$(I_0/I)-1$ à concentração de 4,74 mmol/L. 100
Figura 81 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cádmio (II). 102
Figura 82 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cd^{2+} em solução aquosa..... 103
Figura 83 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@ZTI em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de crómio (III). 103
Figura 84 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cr^{3+} em solução aquosa. 104

Figura 85 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@Zta,d em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de ferro (III). 104
Figura 86 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Fe^{3+} em solução aquosa. 105
Figura 87 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de chumbo (II). 105
Figura 88 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Pb^{2+} em solução aquosa. 106
Figura 89 - Variação da extinção de fluorescência (em percentagem) em função do ião de metal pesado medido em meio aquoso, à concentração de 1,07 mmol/L. (1) Uma vez não se ter registado uma variação de extinção de fluorescência à concentração de 1,07mmol/L, utilizou-se um valor mais próximo dessa concentração, ou seja, concentração de 0,97mmol/L. (2) Procedeu-se da mesma forma, mas com uma concentração de 0,91 mmol/L. 107
Figura 90 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@MWI em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cádmio (II). 108
Figura 91 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cd^{2+} em solução aquosa. 108
Figura 92 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{mw,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de crómio (III). 109
Figura 93 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cr^{3+} em solução aquosa. 109
Figura 94 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{mw,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de ferro (III). 110
Figura 95 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Fe^{3+} em solução aquosa. 110
Figura 96 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{mw,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de chumbo (II). 111
Figura 97 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Pb^{2+} em solução aquosa. 111
Figura 98 - Variação da extinção de fluorescência (em percentagem) em função do ião de metal pesado medido em meio aquoso, à concentração de 1,67 mmol/L. (1) Os dados para o presente ião foram obtidos para a concentração de 1,30 mmol/L. 112
Figura 99 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cádmio (II). 113
Figura 100 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Cd^{2+} em solução aquosa. 113

Figura 101 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de crómio (III). 114
Figura 102 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Cr^{3+} em solução aquosa. 115
Figura 103 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de ferro (III). 115
Figura 104 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Fe^{3+} em solução aquosa. 116
Figura 105 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de chumbo (II). 116
Figura 106 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Pb^{2+} em solução aquosa. 117
Figura 107 - Variação da extinção de fluorescência (em percentagem) em função do ião de metal pesado medido em meio aquoso, à concentração de 1,67 mmol/L. 117
Figura 108 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cádmio (II). 118
Figura 109 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ e a concentração de Cd^{2+} em solução aquosa. 118
Figura 110 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de crómio (III). 119
Figura 111 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ e a concentração de Cr^{3+} em solução aquosa. 120
Figura 112 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de ferro (III). 120
Figura 113 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ e a concentração de Fe^{3+} em solução aquosa. 121
Figura 114 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de chumbo (II). 121
Figura 115 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ e a concentração de Pb^{2+} em solução aquosa. 122
Figura 116 - Variação da extinção de fluorescência (em percentagem) em função do ião de metal pesado medido em meio aquoso, à concentração de 2,00 mmol/L. (1) Os dados para o presente ião foram obtidos para a concentração de 2,14 mmol/L. (2) Obtidos para a concentração de 2,31 mmol/L. (3) Obtidos para a concentração de 1,67 mmol/L. . 122

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Processos decorrentes num luminóforo. 6
Tabela 2 - Materiais compósitos preparados e respetivas condições e métodos utilizados..... 24
Tabela 3 - Condições experimentais usadas na preparação dos materiais compósitos pelo método de impregnação..... 24
Tabela 4 - Condições experimentais usadas na preparação dos materiais compósitos pelo método *in situ*..... 25
Tabela 5 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais ZIF-8_{ta} e ZIF-8_{mw}. 36
Tabela 6 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais MIL-$140A_s$ e MIL-$140A_{mw}$. 37
Tabela 7 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho dos POMs estudados e respetivo número de onda. 49
Tabela 8 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais compósitos Eu@$Z_{ta,i}$ e Eu@$Z_{ta,d}$, EuW_{10} e ZIF-8_{ta}..... 52
Tabela 9 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais compósitos Eu@$Z_{mw,i}$ e Eu@$Z_{mw,d}$, EuW_{10} e ZIF-8_{mw}, respetivamente. 53
Tabela 10 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais compósitos Tb@$Z_{ta,i}$ e Tb@$Z_{ta,d}$, TbW_{10} e ZIF-8_{ta}, respetivamente. 55
Tabela 11 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais compósitos Eu@$M_{s,i}$ e Eu@$M_{s,d}$, EuW_{10} e MIL-$140A_s$, respetivamente. 56
Tabela 12 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais compósitos Tb@$M_{mw,i}$ e Tb@$M_{mw,d}$, TbW_{10} e MIL-$140A_{mw}$, respetivamente. 57
Tabela 13 - Quantidade de polioxometalato por grama de compósito sintetizado..... 68
Tabela 14 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais Eu-MOF e Tb-MOF. 76
Tabela 15 - Dados referentes à gama de concentrações e respetivo coeficiente de determinação para os materiais estudados..... 101

Lista de símbolos e abreviaturas

Abreviaturas

DMF - N,N`- dimetilformamida

FTIR - Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

SEM-EDS - microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espetroscopia de energia dispersiva de raios-X

PXRD - difração de raios-X de pós

TGA - termogravimetria

ICP-OES – espetrometria de emissão ótica por plasma acoplada indutivamente

POM - polioxometalato

MOF - rede metalo-orgânica

UV - espetroscopia ultravioleta-visível

MLCT - transições de transferência de carga metal-ligando

LMCT - transições de transferência de carga ligando-metal

ILCT - transferência de carga intra-ligandos

FRET - transferência de energia por ressonância

PCP - polímeros de coordenação porosos

SBU - unidades de construção secundárias

LnMOF - redes metalo-orgânicas contendo iões de lantanídeo (III)

BTC - ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico

BDC - ácido benzeno-1,4-dicarboxílico

Símbolos

C - concentração

T - temperatura

ν - vibração de estiramento

δ - vibração de deformação angular

γ - vibração de torção angular

τ - tempo de vida de luminescência

I - intensidade de fluorescência na presença de analito

I_o - intensidade de fluorescência na ausência de analito

K_{sv} - constante de Stern-Volmer

M - concentração de analito

λ - comprimento de onda da radiação incidente

1. Introdução geral

1.1. Remediação ambiental: importância da deteção de contaminantes em solução

O aumento de população mundial verificado nas últimas décadas, particularmente em áreas urbanas, resultou num aumento significativo das pressões exercidas sobre o meio ambiente. Com a contínua expansão das cidades é esperado que a exposição dos seus habitantes a espécies poluentes e contaminantes seja também cada vez mais frequente, com os já conhecidos efeitos nocivos sobre a sua saúde.[1] A água, bem essencial para a vida, é, naturalmente, afetada pela presença de poluentes que podem ser enquadrados segundo uma divisão geral de orgânicos, inorgânicos (químicos) e microbianos (biológicos).[2,3]

Os contaminantes orgânicos, originários da atividade agrícola, industrial, ou mesmo de fontes domésticas, podem resultar em impactos a nível da biosfera mesmo em concentrações baixas.[4] Exemplos como o laranja de metilo, o azul de metileno ou a rodamina B, corantes orgânicos, são ubíquos, não-biodegradáveis e potencialmente cancerígenos.[5] Óleos[6] e produtos farmacêuticos[7] são também alguns dos poluentes orgânicos que merecem preocupação. Os contaminantes inorgânicos dissolvidos podem apresentar-se sob a forma de espécies catiónicas, aniónicas ou neutras, átomos ou moléculas[8], ou oxoaniões.[9] Destes poluentes advêm graves impactos ambientais, maioritariamente devidos à sua solubilidade e bioacumulação em espécies marinhas, resultantes da sua não-biodegradabilidade e, consequentemente, elevada persistência.[10] O exemplo omnipresente na literatura referente ao tema é o crómio(VI), frequentemente acompanhado do cobre(II), chumbo(II) e cobalto(II).[11,12] A título de exemplo, o Cr(VI) é considerado cancerígeno, devido à sua notável solubilidade, mobilidade e toxicidade ambiental, com a Organização Mundial de Saúde (OMS) a limitá-lo a concentrações de 50 $\mu g \cdot L^{-1}$ em águas potáveis.[13] A deteção e posterior remoção destes contaminantes de águas assume, então, uma alta prioridade, de modo a assegurar a disponibilidade de água adequada para consumo, em especial em zonas com escassez de recursos hídricos.

A deteção de poluentes inorgânicos a baixas concentrações é habitualmente conseguida recorrendo a metodologias analíticas como espectroscopia de absorção atómica (EAS), espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), espectroscopia ultravioleta-visível com cromatografia iónica (UV-vis-IC), eletroforese capilar (EC), espectroscopia de fluorescência de raios-X (XFS) ou recorrendo a microssondas.[14-16] Estes métodos analíticos são altamente sensíveis e seletivos, mas sofrem de limitações como a necessidade de preparação prévia da

amostra, como com processos de pré-concentração, e instrumentação dispendiosa que requer técnicos qualificados para a operar.[17] Esta instrumentação sofre, também, de falta de portabilidade, não podendo ser utilizada *in situ*. Os sensores químicos micro/nanoestruturados surgem, então, como uma alternativa viável para a deteção de contaminantes inorgânicos, devido às suas propriedades texturais (extensas áreas superficiais, porosidades adequadas, excelente capacidade de adsorção) e possibilidade de funcionalização.[18]

1.2. Sensores químicos

O funcionamento dos sensores químicos baseia-se na interação entre a espécie a detetar (analito) e o sistema de transdução (detetor). A presença do analito produz uma alteração nas propriedades da espécie química usada como detetor, alteração esta que pode enquadrar-se em duas categorias: qualitativa, que permite a deteção da presença do analito, e quantitativa, que permite a sua quantificão.[19] As alterações das propriedades de absorção, transmissão ou emissão de radiação dos detetores constituem as formulações de sensores químicos mais estudadas.[20] A utilização de sensores de emissão, ou luminescentes, em particular, permite uma avaliação quantitativa na deteção de contaminantes.[21-23] Estas espécies podem emitir luz por processos assentes em fenómenos como eletroluminescência, sendo a fonte de energia proveniente de uma corrente elétrica, quimioluminescência, em consequência de uma reação química, mecanoluminescência, resultante da ação mecânica ou fotoluminescência, quando a emissão resulta da exposição do material a luz com comprimento de onda na zona do espectro visível.[24]

1.2.1. Fotoluminescência

A fotoluminescência consiste num processo no qual uma molécula absorve um fotão na região do visível proporcionando a excitação de um eletrão para estados de maior energia. Segue-se a emissão de luz por decaimento radiante de um eletrão do nível eletrónico excitado para o nível eletrónico fundamental.[25] O decaimento observável depois de ocorrida a excitação eletrónica por parte de uma espécie, resultante da absorção de radiação eletromagnética, origina processos fotofísicos através de transições radiativas e transições não radiativas, a partir dos quais se pode recolher informações relevantes. Este efeito é descrito através do clássico diagrama de Jablonski, conforme ilustrado na figura 1.

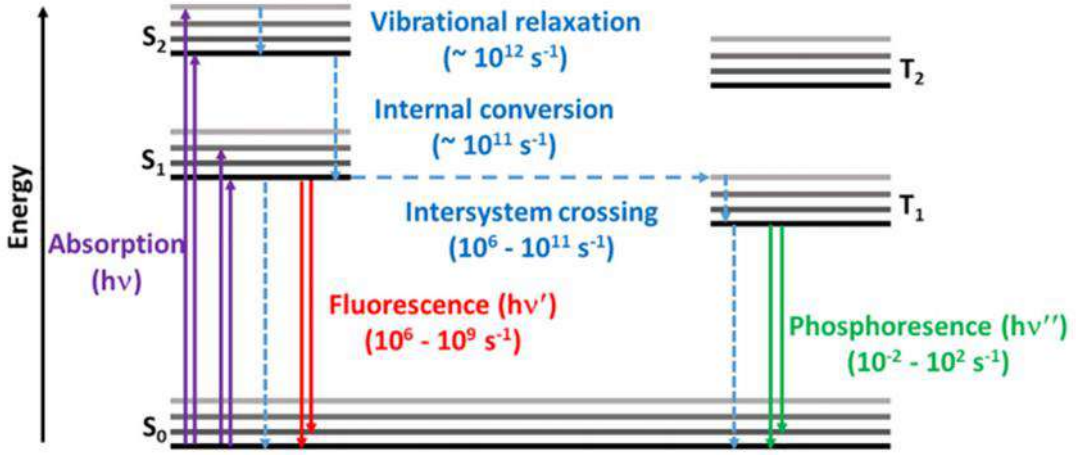

Figura 1 - Ilustração de um exemplo de diagrama de Jablonski. Adaptado da referência 25.

No âmbito da fotoluminescência, a emissão de energia pode ocorrer em duas formas, sob a forma de fluorescência e fosforescência. A fluorescência ocorre com a transição de eletrões de um estado excitado singuleto (S_1) para o estado fundamental (S_0) com a emissão de fotões. Como os estados inicial e final têm a mesma multiplicidade, a transição é permitida pelas regras de seleção de spin, tratando-se então de uma transição do tipo $S_1 \rightarrow S_0$. Estas transições dão origem a um tempo de vida de fluorescência relativamente curto na ordem dos 10^{-8} s. Relativamente à fosforescência, esta ocorre com a transição de eletrões de um estado excitado tripleto (T_1) para o estado fundamental (S_0), resultando numa transição proibida pelas regras de seleção de spin, tratando-se de uma transição do tipo $T_1 \rightarrow S_0$. O presente passo é mais lento comparativamente com o passo de fluorescência, assente na ordem dos 10^{-2} – 10^2 s. Tendo em conta o diagrama de Jablonski, observa-se a presença de mais processos à parte da fluorescência e fosforescência, descritos anteriormente, assentes em transições não-radiativas. Após a excitação da espécie, esta poderá regressar ao seu estado fundamental por processos não-radiativos, tais como conversão interna e o cruzamento intersistema. Na conversão interna, a transferência de energia através do relaxamento vibracional permite a passagem da espécie excitada para os correspondentes estados fundamentais de vibração ($S_n+1 \rightarrow S_n$).[26,27] É favorável a passagem para o estado fundamental do primeiro estado singuleto excitado dentro do mesmo estado eletrónico (S_1). O presente processo decorre num intervalo de tempo caraterístico de 10^{-11} s. Ainda para a conversão interna, é possível também observar a transição de um estado excitado singuleto para o estado fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$), ocorrendo de modo mais lento, 10^{-8} s. Por último, o cruzamento intersistema ocorre entre estados de multiplicidade de spin diferentes em que geralmente são observáveis transições de um estado singuleto excitado para um estado tripleto excitado ($S_1 \rightarrow T_1$).[28] A velocidade de decaimento entre os estados T_1 e S_0 é relativamente baixa

comparativamente com a transição entre os estados S_1 e S_0, remetendo para tempos de vida na ordem dos 10^{-6} – 10^{-11} s. Todos estes processos estão expostos na tabela 1, com as respetivas transições eletrónicas presentes, multiplicidade de spin e tempo de vida de luminescência.

Tabela 1 - Processos decorrentes num luminóforo.

Processo	Transição		Multiplicidade de Spin	Tempo de vida (s)
Fluorescência	Radiativo	$S_1 \rightarrow S_0$	0	10^{-9} – 10^{-6}
Conversão Interna	Não Radiativo	$S_1 \rightarrow S_0$	0	10^{-11} – 10^{-8}
Cruzamento Intersistema	Não Radiativo	$S_1 \rightarrow T_1$	1	10^{-11} – 10^{-6}
		$T_1 \rightarrow S_0$	1	
Fosforescência	Radiativo	$T_1 \rightarrow S_0$	1	10^{-2} – 10^{2}

O diagrama de Jablonski revela que a energia de emissão é tipicamente menor quando comparada com a energia de absorção, pelo que o processo de emissão ocorre normalmente a comprimentos de onda superiores ao da radiação absorvida. A perda de energia vibracional no estado excitado sob a forma de calor, devido à colisão entre luminóforos e solvente, contribui para o chamado desvio de Stokes. Um fator relevante no desvio de Stokes é um decaimento rápido para o estado vibracional fundamental do primeiro estado eletrónico excitado, S_1 ou T_1. Fatores como mudanças devido ao solvente utilizado, reações paralelas decorrentes, formação de complexos e transferência de energia remetem também para a origem deste fenómeno.[26] Os espetros de emissão são praticamente independentes do comprimento de onda de excitação, um fenómeno conhecido como a regra de Kasha. Após a excitação da espécie para estados vibracionais de menor energia, o excesso de energia existente é rapidamente dissipado, pelo que o luminóforo passa para o estado vibracional S_1. Esta etapa de relaxamento vibracional ocorre a um tempo de vida relativamente curto, na ordem de 10^{-12} s, e, por esta razão, os espetros de emissão são independentes do λ_{exc}.

O espaçamento entre os níveis vibracionais do estado fundamental e do estado excitado é usualmente semelhante para a maioria dos luminóforos e, consequentemente, os espetros de emissão e absorção são simétricos.

Fenómenos como o rendimento quântico e tempo de vida útil tornaram-se nas caraterísticas mais importantes para a compreensão do comportamento do luminóforo. O rendimento quântico traduz-se na razão entre o número de fotões emitidos e o número de fotões absorvidos, e pode ser determinado experimentalmente, por comparação com um padrão. O tempo de vida útil é determinante para compreender as interações entre o luminóforo e o ambiente que está à sua volta, ajuizado na medida do tempo médio em que este se encontra no estado excitado antes de voltar ao estado fundamental, tendo em conta processos de dissipação de energia. Existe uma relação próxima entre o rendimento quântico e o tempo de vida, tornando-se estes dois parâmetros promissores no controlo dos mecanismos de emissão.[26] O diagrama simplificado de Jablonski (figura 2) ilustra o comportamento destes dois parâmetros para um determinado luminóforo, focando-se sobretudo no passo de relaxamento vibracional para o estado vibracional S_1 e na determinação do decaimento de número de luminóforos através de processos radiativos (Γ) e não radiativos (k_{nr}) por unidade de tempo, sendo $k_{nr} < \Gamma$ devido aos desvios de Stokes. Normalmente, a emissão é o fator predominante no tempo de vida de luminescência dependente de processos de decaimento não radiativo, como o relaxamento por transferência de calor para a vizinhança, a colisão com um agente de extinção de luminescência (efeito de *quenching*), transferência de energia por ressonância, entre outros. A determinação deste parâmetro permite a obtenção de informação relevante sobre o comportamento do luminóforo, mas ao mesmo tempo, acarreta dificuldades relativas ao processo que contribuem para a alteração do tempo de vida de luminescência.

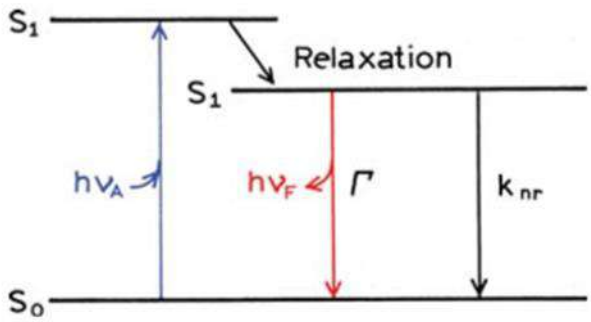

Figura 2 - Ilustração de um exemplo de diagrama simplificado de Jablonski.

A intensidade de luminescência de uma espécie depende da proporção do estado excitado e do rendimento quântico. A atenuação da intensidade de luminescência é conduzida pelo *quenching* provocando o decaimento não radiativo para o estado vibracional fundamental. Este efeito pode ocorrer segundo dois mecanismos: [26]

- Colisão ou *Quenching* Mecânico, ocorre quando o luminóforo no estado excitado perde energia por colisão com uma espécie em solução. Não existe a ocorrência de qualquer reação química;
- Complexação ou *Quenching* Estático ocorre quando o luminóforo forma um complexo que não é luminescente com o agente de extinção de luminescência (*quencher*).

Outro parâmetro a ter em conta é a transferência de energia por ressonância (FRET) que ocorre na ausência de emissão de fotões e envolve a transferência de energia entre o dador (luminóforo) e o aceitador na presença da sobreposição do espetro de emissão do dador com o espetro de absorção do aceitador. Logo, a extensão de transferência de energia dependerá sobretudo da sobreposição espetral e da distância entre o dador e o aceitador. É de salientar que, na presença de um aceitador idêntico a um luminóforo, a FRET terá como consequência um aumento de emissão ao comprimento de onda de emissão do aceitador e uma diminuição de emissão ao comprimento de onda do dador.[26]

Por último, as medidas de anisotropia fornecem informações sobre o tamanho e a forma da espécie ou da rigidez de vários ambientes moleculares. Os luminóforos absorvem preferencialmente fotões cujos vetores de campo elétrico se encontram alinhados paralelamente ao momento de transição do luminóforo. Estes luminóforos fotoselecionados emitem luz polarizada. Este parâmetro pode ser medido pela intensidade de luminescência emitida na direção paralela e na direção perpendicular.[26]

As propriedades mencionadas anteriormente tornam espécies luminescentes em candidatos interessantes para o desenvolvimento de sensores químicos, registando-se na última década um aumento considerável na aplicação de materiais luminescentes, em particular com iões lantanídeo, em deteção ótica.[29]

1.2.2. Lantanídeos – Espécies fluorescentes

Os lantanídeos, também designados como elementos do bloco f, são um conjunto de 15 elementos do 6º período da tabela periódica com número atómico compreendido entre o 57 e 71 (Figura 3). Estes elementos são também designados como “terras raras”, devido à etimologia do termo “lantanídeo”, do grego “*lanthanein*” (isto é, que se mantém oculto), embora esta designação esteja a cair em desuso, já que até os lantanídeos mais raros – túlio e lutécio – existem em ordens de magnitude cerca de duas vezes superiores ao ouro.[30]

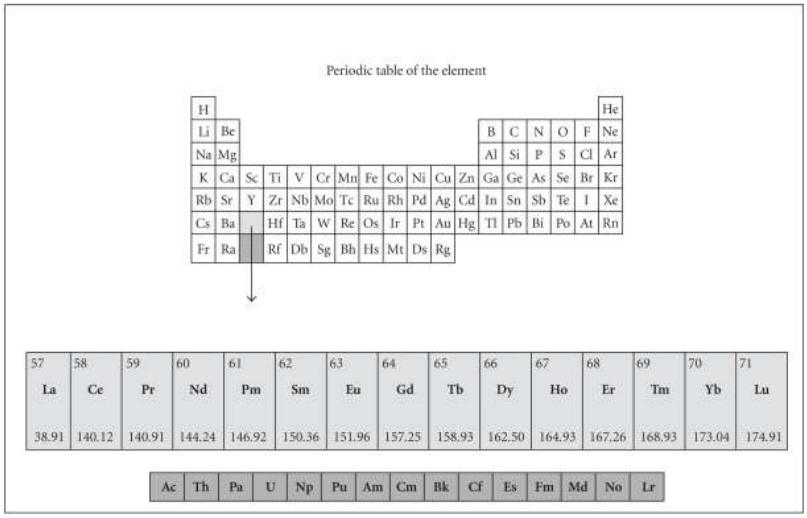

Figura 3 – Ilustração da tabela periódica dos elementos, com destaque para os lantanídeos.

Estes elementos apresentam maior estabilidade para o número de oxidação +3, sendo comum também encontrar elementos com número de oxidação +2 e +4. Os diferentes elementos da classe dos lantanídeos apresentam semelhanças na configuração eletrónica, na medida em que são caraterizados pelo preenchimento das orbitais 4f, com a exceção do lantânio que não apresenta qualquer eletrão na subcamada 4f ([Xe] $4f^0$ $5d^1$ $6s^2$) e do lutécio que apresenta a subcamada 4f totalmente preenchida ([Xe] $4f^{14}$ $5d^1$ $6s^2$).[25]

Uma das propriedades mais interessantes dos lantanídeos, e a que merece maior destaque neste estudo, é a sua luminescência. Esta propriedade é originada por fenómenos de absorção e emissão de radiação assente em transições eletrónicas envolvendo iões trivalentes Ln^{3+}, como transições intra-configuracionais 4f-4f, transições inter-configuracionais 5d-4f e transições de transferência de carga metal-ligando (MLCT) ou ligando-metal (LMCT).[31] No processo de fosforescência as transições f-f são transições proibidas pela regra de Laporte, dando origem a bandas estreitas e de intensidades relativamente baixas, observadas para a maioria dos iões trivalentes. A formação de bandas estreitas deve-se ao efeito de blindagem provocado pelos eletrões situados nas subcamadas 5s e 5p preenchidas. Esta blindagem resulta numa influência reduzida do ambiente químico que envolve os iões Ln^{3+} nos níveis de energia dos eletrões situados nas subcamadas 4f.[31] As transições d-f presentes no processo de fluorescência consistem em transições permitidas pela regra de Laporte, assentes em bandas mais amplas e intensas, sendo comum observar este efeito em iões trivalentes de Ce, Pr e Tb.[32] Para os restantes Ln^{3+}, a energia desta transição é transferida para a subcamada 4f no processo de cruzamento intersistema.[33] Por último, as transições de transferência de carga entre o metal e o ligando, observáveis na região do UV, tomam

valores superiores a 250 nm, com a exceção de elementos que podem ser reduzidos a +2 ou oxidados a +4.[32]

Em suma, a elevada eficiência de emissão de luz com duração significativa através de linhas bem definidas e estreitas tornam as propriedades de luminescência destes materiais promissoras e facilmente reconhecíveis, tornando-os relevantes para o uso em sondas óticas[25], deteção[33], imagem biológica[34], díodos orgânicos emissores de luz (OLED)[35], produção de energia a partir de fontes renováveis,[36] marcações de segurança[37] e termómetros moleculares.[38] Entre o conjunto de iões Ln^{3+}, aqueles que conferem maior eficiência de luminescência são o Nd^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+} e Yb^{3+}, devido aos seus estados excitados com tempos de vida carateristicamente longos e um grande desvio de Stokes, resultando numa elevada pureza da cor emitida.[25,39] Existem ainda outros atributos que tornam estes materiais particularmente atraentes, como propriedades eletrónicas,[40] óticas,[41] magnéticas[42] e catalíticas.[43] Desta forma, a emissão de luz por parte dos lantanídeos tem suscitado bastante interesse e entusiamo no desenvolvimento de novos materiais com base nestes elementos com propriedades melhoradas.

1.2.3. Fotosensitização de lantanídeos – Efeito Antena

O efeito de antena, ou fotosensitização de luminescência de lantanídeos, consiste na coordenação de um lantanídeo a ligandos que absorvam eficientemente energia e capazes de transmitir essa energia ao ião lantanídeo. Resumidamente, as transições f-f dão origem ao processo de fosforescência dos lantanídeos e consistem em transições proibidas pelas regras de seleção de spin de acordo com a regra de Laporte, remetendo para uma baixa eficiência de absorção de radiação por parte dos iões de Ln^{3+} (ε entre 0,1 e 10 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$) e desvios de Stokes e rendimentos quânticos baixos. Estas caraterísticas podem então, ser corrigidas através da fotosensitização do lantanídeo, assente no aumento da intensidade de luminescência através da coordenação de um ou mais ligandos orgânicos que geralmente apresentam elevada absortividade molar (ε > 105 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$). Este processo consiste no aumento da eficiência na absorção da radiação por parte do ligando orgânico coordenado ao lantanídeo ocorrendo, posteriormente, a transferência de energia para estados excitados dos iões Ln^{3+}, de modo a proceder a indução da emissão de luz com base nos mecanismos e níveis de energia associados ($S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow Ln^{3+}$).[25,39]

O diagrama de Jablonski simplificado (figura 2) permite observar com melhor detalhe os processos de transferência de energia e as transições para um determinado ião de lantanídeo. Numa fase inicial, ocorre a absorção de radiação para o estado

excitado assente em transições $S_0 \rightarrow S_1$. Segue-se a fase de transferência de energia que envolve a conversão intersistema, na conversão do estado S_1 para o estado T_1, de longa duração por parte do ligando. A transferência direta de energia do estado S_1 também pode ocorrer, sendo que com menos probabilidade devido ao curto tempo de vida útil. Existem mecanismos de transferência de energia do ligando para o Ln^{3+} propostos e modelados teoricamente, tais como o mecanismo de Dexter e mecanismo Förster, aplicáveis no fenómeno transferência de energia por ressonância (FRET). A transferência de energia proposto por Dexter consiste num processo não radiativo com troca de eletrões a curto alcance (<10 Å) dependente da sobreposição de funções de onda entre as orbitais moleculares do doador e do aceitador. Para este mecanismo, verifica-se transferência de energia entre transições tripleto-tripleto e singuleto-tripleto. Relativamente ao mecanismo de Förster, a transferência de energia ocorre através de interações dipolo-dipolo e com distâncias entre 1 a 10 nm.[25,44,45] A eficiência deste processo depende da intensidade de radiação absorvida assente em transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e/ou transições $n \rightarrow \pi^*$ na presença de ligandos orgânicos, ou transferência de carga. Relativamente a transições envolvendo transferência de carga, estas são caraterizadas pela elevada capacidade de absorção de radiação, na ordem dos $10^2 – 10^3$ M^{-1} cm^{-1}, assente em diferentes métodos, tais como ILCT, LMCT e MLCT localizados no ligando coordenado no lantanídeo.[1] A transferência de carga intra-ligandos (ILCT) ocorre através do estado singuleto e transfere energia para a subcamada 4f permitindo assim a sensitização do ião Ln^{3+}. Por outro lado, a excitação direta d-d como MLCT permite a sensitização dos iões Ln^{3+} na emissão do visível e na zona médio de infravermelho.[23]

1.3. Polímeros de coordenação

Nos últimos anos, a síntese de materiais funcionais compósitos tém contribuído para a sua vasta aplicabilidade na área da química dos materiais e suscitado o interesse de vários investigadores no desenvolvimento de polímeros de coordenação.

Os polímeros de coordenação são formados a partir da coordenação entre um ião metálico ou cluster metálicos, quando constituído por dois ou mais iões metálicos e ligandos orgânicos multidentados dando origem a redes infinitas de uma, duas ou três dimensões (1D, 2D e 3D), tendo particular destaque na área de síntese e caraterização de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos moleculares.[46,47] Na preparação de um novo polímero de coordenação, é necessário encontrar as melhores condições para obter um material altamente cristalino e com as propriedades desejadas tendo em conta a sua estrutura. Desta forma, a relação entre a estrutura do material e as suas propriedades físicas e químicas apresentam um papel fundamental, tais como o número,

tamanho e geometria de coordenação que envolve o centro metálico. Para além disso, é crucial compreender os fatores individuais envolvidos em processos de síntese no controlo das estruturas. Entre uma diversidade destes fatores, a natureza do ligando orgânico, a temperatura, o pH, o solvente utilizado e os contra-iões são alguns dos principais parâmetros com influência na estrutura destes polímeros.[48]

1.3.1. Redes metalo-orgânicas

As redes metalo-orgânicas (MOFs), também denominados de polímeros de coordenação porosos (PCPs) são materiais de natureza cristalina que possuem estruturas tridimensionais levando à formação de infinitas redes tridimensionais de unidades de construção secundárias (SBUs do inglês *Secondary Building Units*). A formação destas redes deve-se à presença de um ou mais centros metálicos coordenados a ligandos orgânicos multidentados.[49] Os MOFs apresentam a particularidade de apresentarem uma estrutura flexível sintonizados pela variação da natureza do centro metálico e ligandos orgânicos, com uma dada geometria. Para além disso, são materiais micro ou mesoporosos que possuem uma elevada área superficial podendo atingir valores até 10 000 m^2/g, muito superior quando comparado com zeólitos.[49] Estas propriedades, juntamente com a extraordinária flexibilidade e variedade das estruturas, despertam um maior interesse científico para potenciais aplicações como meio de armazenamento de gases (como hidrogénio e metano), adsorventes de alta capacidade em processos de separação (por exemplo, em membranas), dispositivos de filme fino, catálise, imagem biomédica e, pelas suas caraterísticas inerentes, como sensores óticos.[50] Os elementos de construção de MOFs funcionais, conforme representado na figura 4, são determinados pela geometria das SBUs, bem como, pela forma e tamanho dos ligandos orgânicos proporcionando assim uma enorme variedade de estruturas. Estes materiais, através da utilização de diferentes grupos funcionais inerentes em ligandos orgânicos, a variação das condições reacionais, modificação pós-síntese e das SBUs permitem o ajuste seletivo das suas estruturas, suscitando um enorme interesse em aplicações tecnológicas e industriais.[51]

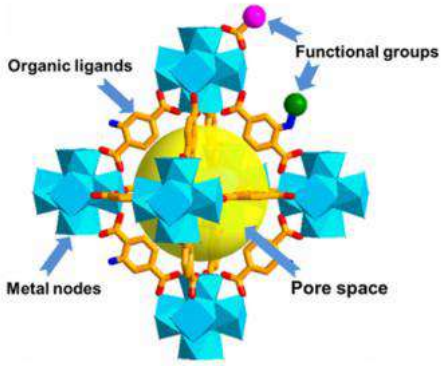

Figura 4 – Ilustração das componentes de MOFs funcionais.[49]

A modulação da morfologia e do tamanho dos cristais de MOFs é de extrema importância porque irá influenciar notavelmente as propriedades físico-químicas e a

otimização do desempenho destes materiais. Desta forma, a aplicação de técnicas avançadas de síntese para a preparação de materiais porosos tem vindo a ocupar um papel integrante na inovação destes. Tradicionalmente, os métodos de síntese hidro/solvotérmicos têm sido os mais utilizados na preparação de novos MOFs. No entanto, o aquecimento por micro-ondas, aquecimento elétrico convencional e difusão de massa têm recebido um crescente destaque.[52]

1.3.2. Propriedades das redes metalo-orgânicas

1.3.2.1. Estabilidade

Uma das particularidades desta classe de materiais é a versatilidade das estruturas que se podem obter. Isto deve-se ao elevado número de fatores que influenciam o design de estruturas de coordenação, nomeadamente a geometria de coordenação dos iões metálicos, a natureza do ligando orgânico (extensão do ligando, volume, ângulos de ligação), a razão molar metal/ligando, pH, temperatura ou solvente utilizado. Assim, é possível escolher os iões metálicos, ligandos orgânicos, e as condições experimentais a utilizar de forma a obter um material com as características adequadas a determinada aplicação.[53] Tipicamente, os ligandos orgânicos mais utilizados para a preparação de MOFs (devido principalmente à sua fácil coordenação ao metal de transição) são os que possuem heteroátomos de oxigénio (ligandos que contenham, por exemplo, grupos carboxilato) ou de azoto (ligandos que contenham, por exemplo grupos imidazolato ou azolato) na sua estrutura.[53]

O parâmetro que determina a preservação da estrutura do MOF em condições mais adversas é a força da ligação entre o ião metálico e o ligando orgânico. Como tal, tem-se em consideração a teoria HSAB (do inglês, *Hard Soft Acid Base*) na escolha dos componentes do MOF, para que se obtenha um material estável. Com esta teoria, prevê-se que os ligandos orgânicos baseados em carboxilatos (bases de Lewis duras) formem ligações mais estáveis com iões com maior densidade de carga, como por exemplo o Zr^{4+}, Fe^{3+} ou Ti^{4+} (ácidos de Lewis duros). Seguindo a mesma lógica, os ligandos orgânicos baseados em imidazolatos (bases de Lewis macias) formam ligações mais estáveis com iões como o Mn^{2+}, Ni^{2+}, ou o Zn^{2+} (ácidos de Lewis macios). Outros parâmetros, como a labilidade ou até as propriedades de hidro- ou oleofobicidade também podem contribuir para a estabilidade (ou instabilidade) do material. Segundo esta lógica, é natural que o pH do meio seja um dos fatores mais importantes a ter em consideração, de modo a que seja possível conservar a estrutura do MOF. Isto deve-se ao caráter de acidez de Lewis dos iões H^+ e de basicidade de Lewis dos iões HO^-, que podem levar à quebra das ligações metal-ligando do MOF, e

resultar na degradação da sua estrutura. Da mesma forma, outras espécies coordenantes (por exemplo, F^- ou CO_3^{2-}) podem levar igualmente à destruição do MOF.[54,55]

1.3.2.2. Flexibilidade e defeitos estruturais

Inicialmente, considerava-se que um MOF possuía uma estrutura rígida, comparável a um sólido cristalino. No entanto, com o avanço e a descoberta de novos MOFs, observaram-se fenómenos de contração/expansão ("respiração"), dependentes de fatores internos (como a capacidade rotacional do ligando orgânico, interações entre os ligandos orgânicos, ou a topologia do MOF), ou de fatores externos (pressão, temperatura, presença de solvente nas cavidades). O mecanismo da respiração pode ser reversível ou irreversível, dependendo dos estímulos que dão origem ao mecanismo em si.[56] Desta forma, o controlo da contração/expansão é possível quando se tem em consideração diversos fatores, entre os quais:

- O centro metálico que possua eletrões desemparelhados na sua configuração eletrónica d^n, caso se pretenda restringir a respiração do MOF;[57]
- O ligando orgânico, cuja força das interações entre as moléculas de ligando (por interações π - π ou pontes de hidrogénio, por exemplo) será determinante para a rigidez da estrutura. Por outro lado, a capacidade rotacional do ligando contribuirá para a respiração;[58]
- Topologia do MOF, diretamente relacionada com o tamanho de poro. Quanto menor o tamanho médio de poro, menor a distância entre as diferentes moléculas de ligando, o que se traduz em maiores interações entre essas moléculas, provocando uma maior rigidez do MOF.[59]

A presença de defeitos na estrutura dos MOFs é um fenómeno que ocorre naturalmente, tal como os sólidos cristalinos, como ditam as leis da termodinâmica. Define-se o defeito como um local que quebra a organização periódica de uma estrutura cristalina, devido à ausência ou ao deslocamento de algum dos seus constituintes. No caso dos MOFs, envolve a ausência ou a modificação dos ligandos orgânicos ou do ião metálico, o que provoca a criação de lacunas, que causam alterações a nível da porosidade/área superficial do material, e a formação de locais reativos nas cavidades do material (Figura 5). Atualmente, é possível modificar artificialmente os MOFs de forma a implementar defeitos (engenharia de defeitos) para melhorar as suas propriedades, para aplicações como a catálise ou a adsorção.[60]

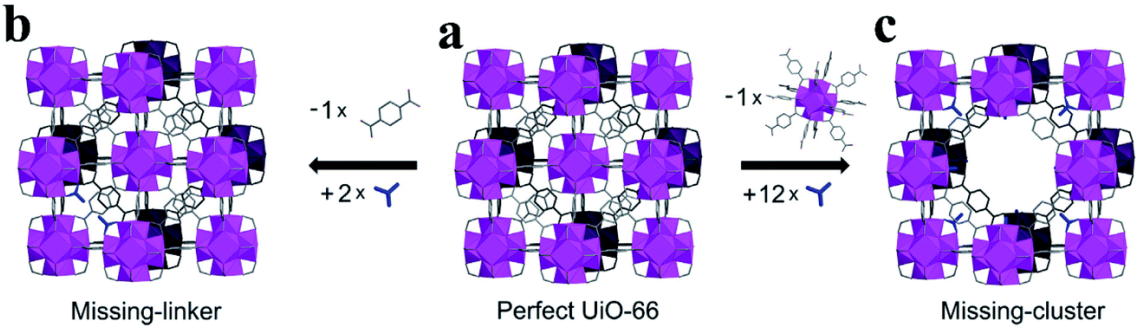

Figura 5 - Representação da formação de defeitos na estrutura de MOFs.[61]

1.3.2.3. Métodos de síntese dos MOFs

Com o avanço científico na área dos MOFs, também se desenvolveram novos métodos para a preparação destes. Cada um destes métodos difere no tempo de reação e no grau de cristalinidade do material final, mas, por outro lado, cada método tem as suas vantagens e desvantagens a ser consideradas.[53] Os métodos de síntese disponíveis até ao momento são:

- Síntese hidro/solvotérmica: este método é o mais conhecido e o mais utilizado. Consiste na utilização de autoclaves, que são submetidas a elevadas temperaturas e pressão, para a cristalização lenta do material. Normalmente são sínteses mais demoradas, mas permitem obter materiais mais cristalinos; [53]
- Síntese por micro-ondas: alternativamente à síntese solvotérmica, o meio reacional é irradiado por micro-ondas, encurtando o tempo de reação. Como resultado, o grau de cristalinidade pode ser reduzido, mas, por vezes, também se consegue obter materiais com grau de cristalinidade elevados, sendo possível até controlar o tamanho de cristal; [53]
- Síntese por ultrassons: a síntese por ultrassons é um método onde o meio reacional é irradiado por ultrassons. Isto resulta na formação e colapso de pequenas bolhas (cavitação) que formam *hot spots* com temperaturas até 5 000 ºC e pressões até 500 atm, forçando a formação do MOF; [53]
- Síntese mecanoquímica: a síntese mecanoquímica consiste na aplicação de *ball-milling* para a preparação de MOFs. O material resultante sintetizado por este método é, usualmente, menos cristalino do que por outros métodos, mas também apresenta tempos de reação baixos, e o facto de não ser necessário solvente torna este método mais sustentável, e, adicionalmente, permite obter MOFs sem moléculas de solvente incorporado, o que poderá ser vantajoso para certas aplicações; [53]

1.3.3. Aplicação de MOFs com propriedades de luminescência como sensores

Recentemente, a classe dos MOFs, em particular de MOFs com iões lantanídeo, ganhou reconhecimento como uma ferramenta útil em aplicações relacionadas com a deteção de gases, iões metálicos, solventes, explosivos, ou outras moléculas orgânicas. Isto deve-se principalmente às suas propriedades de luminescência, que, em conjunto com a elevada área superficial usualmente observada nos MOFs, permite uma utilização eficiente destes materiais (geralmente denominados de LnMOFs) como sensores. Para os LnMOFs, tal como para qualquer outro luminóforo, a emissão pode ocorrer por excitação na banda de transferência de carga metal-ligando (MLCT), transferência de carga ligando-metal (LMCT), interações π no ligando, ou transições entre níveis discretos de energia no ião metálico (por exemplo, transições f-f em lantanídeos). Uma das principais vantagens na utilização dos LnMOFs como sensores é a sua capacidade de conferir seletividade na deteção de um analito, que pode ser feito pelo controlo do tamanho de poro, tipologia ou ligando orgânico do LnMOF. No caso da deteção de espécies em solução, a utilização de LnMOFs impede a contaminação do meio com o detetor, e permite o reaproveitamento do mesmo.[62,63]

A deteção de analitos utilizando LnMOFs pode basear-se em uma das seguintes interações:[62]

- Alteração nas distâncias intermoleculares entre o ião metálico e o ligando orgânico do LnMOF;
- Interação do analito com o ião metálico do LnMOF, usualmente através da coordenação com o mesmo;
- Interação do analito com o ligando orgânico, principalmente através dos grupos funcionais do mesmo;
- Interação do analito com outra espécie emissora incorporada no LnMOF.

Conhecidas as propriedades de luminescência peculiares dos iões de lantanídeos trivalentes, tais como a elevada pureza de cor, tempo de vida longo, ou a emissão sob a forma de linhas em vez de bandas, é natural que estas espécies fossem incorporadas na estrutura do MOF, de forma a conferir ou amplificar as propriedades de luminescência do LnMOF resultante. A incorporação de iões lantanídeos pode ser feita de duas formas: o lantanídeo pode ser utilizado como centro metálico na síntese do LnMOF, ou o lantanídeo pode ser incorporado nas cavidades do MOF após a sua síntese, classificando-o assim como um material compósito.[62,63]

A deteção por via das propriedades de luminescência pode ser efetuada de duas formas: pela medição da intensidade de luminescência, ou pela medição do tempo de vida. A medição da intensidade de luminescência é a mais simples, mas também é a menos reprodutível, devido a flutuações de sinal inerentes aos equipamentos utilizados. Por outro lado, a medição do tempo de vida é a melhor, mas também é mais dispendiosa, devido ao elevado custo dos equipamentos utilizados para medir o tempo de vida.[19]

A utilidade dos LnMOFs como sensores dependerá principalmente dos seguintes fatores:[64]

- Seletividade, que, como já foi referido, pode ser modificada de acordo com as propriedades estruturais do LnMOF;
- Sensibilidade, que depende do método de deteção e da dinâmica de transporte do analito nas cavidades do LnMOF;
- Tempo de resposta, que depende de fatores cinéticos e termodinâmicos das interações analito-detetor;
- Estabilidade e reciclabilidade, que dependem da robustez do LnMOF.

A utilização de materiais do tipo LnMOFs em deteção ótica desperta um elevado interesse da comunidade científica, dadas as vantagens previamente referidas, relativamente aos cromóforos orgânicos.

2. Descrição Experimental

2.1. Síntese das redes metalo-orgânicas

As estruturas do ZIF-8 formam uma subclasse de MOFs que apresentam caraterísticas excecionais, na medida em que estas estruturas híbridas apresentam uma maior versatilidade na modificação da superfície, permitindo assim um design e/ou ajuste dos tamanhos dos poros e da funcionalidade superficial.[64] Em comparação com outras redes metalo-orgânicas, os ZIFs e em particular o ZIF-8 revelam ter geralmente melhor estabilidade térmica e química. Por outro lado, estruturas contendo zircónio como centro metálico, por exemplo o MIL-140A, possuem estabilidades térmicas e químicas superiores quando comparados com outros MOFs, o que é atribuído às fortes ligações entre o grupo carboxilato e o catião metálico zircónio.[65]

Na presente secção irá ser descrita a preparação dos MOFs do tipo ZIF-8 e MIL-140A, através de diferentes métodos de síntese. As redes metalo-orgânicas em estudo foram preparadas através de síntese solvotérmica, com o especial uso em solventes orgânicos. Normalmente, este tipo de síntese é a mais utilizada na preparação deste tipo de materiais, visto permitir obter um maior rendimento e elevada cristalinidade dos produtos. O ZIF-8 foi preparado por dois métodos de síntese distintos. O primeiro método através de um procedimento à temperatura ambiente e posteriormente por um método alternativo de síntese assistida por micro-ondas (figura 6). Relativamente ao MIL-140A, este foi primeiramente preparado por síntese solvotérmica com o auxílio de um forno e, também por um método alternativo, nomeadamente por síntese assistida por micro-ondas (figura 7).

Por outro lado, nesta secção também irá ser descrita a síntese de redes metalo-orgânicas contendo iões de lantanídeo (III), Eu^{3+} e o Tb^{3+}, como centros metálicos. Nestas estruturas, o Ln^{3+} encontra-se coordenado a 6 átomos de oxigénio de 6 grupos carboxilato do ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) e 1 átomo de oxigénio de uma molécula de H_2O terminal, originando uma fórmula do tipo $Ln(BTC)(H_20)\cdot DMF$.[66] Em comparação com os compósitos LnW_{10}@MOFs, a presença de iões trivalentes de lantanídeo nas estruturas destes materiais é de particular relevância devido às propriedades óticas e magnéticas excecionais e tempos de vida mais longos, para além de evitar potenciais riscos de lixiviação. Os materiais irão ser estudados por fotoluminescência do estado sólido para determinar as suas propriedades de luminescência. Os resultados demonstram que, através da síntese solvotérmica, é possível obter materiais com uma morfologia cristalina peculiar, incluindo cristais em forma de feixe e nanocristais. Por último, os materiais Ln^{3+}-MOFs apresentam um grande potencial na aplicação como sensores e, deste modo, os presentes materiais

também irão ser submetidos a uma análise na capacidade de deteção de iões de metais pesados.

2.1.1. Síntese do ZIF-8 à temperatura ambiente

Na primeira metodologia, adicionou-se nitrato de zinco (II) hexahidratado (900 mg; 3 mmol) em metanol (30 mL) e deixou-se em agitação durante 15 min. De seguida, adicionou-se uma solução de 2-metilimidazol (995 mg; 12 mmol) em metanol (10 mL). Deixou-se em agitação à temperatura ambiente durante 24h. O produto branco obtido foi recolhido por centrifugação (15 min; 4000 rpm) e lavado com metanol. Este processo de lavagem foi repetido 3 vezes com o intuito de remover reagentes que possam estar em excesso. Por último, num forno de vidro, o sólido obtido foi secado a 60°C e a uma pressão reduzida de 175 mbar durante 16h. O material obtido à temperatura ambiente foi designado por ZIF-8_{ta}, tendo o método de síntese sido adaptado da literatura.[67]

2.1.2. Síntese do ZIF-8 assistida por micro-ondas

A preparação do ZIF-8 por micro-ondas foi adaptada de procedimentos descritos na literatura.[68]. Adicionou-se nitrato de zinco (II) hexahidratado (320 mg; 1 mmol) em DMF (15 mL) num reator de vidro borosilicato e deixou-se em agitação durante 15 min. Posteriormente, adicionou-se uma solução de 2-metilimidazol (330 mg; 4 mmol) em DMF (10 mL). Conservou-se a mistura resultante à temperatura ambiente e sob agitação magnética durante 5 min. Procedeu-se ao aquecimento da solução a 150°C induzido por micro-ondas, durante 3h, à pressão de 100 psi e potência de 80 W. O produto branco obtido foi recolhido por centrifugação (15 min; 4000 rpm), lavado com DMF (10 mL) e depois com metanol de forma a remover eventuais reagentes em excesso. Este processo de lavagem foi repetido 2 vezes para cada solvente. Por fim, o sólido obtido foi seco a 60°C e a uma pressão reduzida de 175 mbar durante 16h num forno de vidro, tendo sido designado ZIF-8_{mw}.

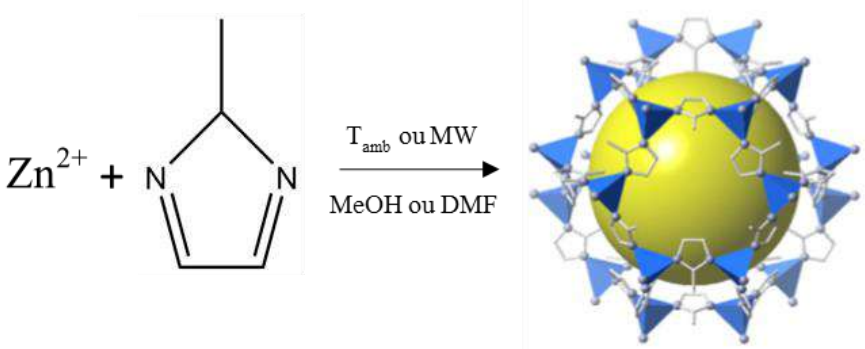

Figura 6 - Esquema reacional da preparação do ZIF-8.

2.1.3. Síntese solvotérmica do MIL-140A

O método de síntese solvotérmica para o MIL-140A foi adaptado da literatura.[69] Adicionou-se cloreto de zircónio (IV) (468 mg; 2 mmol) e ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (679 mg; 4 mmol) em DMF (10 mL) numa autoclave revestido a Teflon. A mistura foi deixada em agitação durante 10 min e, posteriormente, aquecida a 220°C por 16h no forno. O precipitado branco foi recolhido por centrifugação (15 min; 4000 rpm) e lavado com acetona 3 vezes (20 mL). Por último, o sólido obtido foi seco a 65°C e a uma pressão reduzida de 200 mbar durante 16h num forno de vidro, e designado por MIL-140A$_s$.

2.1.4. Síntese do MIL-140A assistida por micro-ondas

No método alternativo, adicionou-se cloreto de zircónio (IV) (351 mg; 1,5 mmol), ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (254 mg; 1,5 mmol) e ácido acético (300 µL) em DMF (9 mL) num reator de vidro borosilicato. Procedeu-se ao aquecimento da solução a 220°C induzido por micro-ondas, num período de 30 min, pressão de 160 psi e uma potência de 200 W. A mistura foi arrefecida a 55°C num período de 2 min. Nesta etapa, verificou-se que a 55°C, a pressão ainda era muito alta (≈100 psi) e, consequentemente, a pressão diminuía muito lentamente, pelo que foi necessário parar a reação de forma a ser possível remover o reator num curto espaço de tempo. A mistura reacional foi centrifugada (15 min; 4000 rpm) e o precipitado branco obtido foi lavado com DMF (20 mL) e depois com acetona (20 mL). Este processo foi repetido 2 vezes para cada solvente. Trocou-se o solvente para metanol e deixou-se em agitação à temperatura ambiente por um período de 16h. Todas estas lavagens têm o intuito de remover reagentes que possam estar em excesso. Por último, o sólido obtido foi seco a 60°C e a uma pressão reduzida de 175 mbar num forno de vidro. O presente método de síntese do MIL-140A$_{mw}$ foi ajustado da literatura.[70]

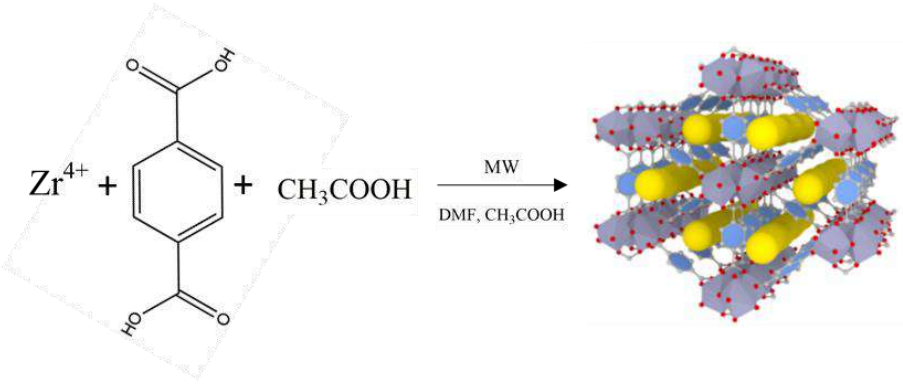

Figura 7 - Esquema reacional da preparação do MIL-140A$_{mw}$.

2.1.5. Síntese de MOFs do tipo LnBTC

Na presente secção é descrita a preparação dos materiais LnBTC com Ln = Eu^{3+} e Tb^{3+} (figura 8), os quais foram preparados por síntese solvotérmica.

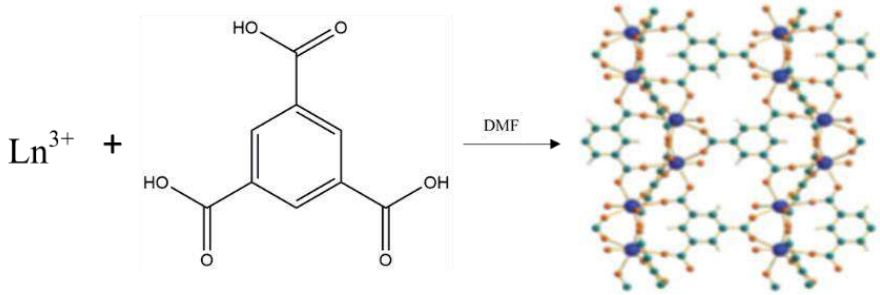

Figura 8 - Esquema reacional da preparação dos materiais LnBTC através de síntese solvotérmica.

Para a síntese destes materiais começou-se por preparar uma solução de nitrato de európio (III) pentahidratado (800 mg; 2 mmol) ou nitrato de térbio (III) pentahidratado (813 mg; 2 mmol) dissolvidos em H_2O (2 mL). Misturou-se a uma solução contendo ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (400 mg; 2 mmol) dissolvido em DMF (10 mL). A solução resultante foi aquecida a 100°C no forno por 12h. O produto branco obtido foi recolhido por centrifugação (15 min; 6000 rpm) e lavado 2 vezes com metanol de forma a remover reagentes que pudessem estar em excesso. Por último, o sólido obtido foi seco a 60°C e a uma pressão reduzida de 175 mbar durante 16h num forno de vidro. O presente método de síntese foi ajustado da literatura.[71]

2.2. Síntese de polioxometalatos do tipo $[LnW_{10}O_{36}]^{9-}$

Na presente secção irá ser descrito a síntese de lantanopolioxometalatos (LnPOMs) com propriedades luminescentes. Neste estudo foram considerados os iões lantanídeo devido aos tempos de vida longos dos estados excitados e à sua elevada pureza de cor como resultado da presença de linhas estreitas bem definidas no e spetro de emissão. Em suma, prosseguiu-se com o estudo dos iões európio (III) e térbio (III) para a síntese de lantanopolioxometalatos com a estrutura do tipo $[LnW_{10}O_{36}]^{9-}$, com uma caraterização detalhada recorrendo ao auxílio de técnicas de caraterização do estado sólido.

Ambos os polioxometalatos foram preparados pelo mesmo método de síntese, segundo o reportado por Peacock e Weakley.[9] Na síntese destes polioxometalatos começou-se por adicionar tungstato de sódio diidratado (5,020 g; 15 mmol) em H_2O (7 mL) e, posteriormente, ajustou-se o pH da solução a 7 com ácido acético glacial e colocou-se a mistura sob aquecimento até aos 90°C. Adicionou-se gota a gota uma solução quente de cloreto de európio (III) hexahidratado (557 mg; 1,5 mmol) ou cloreto

de térbio (III) hexahidratado (567 mg; 1,5 mmol) dissolvidos em H_2O (2 mL). A mistura foi deixada em agitação a 90ºC durante 30 min e, posteriormente, adicionou-se uma solução aquosa de cloreto de potássio (1,120 g; 15 mmol) em H_2O (8 mL) previamente preparada, de forma a fazer precipitar o polioxometalato presente. Arrefeceu-se a solução à temperatura ambiente e colocou-se no frigorífico durante 72h. Por último, filtrou-se o precipitado branco à pressão reduzida e lavou-se com etanol de forma prudente com o intuito de remover tungstato que não tenha reagido.

2.3. Preparação de materiais compósitos LnW_{10}@MOFs

Nesta secção é descrita a preparação de materiais compósitos luminescentes com base em complexos de lantanídeo (III) e MOFs por impregnação ou síntese *in situ* (figura 9). No primeiro método, o POM é posto em contacto com o MOF previamente preparado. Por outro lado, a síntese *in situ* consiste na preparação do MOF na presença do POM, em particular pela técnica de "bottle-around-the-ship". Os resultados obtidos pela caraterização e pelos estudos feitos, irão permitir a comparação entre os métodos de forma a determinar a melhor metodologia para a síntese destes compósitos. Na preparação dos materiais compósitos pelo método *in situ* recorreu-se à síntese solvotérmica, pela adaptação de procedimentos descritos na literatura para os materiais isolados. Na tabela 2 encontram-se os diferentes tipos de compósitos sintetizados, tal como as condições e métodos empregues.

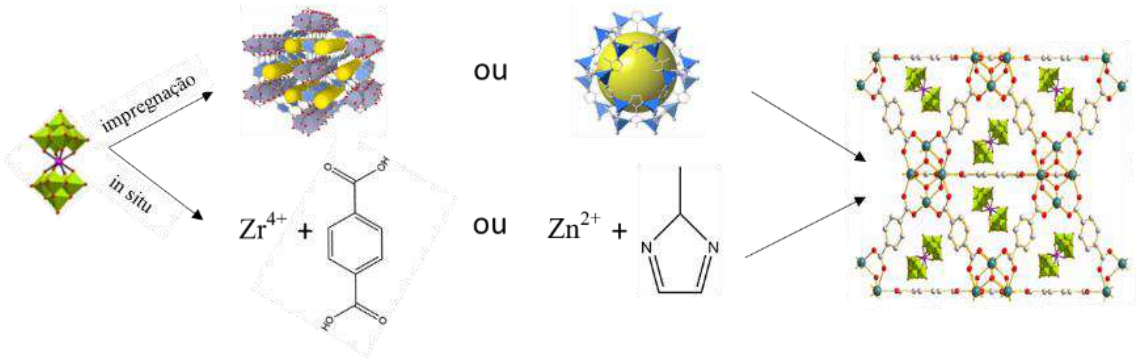

Figura 9 - Esquema reacional da preparação dos compósitos do tipo LnW_{10}@MOFs pelos métodos de impregnação e in situ.

Tabela 2 - Materiais compósitos preparados e respetivas condições e métodos utilizados.

Referências	LnPOM	MOF	Condições	Métodos
$Ln@Z_{ta,d}$	$EuW_{10}O_{36}$ $TbW_{10}O_{36}$	ZIF-8	Temperatura Ambiente	Impregnação
$Ln@Z_{ta,i}$	$EuW_{10}O_{36}$ $TbW_{10}O_{36}$	ZIF-8	Temperatura Ambiente	In situ
$Ln@Z_{mw,d}$	$EuW_{10}O_{36}$	ZIF-8	Micro-ondas	Impregnação
$Ln@Z_{mw,i}$	$EuW_{10}O_{36}$	ZIF-8	Micro-ondas	In situ
$Ln@M_{s,d}$	$EuW_{10}O_{36}$	MIL-140A	Forno	Impregnação
$Ln@M_{s,i}$	$EuW_{10}O_{36}$	MIL-140A	Forno	In situ
$Ln@M_{mw,d}$	$TbW_{10}O_{36}$	MIL-140A	Micro-ondas	Impregnação
$Ln@M_{mw,i}$	$TbW_{10}O_{36}$	MIL-140A	Micro-ondas	In situ

2.3.1. Síntese dos compósitos do tipo LnW_{10}@MOFs pelo método de impregnação

Neste método, preparou-se uma solução etanólica do LnPOM e deixou-se em agitação durante 15 min. Posteriormente, o MOF foi adicionado à solução anterior e a mistura deixada em agitação durante 96h à temperatura ambiente. A tabela 3 apresenta um sumário dos compósitos preparados por impregnação.

Tabela 3 - Condições experimentais usadas na preparação dos materiais compósitos pelo método de impregnação.

Compósito	POM		MOF		V(mL)	Lavagens
	m (g)	n (mmol)	m (g)	n (mmol)	C_2H_5OH	
$Eu@Z_{ta,d}$	90,2	0,0309	150,7	0,662		
$Tb@Z_{ta,d}$	90,8	0,0310	150,2	0,660		
$Eu@Z_{mw,d}$	90,2	0,0309	167,3	0,735	40	Metanol (3x)
$Eu@M_{s,d}$	90,5	0,0310	176,3	0,650		
$Tb@M_{mw,d}$	90,1	0,0308	176,2	0,650		

2.3.2. Síntese dos compósitos do tipo LnW_{10}@MOFs pelo método *in situ*

A preparação dos compósitos pela síntese *in situ* foi realizada de forma semelhante ao procedimento descrito para a preparação dos MOFs isolados, com a exceção da presença do LnPOM. A adição do LnPOM foi efetuada às soluções contendo o precursor metálico seguida de agitação à temperatura ambiente por 15 min para homogeneizar a mistura. Apenas posteriormente, foram adicionadas as soluções contendo os ligandos orgânicos à mistura reacional e, procedeu-se à síntese como descrito previamente para cada um dos MOFs. Na tabela 4 são apresentados os diferentes compósitos preparados *in situ* e as respetivas condições experimentais.

Tabela 4 - Condições experimentais usadas na preparação dos materiais compósitos pelo método *in situ*.

Compósito	POM	Percursor Metálico	Ligando Orgânico	T (˚C)	Lavagens
	m(mg)/n(mmol)	m(g)/n(mmol)	m(g)/n(mmol)		
Eu@$Z_{ta,i}$	128/0,0439	0,9029/3,035	0,9961/12,13	T_{amb}	Metanol (2x)
Tb@$Z_{ta,i}$	120/0,0410	0,9037/3,878	0,9973/6,003	T_{amb}	Metanol (3x)
Eu@$Z_{mw,i}$	125/0,0428	0,3267/1,098	0,3348/4,077	150	DMF (2x) Metanol (2x)
Eu@$M_{s,i}$	121/0,0415	0,4680/1,573	0,6780/8,258	220	Acetona (3x)
Tb@$M_{mw,i}$	120/0,0410	0,9513/4,082	0,2543/1,530	160	DMF (2x) Acetona (2x)

2.4. Testes de deteção de iões de metais pesados

No âmbito da deteção de cobre (II) em solução aquosa, foram preparadas soluções aquosas dos materiais compósitos luminescentes do tipo POM@MOF e materiais do tipo LnBTC com concentração de 2 mg/mL e solução aquosa de cobre (II) de 0,01 mol/L. Posteriormente, transferiu-se a solução aquosa do material para uma cuvete de quartzo e procedeu-se à avaliação da capacidade dos materiais luminescentes para a presença de diferentes concentrações de cobre (II). Para isso, foram adicionados sucessivamente diferentes volumes da solução de cobre (II), tendo-se adquirido os respetivos espetros de emissão após cada adição. Relativamente à deteção dos restantes iões de metais pesados (cádmio, ferro, crómio e chumbo) em

solução aquosa, foram preparadas soluções aquosas apenas de materiais com maior deteção de cobre (II), Eu@$Z_{ta,d}$, Eu@$Z_{mw,d}$, Tb@$Z_{ta,d}$ e Tb@$Z_{ta,i}$. Para tal, procedeu-se da mesma forma como descrito para o cobre (II), utilizando soluções aquosas de cádmio (II) 0,005 mol/L, ferro (III) 0,01 mol/L, crómio (III) 0,01 mol/L e chumbo 0,01 mol/L.

2.5. Técnicas e Instrumentação

2.5.1. Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de FTIR é usada para a identificação de ligações químicas presentes em materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos utilizando radiação eletromagnética na região do infravermelho (IV) e, posteriormente, indicar a composição molecular presente na amostra. Possíveis alterações no perfil das bandas de absorção podem estar associadas a mudanças na composição ou estrutura do material. O recurso a esta técnica é de extrema importância, na medida em que torna possível identificar e caraterizar materiais desconhecidos. Tipicamente, esta instrumentação requer uma fonte de luz, célula de amostra, amplificador, conversor analógico-digital, detetor e computador. O presente método de análise estrutural tem início através da interação da radiação (10 000-100 cm^{-1}) com os constituintes da amostra levando assim à excitação dos modos vibracionais da molécula (modos de estiramento ou deformação das ligações).[73] Portanto, esta radiação absorvida será convertida pela amostra em energia vibracional ou rotacional provocando alterações no seu momento dipolar, que por sua vez, irão resultar em bandas na zona do infravermelho. Para estas bandas serem observáveis nos espetros é determinante efetuar a razão entre a radiação que incide na amostra e aquela que é transmitida e que atinge o detetor. O detetor irá receber esse sinal que depois irá ser decomposto em frequências por um processo denominado Transformada de Fourier através do software do computador dando origem ao espetro desejável.[74,75] O espetro de infravermelho obtido por FTIR encontra-se na região de IV médio (4 000-400 cm^{-1}) e, portanto, o aparecimento de uma banda de absorção nesta região pode ser usado para determinar grupos funcionais existentes num material. Relativamente ao método de preparação da amostra, é necessário diluir o material em pó com brometo de potássio sólido, sendo aconselhável na proporção de 1:100, respetivamente, dando origem a uma pastilha (pellet) homogénea depois de prensada.[74]

Neste trabalho, a caraterização por espetroscopia de infravermelho foi realizada no modo de transmitância dando origem a espetros no intervalo de número de onda entre 4 000 e 350 cm^{-1}, com uma resolução de 2 cm^{-1} e 64 varrimentos. A aquisição de espetros foi realizada num espectrofotómetro Jasco FT/IR-460 Plus.

2.5.2. Difração de raios-X de pós

A caraterização por difração de raios-X de pós providencia informação relevante da estrutura cristalina e dos arranjos supramoleculares de estados sólidos. Fornece informação sobre a estrutura cristalina dos materiais, tornando possível a comparação com modelos simulados/computacionais, de forma a concluir o sucesso na preparação destes. A radiação de raio-X corresponde a uma radiação eletromagnética de comprimento de onda muito curto (λ = 1 nm) o que corresponde à mesma escala das distâncias atómicas. Portanto, esta radiação irá interagir com uma pequena quantidade de amostra em pó e, consequentemente, esta estrutura cristalina vai fazer com que o feixe de raios-X incidente se difrate em diferentes direções específicas. Cada material cristalino apresenta uma estrutura atómica distinta e, portanto, irá difratar a radiação num padrão único. Com recurso à equação de Bragg é possível determinar o ângulo de difração:

$$2d\ \sin\theta = n\lambda \qquad \text{(equação 1)}$$

em que d representa a distância entre os planos no cristal, θ o ângulo de incidência, n número inteiro e λ o comprimento de onda da radiação incidente.[73,75] O presente método envolve uma fonte de radiação e um detetor da radiação de raios-X localizado na circunferência de um círculo graduado, onde é centrada a amostra em pó. Existem também fendas divergentes situadas entre a fonte da radiação e amostra como também entre o detetor e amostra. Assim, esta configuração limita a dispersão da radiação reduzindo o ruído do fundo.[73] Os difratogramas de raios-X de pós apresentam os picos de difração caraterísticos da amostra em estudo, dos quais são atribuídos índices de Miller, correspondentes a números inteiros que definem os planos dos átomos no material cristalino. Desta forma, cada pico no difratograma é atribuído a três índices de Miller do plano atómico a que lhe dá origem.

Para a caraterização dos materiais estudados, os difratogramas de raios-X de pós foram adquiridos com recurso a um difratómetro Rigaku, modelo Miniflex II na Universidade de Lisboa, com fonte de radiação de cobre (λ_1 = 1,54056 Å; λ_2 = 1,5444 Å), configuração Bragg-Brentano (30 kV, 15 mA) e medições na gama angular 2 ≤ 2θ ≤ 50 com um passo angular de 0,01˚ e com uma velocidade de análise de 2˚/min. Para a apresentação de alguns padrões de difração dos materiais recorreu-se a um outro difratómetro Rigaku, modelo SmartLab, com fonte de radiação de cobre (λ_1 = 1,54059 Å; λ_2 = 1,5444 Å), configuração Bragg-Brentano (45 kV, 200 mA) e medições na gama angular 2 ≤ 2θ ≤ 50 com um passo angular de 0,02˚ e com uma velocidade de análise

de 10˚/min. Estes ensaios de caraterização foram feitas no Instituto de Física de Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto (IFIMUP).

2.5.3. Microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espetroscopia dispersiva de raios-X

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma técnica que consiste numa análise da superfície da amostra com obtenção de imagens com elevada profundidade de campo e topografia tridimensional. O SEM é constituído por um canhão de eletrões, um sistema de lentes, sistema de vácuo, câmara para a amostra e detetores. O feixe de eletrões varre sequencialmente uma amostra horizontalmente em direções perpendiculares (x e y), ocorrendo a emissão de eletrões secundários (ES), eletrões retrodifundidos (ER) e fotões de raios-X. Por último, estes eletrões emitidos serão detetados através de detetores incluídos no interior da câmara. Por sua vez, o detetor irá converter os valores de intensidade num valor correspondente a uma escala de cinza, dando origem a uma imagem. Os eletrões fornecem diferentes tipos de informação como: contraste topográfico ou visualização da textura e rugosidade da amostra a uma alta resolução (ES); informação química devido às diferenças dos números atómicos dos materiais que constituem a superfície da amostra (ER); distribuição elementar (mapas de raios-X).[73] Relativamente ao tipo de vácuo, esta técnica divide-se em três tipos: alto vácuo, baixo vácuo e meio ambiental. A escolha é feita consoante o tipo de amostra a analisar (seca/ húmida, condutora/ não condutora). Este equipamento tipicamente acoplado com a técnica de espetroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), consiste numa técnica de microanálise de raios-X, a qual fornece informação sobre a composição química da amostra para elementos com número atómico $Z > 3$. De forma resumida, um feixe de eletrões ao incidir na superfície da amostra leva à formação de raios-X, cuja energia é caraterística de cada elemento, permitindo assim a identificação qualitativa da composição elementar da amostra em questão.[73] De forma a garantir uma elevada qualidade dos resultados, é determinante uma preparação adequada destes materiais, de forma a impedir problemas como acumulação de carga na superfície do material, a qual afeta a imagem de SEM obtida. Para isso, o procedimento de preparação da amostra deve incluir a imobilização da amostra em fita condutora de carbono e o revestimento com um filme fino metálico (Au, Pd, etc.). O filme fino metálico promove a condutividade da amostra que por sua vez irá entrar em contacto com árgon gasoso e um campo elétrico. Por sua vez, o árgon apenas interfere no processo de deposição do material condutor sobre a amostra. Desta forma, é possível assegurar que a amostra é eletronicamente condutiva resultando na ejeção de todos os eletrões que a atingem.[73]

As análises por microscopia eletrónica de varrimento e espetroscopia dispersiva de raios-X foram efetuadas com o recurso a um microscópio eletrónico de varrimento FEI Quanta 400 FEG ESEM, equipado com um espetrómetro EDAX Genesis X4M. As amostras em pó foram previamente submetidas a um processo de deposição de um filme fino de Au/Pd. Estes ensaios de caraterização foram realizados no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

2.5.4. Termogravimetria

A análise termogravimétrica é uma técnica experimental em que a variação de massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou do tempo. A amostra é tipicamente aquecida a uma velocidade constante (designada de análise dinâmica) ou sujeita a uma temperatura constante (designada de análise isotérmica). A própria atmosfera utilizada desempenha um papel fundamental, podendo esta ser reativa, oxidante ou inerte. Os resultados desta análise são geralmente exibidos em forma de curva TGA, massa ou percentagem de massa em função da temperatura e/ou tempo. Um fator complementar e importante é o uso da derivada da curva TGA em função da temperatura ou tempo (DTG) facilitando a visualização das diferentes etapas da curva, como eventuais perdas ou mesmo acréscimos de massa. Existem vários fatores que podem estar por detrás destes diferentes patamares observáveis na curva TGA, como por exemplo, evaporação de constituintes voláteis, perda de humidade, adsorção de gases, decomposição oxidativa de substâncias orgânicas no ar ou oxigénio, decomposição térmica em atmosfera inerte com formação de produtos gasosos, reações de condensação, etc.[76] Relativamente ao modo de preparação, devem-se efetuar pesagens em cadinhos de alumínio (5 pesagens na ordem dos mg e calcular a sua média), sendo depois a amostra transferida para cadinhos de porcelana que irão ser colocados no aparelho com os parâmetros desejáveis selecionados. É de salientar a importância da realização de uma medição da linha de base (cadinho sem amostra), na medida em que permite avaliar possíveis contaminações ou aumento de humidades. Para este tipo de equipamento também é feita uma calibração, sendo os calibrantes utilizados à base de iodo e estanho. O uso destes é feita conforme a temperatura de análise, tipo de cadinho, atmosfera, etc.

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 (≈ 20˚C) até aos 800 ˚C, com um varrimento de 5 ˚C/min. Estas análises foram efetuadas no Laboratório de Métodos Instrumentais do

Departamento de Química e Bioquímica, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (DQB/FCUP).

2.5.5. Espetroscopia de fotoluminescência

A espetroscopia de fotoluminescência é a técnica que permite estudar o processo de fotoluminescência de uma determinada amostra, seja ela em solução ou estado sólido, quando exposta a uma radiação eletromagnética. Normalmente, os componentes instrumentais assentes nesta técnica incluem uma fonte de luz, seletor de comprimento de onda de excitação e emissão, câmara de amostra, detetor, dispositivo de saída e um controlador de computador para a aquisição e análise de dados (figura 10).

A intensidade de luminescência é diretamente proporcional à intensidade da fonte de luz e, portanto, a utilização de uma fonte de elevada intensidade traduz-se no aumento da sensibilidade e redução dos limites de deteção na análise.[77] Neste estudo, recorreu-se a uma lâmpada de xénon como fonte de excitação, que proporciona uma ampla gama de comprimento de onda, maior segurança e um menor custo.[78]

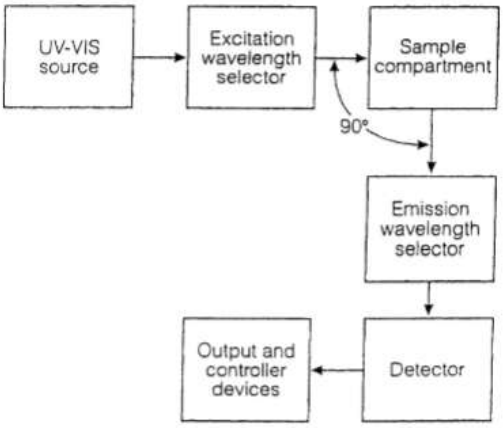

Figura 10 - Ilustração de um diagrama esquemático geral de um fluorímetro.[14]

Os filtros ou monocromadores são os componentes do espetrómetro que atuam como seletores de comprimento de onda. A utilização de filtros permite a obtenção de melhores limites de deteção, tornando-os mais adequados para análises quantitativas, sendo que apresenta a limitação no varrimento do comprimento de onda desejável para a aquisição de espetros de emissão. Dada a intenção de se obter informação espetral de emissão e excitação, o uso de monocromadores torna-se no componente mais atrativo como seletores de comprimento de onda.[77] O recurso a monocromadores duplos é recomendável para amostras de baixa emissão permitindo uma excelente rejeição de luz dispersa e um aumento da razão sinal/ruído.[78]

Com o avanço da tecnologia, existem detetores que permitem não apenas a aquisição de fluorescência espetral, cinética e medidas de fosforescência como também a medição do tempo de vida útil na gama dos microssegundos e segundos. Estas apresentam algumas vantagens como estudos em tempo real e a capacidade de obter informações espetrais completas de forma instantânea facilitando a análise qualitativa e reduzindo o tempo de análise.[77] Dentro da classe de fototubos a vácuo existem os

tubos fotomultiplicadores (PMTs), como por exemplo: PMTs padrão até 1010 nm, PMTs de alta velocidade até 850 nm, MCP-PMT até 850 nm, NIR-PMTs até 1700 nm e PMTs fechados. Caso não seja possível obter o feixe espectral com o uso de PMTs ou este seja um processo dispendioso, existe o método alternativo assente na utilização de detetores analógicos de extrema relevância para aplicações de alto nível de luz e de alto alcance dinâmico.[78]

Por último, o computador é conectado a este aparelho instrumental com o intuito de controlar a aquisição de dados e armazenar, manipular e analisar os dados espetrais.

Os espetros de fluorescência em solução foram obtidos com recurso a um fluorímetro Horiba QuantaMaster 8075-21, utilizando cuvetes de quartzo com as quatro faces transparentes instalado num suporte sob agitação magnética.

A fotoluminescência de estado sólido foi realizada colocando diretamente as amostras em pó entre placas de quartzo. As medições de luminescência foram efetuadas com o auxílio de um espetrofotómetro UV-Vis-NIR Edindurgh instruments FLSP920, equipado com uma lâmpada de xénon 450W como fonte de excitação. Relativamente, às medições dos tempos de vida de luminescência foram feitas com recurso a uma lâmpada de xénon a 60W (frequência de 100 Hz) e um tubo fotomultiplicador Hamamatsu R928P para o registo de emissão. Os estudos de fotoluminescência em estado sólido foram realizados na Universidade de Ghent, na Bélgica.

2.5.6. Espetrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente

O ICP-OES é uma técnica que permite medir a radiação eletromagnética emitida por um eletrão, aquando da sua relaxação, de um estado de energia superior (estado excitado) para um estado de energia fundamental sob a forma de fotões com determinada frequência e com comprimento de onda caraterístico para cada elemento. Depois de vários processos físico-químicos, tais como dessolvatação, vaporização, dissociação e atomização, as amostras são introduzidas sob a forma de aerossóis em plasma.[79] Para converter a amostra em aerossol é necessária a presença de um gás de arrasto (árgon), sendo este quimicamente inerte, com uma elevada energia de ionização e emissão de um espetro relativamente simples gerando pouca interferência espetral na emissão.[80] A ionização, induzida por colisões do árgon, desencadeia sucessivas reações em cadeia, provocando assim a quebra dos átomos de árgon em iões e eletrões livres, sendo este fenómeno conhecido como a descarga de plasma indutivamente acoplado.[81] Normalmente, as componentes instrumentais assentes nesta técnica incluem gerador de radiofrequências, fonte de ICP (constituída pela bobine

de indução e tocha), sistema para introduzir a amostra (constituído pelo nebulizador e câmara de nebulização), colimador (inclui lentes e espelhos), sistema de dispersão e um detetor.[80]

As análises de ICP-OES foram efetuadas com recurso ao instrumento da PerkinElmer Optima 4300 DV, na Universidade de Santiago de Compostela.

2.6. Reagentes utilizados

Na presente secção irão ser apresentados todos os reagentes e solventes utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho experimental, tendo sido aplicados tal como obtidos sem qualquer tipo de tratamento prévio. Seguem-se os reagentes tendo em conta o seu nome, respetivo grau de pureza e marca: nitrato de zinco hexahidratado (99,0%, Sigma-Aldrich), 2-metilimidazol (99,0%, Sigma-Aldrich), cloreto de zircónio (IV) (≥99,5%, Aldrich), ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (98%, Aldrich), cloreto de európio (III) hexahidratado (99,90%, Aldrich), cloreto de térbio (III) hexahidratado (99,90%, Aldrich), ácido acético glacial (100%, tungstato de sódio diidratado (≥99,5%, Sigma-Aldrich), cloreto de potássio (99,5%, Merck), ácido acético glacial (100%, Merck), nitrato de európio (III) pentahidratado (99,9%, Aldrich), nitrato de térbio (III) pentahidratado (99,9%, Aldrich), ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (99%, Aldrich). Também para os solventes se teve em conta o nome, tal como o respetivo grau de pureza e marca: metanol (≥99,9%, Fisher), DMF (≥99,5%, Fisher), etanol (99,8%, Fisher), acetona ((≥99%, Merck). No âmbito da deteção de iões de metais pesados utilizaram-se soluções padrão de nitrato de cádmio (II) (99%, BDH Chemicals), nitrato de ferro (III) (99,5%, BDH Chemicals), nitrato de crómio (III) (99%, BDH Chemicals) e nitrato de chumbo (II) (99,9%, Merck). Na preparação da solução de cobre (II) utilizou-se como reagente cloreto de cobre (II) dihidratado (≥99%, Sigma-Aldrich).

3. Caracterização dos materiais preparados

A caraterização dos materiais preparados foi efetuada com recurso a diferentes técnicas, de forma a avaliar as suas propriedades físicas e químicas. Para tal, foram aplicadas técnicas de espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X de pós (PXRD), microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espetroscopia de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS) e termogravimetria (TGA).

3.1. Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de espetroscopia de FTIR permite identificar grupos funcionais e ligações presentes na amostra e, posteriormente, verificar se o material obtido foi corretamente sintetizado. Os espetros vibracionais do ZIF-8 sintetizado à temperatura ambiente e assistido por micro-ondas são representados na figura 11, enquanto que a atribuição das principais bandas observadas é apresentada na tabela 5. Nos presentes espetros deverá ser possível observar as bandas caraterísticas do ZIF-8, sendo estas maioritariamente associadas a vibrações de ligações químicas referentes à parte orgânica e uma banda associada à parte metálica (Zn-N).

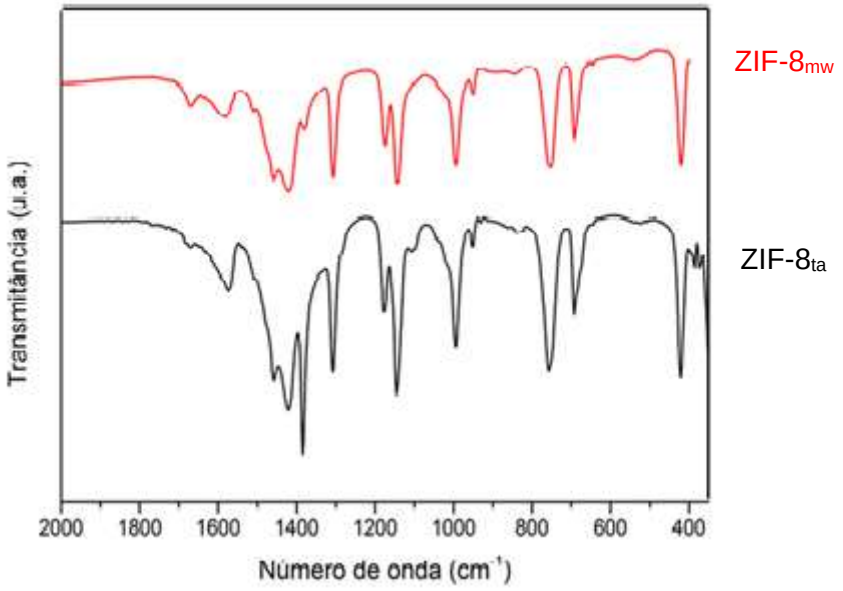

Figura 11 - Espetros vibracionais obtidos por FTIR para o ZIF-8_{ta} (a preto) e ZIF-8_{mw} (a vermelho), no intervalo de 2000 a 350 cm^{-1}.

Tabela 5 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais ZIF-8_{ta} e ZIF-8_{mw}.

Vibração de Ligação[1,19]	ZIF-8_{ta}	ZIF-8_{mw}
ν (C=N)	1574	1579
ν (C-N)	1146	1144
ν (anel imidazol)	1350-1550	1350-1550
δ (C-N)	995	993
δ (C-H)	758	752
δ (anel imidazol)	692	692
ν (Zn-N)	420	420

O espetro vibracional exibe a presença das bandas caraterísticas do ZIF-8, nomeadamente bandas associadas a modos de vibração de estiramento do anel imidazol, no intervalo 1350-1550 cm^{-1}, modos de deformação angular das ligações C-N no plano e fora do plano do anel imidazol compreendidas no intervalo 993-995 cm^{-1} e 692 cm^{-1}, respetivamente. A banda localizada a 1574 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação C=N, enquanto que, a banda situada no extremo do espetro vibracional (420 cm^{-1}) é a única banda associada à parte metálica, ou seja, à vibração de estiramento da ligação Zn-N. Esta análise feita para o ZIF-8_{ta} também se adequa ao ZIF-8_{mw}, uma vez que os valores de número de onda experimentais são concordantes para ambos os materiais sintetizados. Em suma, a concordância entre os dois espetros é um bom indicador do êxito da preparação do MOF, na medida em que se observa o conjunto de bandas caraterísticas do ZIF-8 no espetro do material preparado, de acordo com o que é descrito na literatura.[64,82]

Os espetros vibracionais do MIL-140A sintetizado no forno sob aquecimento e assistido por micro-ondas é apresentado na figura 12 e, a atribuição das principais bandas observadas é apresentada na tabela 6. Nos presentes espetros é possível observar as bandas caraterísticas do MIL-140A, em particular as bandas associadas às vibrações do grupo carboxilato e à vibração da parte metálica Zr a menores números de onda.

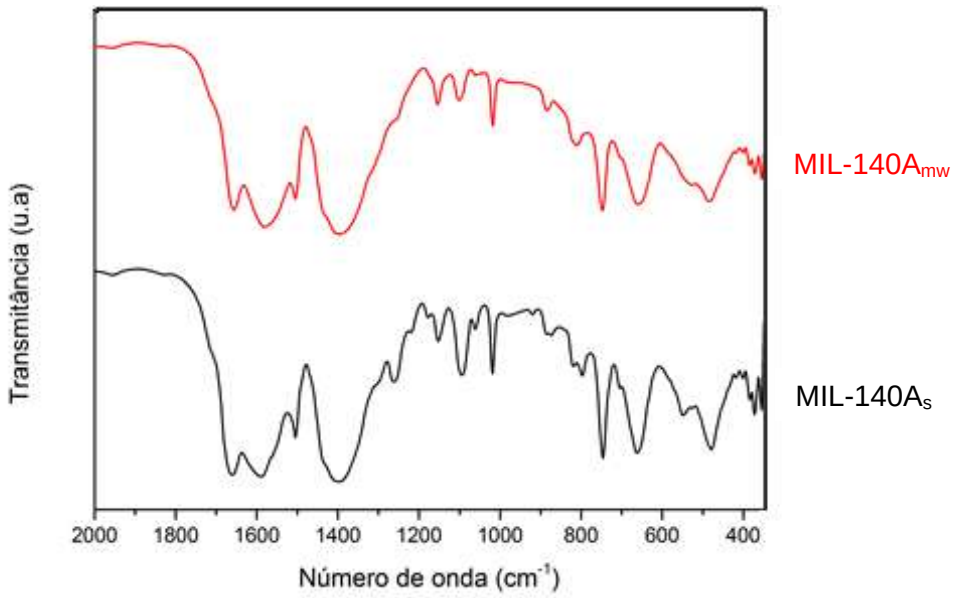

Figura 12 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o MIL-140A$_s$ (a preto) e MIL-140A$_{mw}$ (a vermelho), no intervalo de 2000 a 350 cm^{-1}.

Tabela 6 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais MIL-140A$_s$ e MIL-140A$_{mw}$.

Vibração de Ligação[68,82,83]	MIL-140A$_s$	MIL-140A$_{mw}$
ν (C=O)	1660	1657
ν_{as}(O-C=O)	1589	1581
ν_s(O-C=O)	1396	1396
ν_{as}(O-Zr-O)	661	660
ν_s(O-Zr-O)	478	482
γ(C-H)	746	748
ν(μ_3-O)	548	526

Através do espetro é possível analisar algumas bandas caraterísticas do MIL-140A$_s$, ou seja, as bandas 1589 cm^{-1} e a 1396 cm^{-1} associadas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico, respetivamente, dos grupos carboxilato coordenado a zircónio. As bandas associadas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico da ligação Zr-O são observadas a 661 e 478 cm^{-1},respetivamente. A banda localizada a 1660 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento da ligação C=O associado ao ligando orgânico (ácido benzeno-1,4-dicarboxílico). De igual forma, é possível realizar a mesma análise para o espetro obtido para o MIL-140A$_{mw}$, uma vez que os valores de número de onda experimentais são concordantes para ambos os materiais sintetizados. Em suma, verifica-se a presença das vibrações caraterísticas da coordenação do centro metálico aos grupos carboxilatos dos respetivos ligandos, pelo que o material sintetizado segundo os dois métodos se adequa ao material pretendido, indo ao encontro do que é descrito na literatura.[68,83,84]

3.2. Difração de raios-X de pós

A difração de raios-X de pós em análise estrutural providencia informação detalhada da estrutura cristalina e dos arranjos supramoleculares de estados sólidos. Fornece informações sobre a posição relativa dos átomos, comprimentos e ângulos das ligações, ângulos de torção, conformação e flexibilidade do material. É de extrema importância o uso desta técnica na caraterização das redes metalo-orgânicas uma vez que, com ela é possível identificar o material sintetizado através da análise dos padrões de difração apresentados. Os difratogramas obtidos para o ZIF-8 isolado através de dois métodos distintos estão apresentados na figura 13, acompanhado do difratograma correspondente ao ZIF-8 simulado obtido através do software Mercury da Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

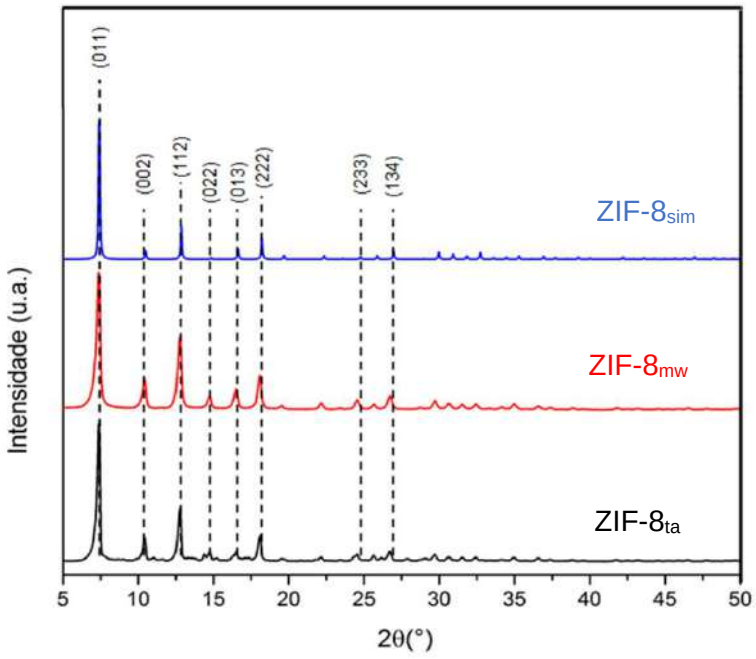

Figura 13 - Difratogramas de raios-X de pós para as amostras ZIF-8_{ta} (a preto), ZIF-8_{mw} (a vermelho) e ZIF-$8_{simulado}$ (a azul), e respetiva correspondência entre os picos de difração registados e os índices de Miller, no intervalo entre 5 e 50°.

Os difratogramas de raios-X de pós revelam os picos de difração típicos do ZIF-8, nomeadamente, a ângulos 2θ de 7,4° (011), 10,4° (002), 12,8° (112), 14,8° (022), 16,5° (013), 18,1° (222), 24,6° (233), 26,7° (134) para o ZIF-8 à temperatura ambiente. Da mesma forma, verificou-se coerência para os valores de 2θ do ZIF-8 assistido por micro-ondas. Dada a concordância entre a posição e a intensidade dos picos de difração com os resultados obtidos pela literatura,[82] conclui-se que as sínteses do ZIF-8 pelos dois métodos foram efetuadas com sucesso.

Os difratogramas obtidos para o MIL-140A isolado através de dois métodos distintos estão apresentados na figura 14, juntamente com o difratograma correspondente ao MIL-140A simulado.

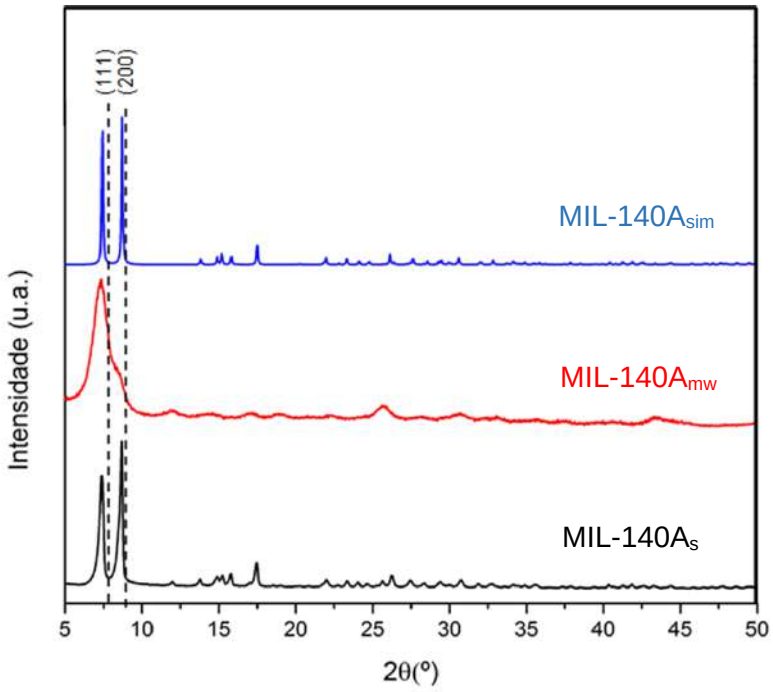

Figura 14 - Difratogramas de raios-X de pós para as amostras MIL-140A$_s$ (a preto), Mil-140A$_{mw}$ (a vermelho) e MIL-140A$_{simulado}$ (a azul), e respetiva correspondência entre os picos de difração registados e os índices de Miller, no intervalo entre 5 e 50°.

Os difratogramas de raios-X de pós revelam os picos de difração típicos do MIL-140A, nomeadamente, a ângulos 2θ de 7,3° (111) e 8,5° (200) para o MIL-140A por síntese solvotérmica.[65,68] Da mesma forma, verificou-se que os valores de 2θ do MIL-140A assistido por micro-ondas estão coerentes com o descrito na literatura. No entanto, o difratograma obtido para o MIL-140A$_{mw}$ apresenta os dois picos caraterísticos menos definidos do que o difratograma anterior, sugerindo um menor grau de cristalinidade. Isto, pode dever-se às quantidades usadas de percursor metálico e de ligando orgânico, uma vez que esta síntese é altamente dependente das concentrações destes. A solubilidade dos próprios ligandos em DMF pode ser considerado um fator decisivo para a cristalização destes materiais.[85] Também o menor tempo de síntese, em particular na síntese assistido por micro-ondas, pode condicionar a cristalinidade do material. Contudo, independentemente do método utilizado, no final obteve-se um material cristalino e dada a concordância entre a posição dos picos de difração com os resultados obtidos da literatura,[65,68] conclui-se que a síntese do MIL-140A foi realizada com sucesso.

3.3. Microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espetroscopia dispersiva de raios-X

Com a presente técnica é possível realizar uma análise da superfície da amostra e adquirir informação estrutural relativa à textura, rugosidade e morfologia do material em estudo. Relativamente à técnica da EDS, esta permite uma microanálise química elementar das diferentes amostras e dá a conhecer as suas quantidades relativas. As imagens que ilustram a morfologia do ZIF-8 à temperatura ambiente são apresentadas na figura 15, acompanhadas dos respetivos resultados da análise de EDS.

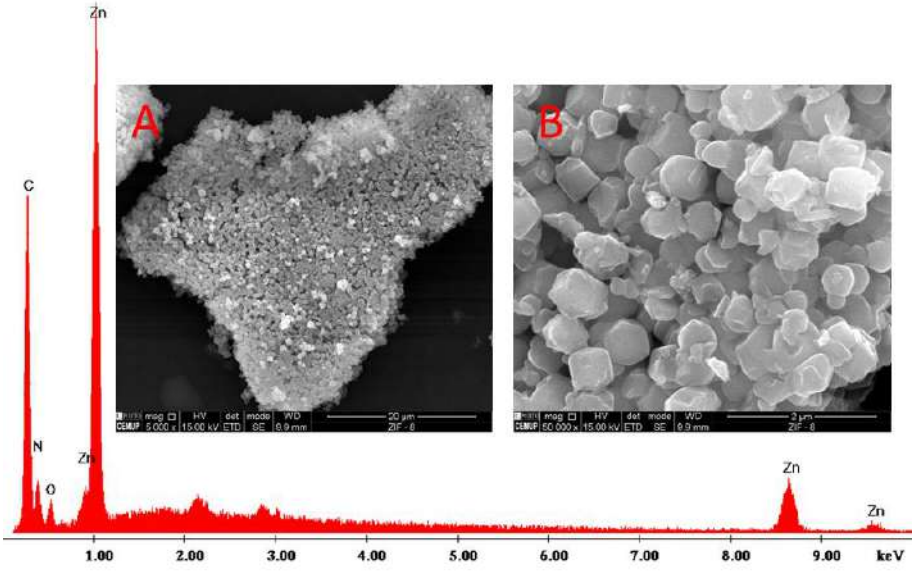

Figura 15 - Micrografias captadas por SEM para o ZIF-8_{ta} obtidas com ampliações de (A), 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS.

As micrografias obtidas para o ZIF-8_{ta} revelam partículas de morfologia regular que se apresentam como dodecaedros rômbicos. Estes são distribuídos de forma uniforme e com tamanho médio de 553,7 ± 19,5 nm. O espetro de EDS mostra a presença de zinco como o principal constituinte, bem como, de azoto proveniente do ligando orgânico. Com estes resultados de caraterização, é possível apontar para o êxito da sua preparação através do primeiro método empregue, sendo estes concordantes com os resultados obtidos da literatura.[82]

As imagens que ilustram a morfologia do material ZIF-8 assistido por micro-ondas são apresentadas na figura 16, acompanhadas dos respetivos resultados da análise de EDS.

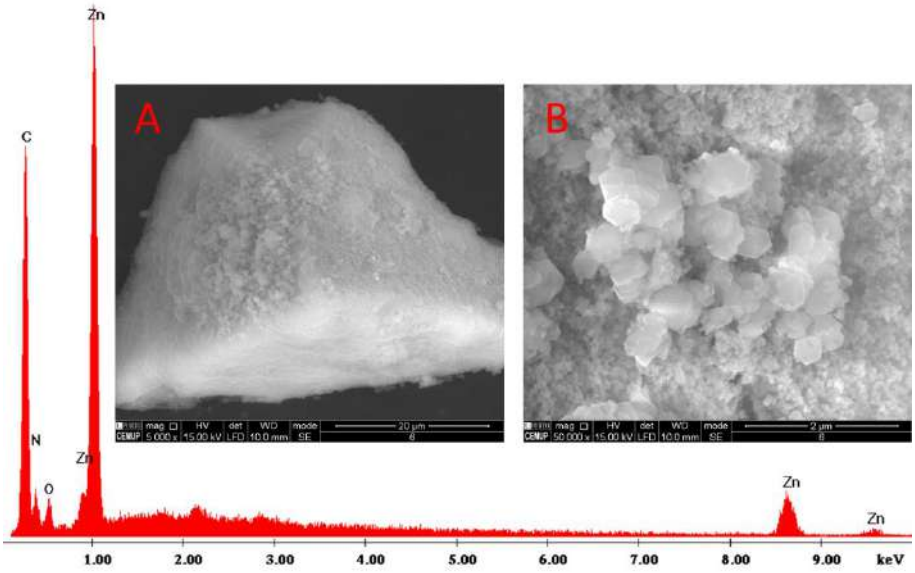

Figura 16 - Micrografias captadas por SEM para o ZIF-8_{MW} obtidas com ampliações de (A), 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS.

As micrografias de alta resolução obtidas para o ZIF-8_{mw} revelam ter semelhanças com as obtidas para o ZIF-8_{ta}, sendo também possível observar partículas com a forma de dodecaedros rômbicos ainda que menos uniformes e com menor cristalinidade, confirmando o resultado obtido por XRD. Denota-se a visualização de um aspeto homogéneo e com tamanho médio de 376,6 ± 12,5 nm. A análise da EDS confirma a homogeneidade de composição da amostra tal como revela a presença dos elementos constituintes do ZIF-8. Em suma, é possível apontar para o sucesso na preparação do ZIF-8_{mw}, sendo estes concordantes com os resultados obtidos da literatura.[85]

Os resultados obtidos por SEM/EDS para o MIL-140A_s são apresentados na figura 17.

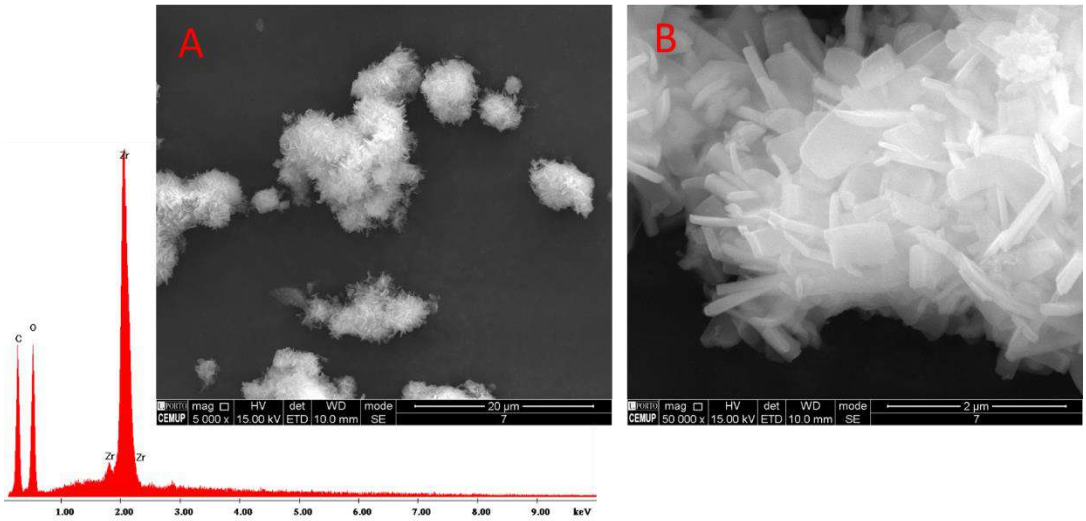

Figura 17 - Micrografias captadas por SEM para o MIL-140A_s obtidas com ampliações de (A), 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS.

A micrografia captada por SEM com uma maior ampliação exibe a presença de partículas em forma de plaquetas que se combinam entre si formando aglomerados. Estas apresentam uma dimensão curta e são distribuídas maioritariamente de forma perpendicular e, desta forma, remete para uma estrutura fina para quem observa. Normalmente, estas partículas apresentam um tamanho médio entre 2 e 10 μm e uma espessura média de 147,7 ± 12,8 nm. O espetro EDS revela a presença de zircónio como o principal constituinte e, portanto, tendo em conta estes resultados, a preparação deste MOF segundo o método empregue foi efetuada com sucesso dada a concordância estabelecida com os resultados obtidos na literatura.[65,86]

As imagens que ilustram a morfologia do material MIL-140A assistido por micro-ondas são apresentadas na figura 18, acompanhadas dos respetivos resultados da análise de EDS.

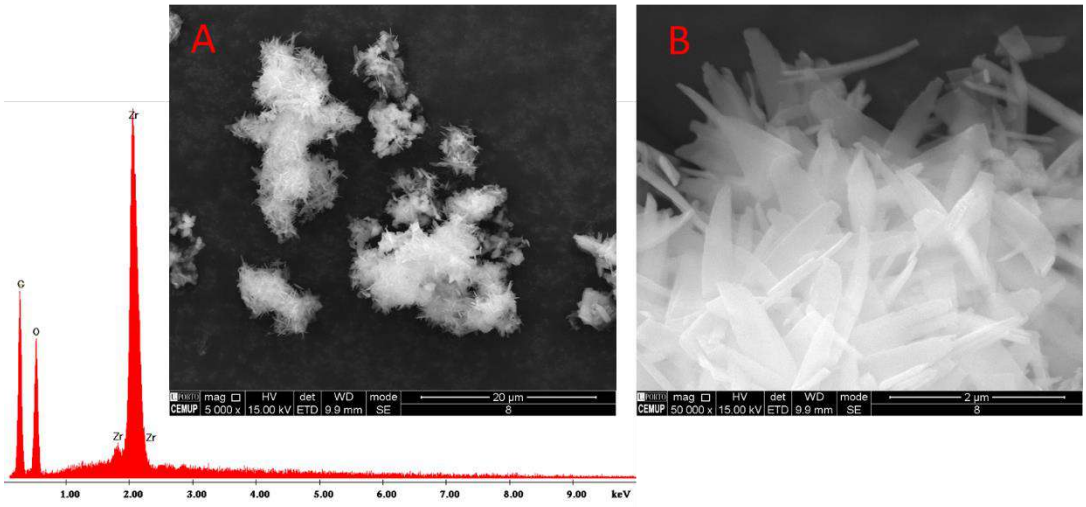

Figura 18 - Micrografias captadas por SEM para o MIL-140A$_{mw}$ obtidas com ampliações de (A), 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS.

Tendo em conta as ilustrações de alta resolução obtidas para o MIL-140A$_{mw}$, é possível observar aglomerados de plaquetas de forma bem fina e com uma espessura média de 158,3 ± 13,9 nm distribuídos maioritariamente de forma perpendicular tal como observável na micrografia relativa ao MIL-140A$_{s}$. A análise por EDS confirma a homogeneidade de composição da amostra, bem como revela a presença do principal elemento constituinte do MIL-140A, o elemento zircónio. Em suma, a preparação deste material assistido por micro-ondas também foi efetuada com êxito, uma vez que os resultados aqui presentes são coerentes com os resultados descritos na literatura.[65,69,86]

3.4. Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica de análise utilizada na determinação da estabilidade térmica do material. Com esta técnica é possível conhecer o comportamento que o material terá quando sujeito a aquecimento e, consequentemente, as alterações na massa do material, permitindo assim estabelecer uma avaliação em termos de estabilidade entre o ligando e o centro metálico presentes no material. A análise termogravimétrica obtida para o ZIF-8_{ta} sintetizado encontra-se representada na figura 19.

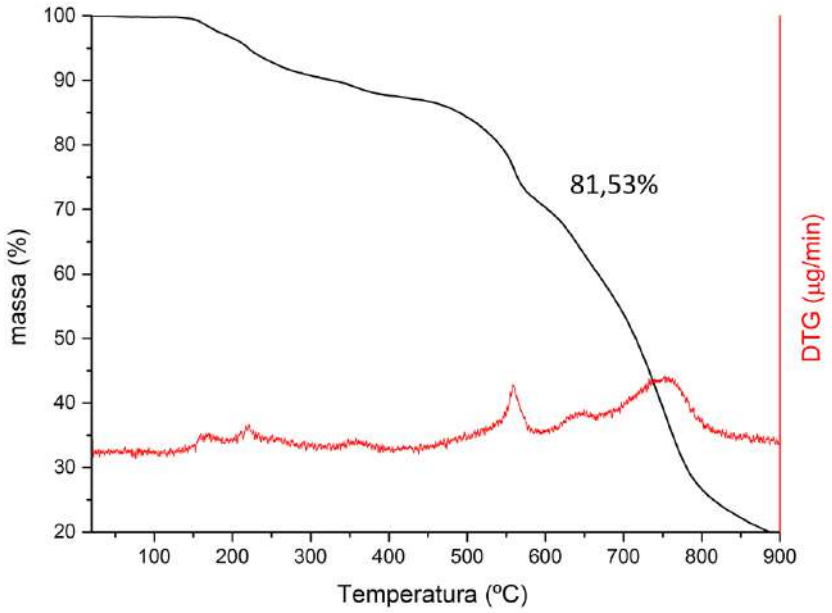

Figura 19 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) para a amostra ZIF-8_{ta}, no intervalo de temperatura entre 20 e 900°C.

Através do termograma obtido para o ZIF-8_{ta}, é possível observar uma perda de massa menor (11,8%) no intervalo 150-400°C, o que pode representar a evaporação de moléculas incorporadas no interior dos poros como por exemplo, o solvente metanol. No entanto, a perda de massa mais acentuada inicia-se a cerca dos 550°C, e pode ser atribuída à perda de moléculas do ligando orgânico (2-MeIM), resultando assim no colapso da estrutura, tendo sido registada uma perda de massa total de 81,5%. Os resultados obtidos apontam para o êxito da sua preparação através de outra técnica de caraterização, dada a concordância com os resultados obtidos da literatura.[82]

A análise termogravimétrica obtida para o ZIF-8_{mw} sintetizado encontra-se representada na figura 20.

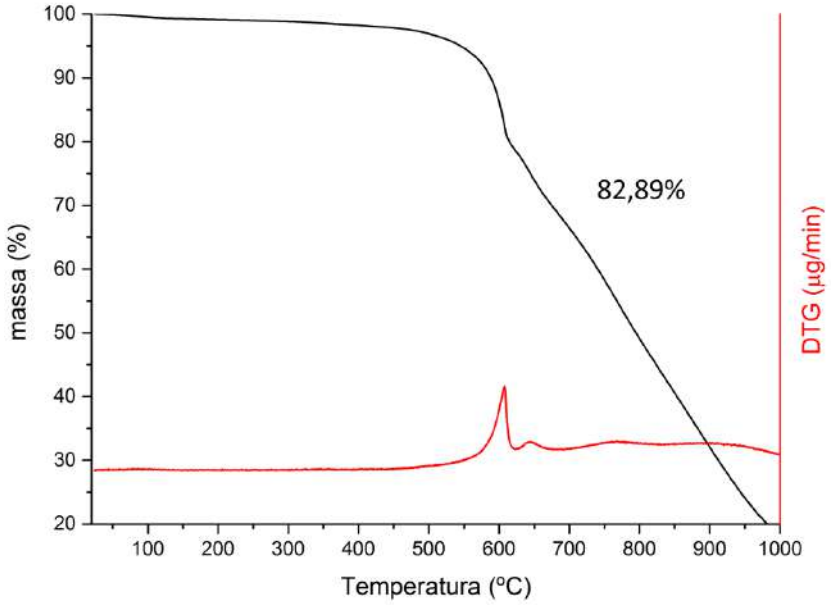

Figura 20 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) para a amostra ZIF-8_{mw}, no intervalo de temperatura entre 20 e 1000°C.

O termograma obtido para o ZIF-8_{mw} exibe uma perda de massa caraterística no intervalo de temperatura 500-600°C que toma um valor de 10,6%, podendo dever-se à perda de moléculas do ligando orgânico (2-MeIM). Tendo em conta, que não se observa qualquer perda de massa significativa até ao ponto de rotura da estrutura verifica-se uma excelente estabilidade térmica do material e, consequentemente, as presentes cavidades do material não estão a ser ocupadas por moléculas do solvente (metanol) ao contrário do que foi observado para o ZIF-8_{ta}. O resultado da análise termogravimétrica obtido para o ZIF-8_{mw} regista uma perda de massa total de 82,9%, levando também ao colapso da estrutura. Os resultados obtidos apontam para o êxito da sua preparação dada a concordância com os resultados da literatura.[82] O resultado da análise termogravimétrica para a amostra de MIL-140A_s está representado na figura 21.

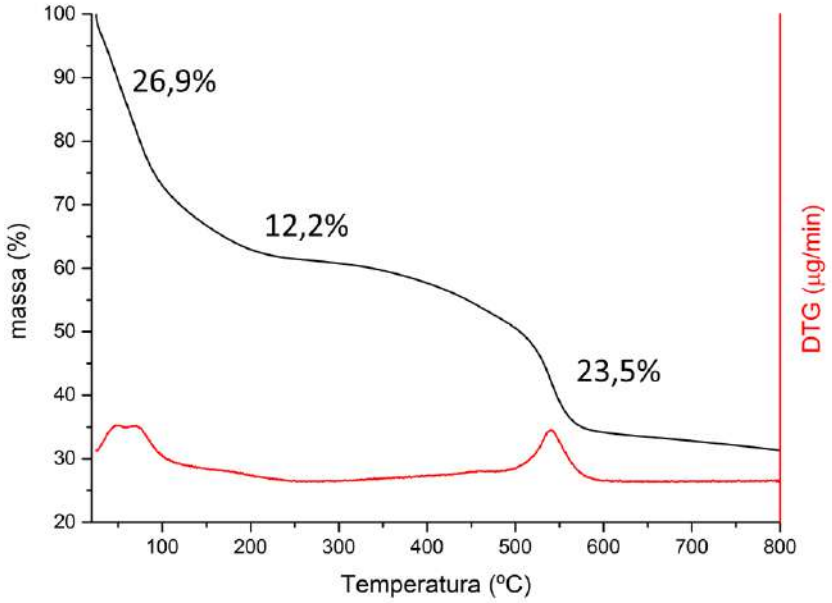

Figura 21 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) para a amostra MIL-140A_s, no intervalo de temperatura entre 20 e 800°C.

O termograma obtido para o MIL-140A_s regista três perdas de massa, representando uma perda de massa total de 72,62%. A primeira perda de massa ocorre até cerca dos 100ºC (26,9%) e corresponde à evaporação de moléculas de água adsorvidas. De seguida, observa-se uma nova perda de massa no intervalo 100-300°C (12,2%), que deverá corresponder à evaporação de moléculas do solvente (DMF). A cerca de 400°C e até 600°C (23,5%), verifica-se uma nova perda de massa, sendo esta bem acentuada, associada à decomposição do material, nomeadamente, perda de moléculas do ligando orgânico (BDC). O facto de não se verificar perda de massa significativa até ao ponto de rotura da estrutura sugere uma considerável estabilidade térmica por parte do material sintetizado.[83,87]

A análise termogravimétrica obtida para o MIL-140A_{mw} sintetizado encontra-se representada na figura 22.

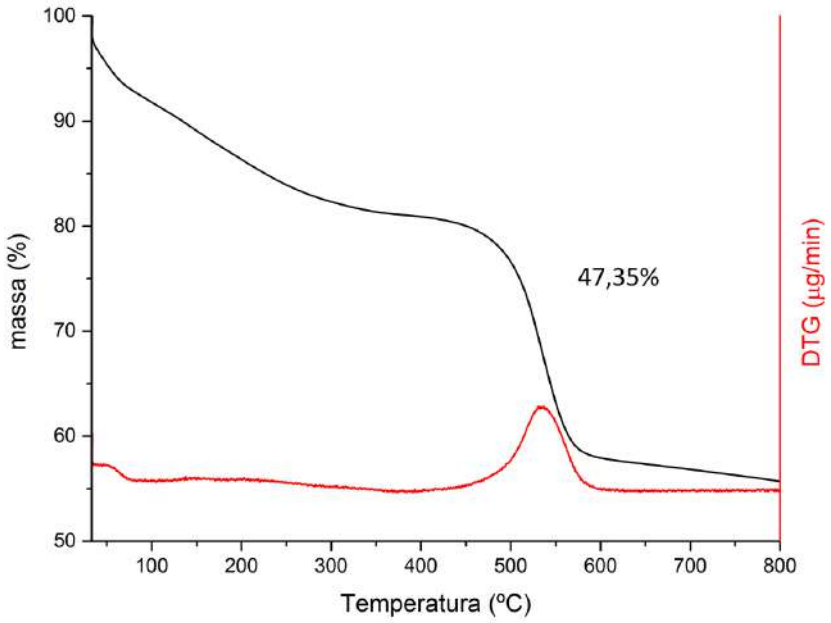

Figura 22 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) para a amostra MIL-140A$_{mw}$, no intervalo de temperatura entre 33 e 800°C.

O resultado da análise termogravimétrica obtido para o MIL-140A MW apresenta um perfil semelhante ao observado para o MIL-140A F, na medida em que também se registou três perdas de massa, sendo que, neste ensaio se obteve uma perda de massa total de 47,35%. A primeira perda de massa ocorre até cerca dos 100ºC (8,2%) e corresponde à evaporação de moléculas de água adsorvidas. De seguida, observa-se uma nova perda de massa no intervalo 200-400°C (5,4%), que deverá corresponder à evaporação de moléculas do solvente (DMF). Por último, no intervalo de 500-600°C regista-se uma nova perda de massa mais acentuada (18,7%) associada à decomposição do material, nomeadamente, perda de moléculas do ligando orgânico (BDC). Mais uma vez se constata que não ocorre perda de massa significativa até cerca de 500 ºC sugerindo uma boa estabilidade térmica por parte deste material.[83,87]

4. Caraterização de materiais luminescentes

4.1. Caracterização dos polioxometalatos do tipo $[LnW_{10}O_{36}]^{9-}$

Os polioxometalatos (POMs) do tipo $[LnW_{10}O_{36}]^{9-}$ com iões európio (III) e térbio (III) foram caraterizadas através das técnicas de FTIR e TGA, com o objetivo de confirmar a sua estrutura. Os POMs $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$ e $[TbW_{10}O_{36}]^{9-}$ terão a designação de EuW_{10} e TbW_{10}, respetivamente.

4.1.1. Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de espetroscopia de FTIR permitiu identificar as vibrações associadas às bandas características e confirmar a correta preparação do composto por comparação com a literatura. Os espetros vibracionais dos dois POMs sintetizados são apresentados na figura 23 e a atribuição das principais bandas observadas é apresentada na tabela 7.

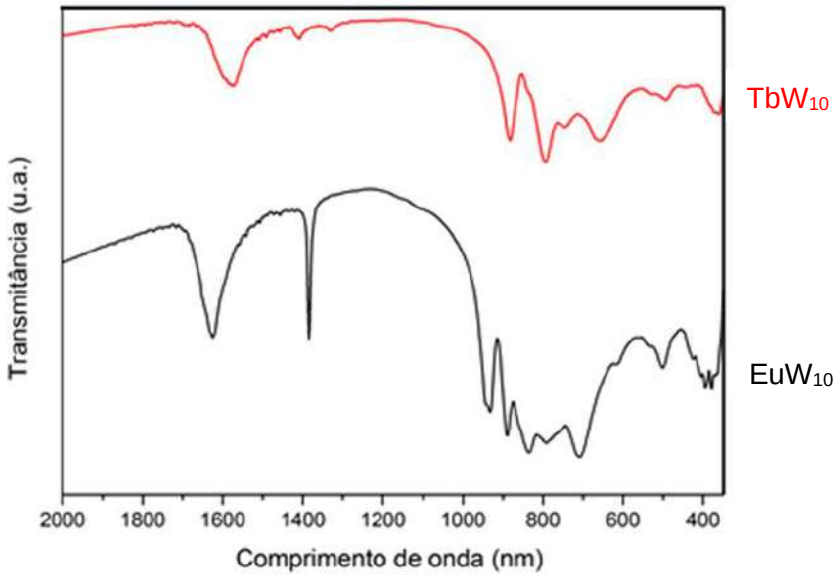

Figura 23 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o EuW_{10} (a preto) e TbW_{10} (a vermelho), no intervalo de 2000 a 350 cm^{-1}.

Tabela 7 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho dos POMs estudados e respetivo número de onda.

Vibração de Ligação[88,89]	Número de onda (cm^{-1}) $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$	Número de onda (cm^{-1}) $[TbW_{10}O_{36}]^{9-}$
$\nu_{as}(W\text{-}O_d)$	931	933
ν $(W\text{-}O_b\text{-}W)$	833	843
$\nu_{as}(W\text{-}O_c\text{-}W)$	791	793
$\nu_{s}(W\text{-}O_c\text{-}W)$	708	706

Através dos espetros obtidos é possível observar as bandas caraterísticas dos polioxometalatos, nomeadamente as bandas de estiramento W-O_d, W-O_b e W-O_c, com O_d, O_b e O_c a representarem um oxigénio terminal, um oxigénio partilhado por dois octaedros através de um canto e um oxigénio partilhado por dois octaedros através de uma aresta, respetivamente. Relativamente à estrutura dos polioxometalatos sintetizados, esta apenas difere no ião Ln^{3+} que liga as duas unidades $[W_5O_{18}]$ e daí, o facto de o perfil dos dois espetros ser semelhante.

4.1.2. Termogravimetria

A aplicação desta técnica a estes compostos teve como objetivo a determinação do grau de hidratação. Para tal, foi determinada a perda de massa total de cada polioxometalato na região entre a temperatura ambiente e os 150°C. As análises termogravimétricas obtidas para os polioxometalatos estão representadas na figura 24.

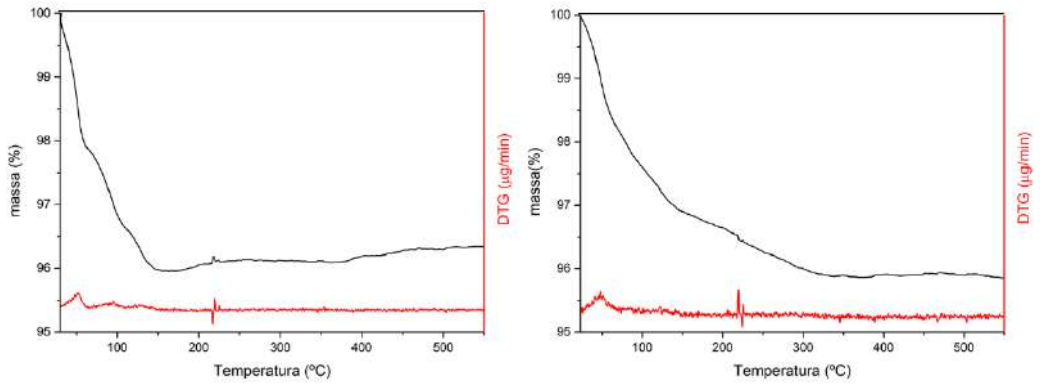

Figura 24 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) obtidos para os polioxometalatos EuW_{10} (à esquerda) e TbW_{10} (à direita).

Os termogramas obtidos para o EuW_{10} e TbW_{10} registam perdas de massa até 150ºC de 4,2% e 3,3%, respetivamente. Para estes compostos não são observáveis perdas de massa adicionais que possam estar relacionados com a destruição das estruturas dos mesmos. Para o EuW_{10}, a perda de massa observada equivale à perda de 7 moléculas de água por cada molécula de polioxometalato, resultando na fórmula de $K_9[EuW_{10}O_{36}]\cdot 7H_2O$. Já para o TbW_{10}, a perda de massa equivale à perda de 5 moléculas de água por cada molécula de polioxometalato, sendo possível determinar a sua fórmula como $K_9[TbW_{10}O_{36}]\cdot 5H_2O$.

4.2. Caraterização de materiais compósitos do tipo POM@MOF

A caraterização química e estrutural dos materiais compósitos sintetizados foi efetuada com o auxílio de diferentes técnicas, como forma de avaliar a integridade das redes metalo-orgânicas e verificar a incorporação dos complexos de lantanídeo nos

suportes porosos. Para tal, foram aplicadas técnicas de FTIR, PXRD, SEM-EDS, espetrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e espetroscopia de fotoluminescência.

4.2.1. Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de espetroscopia de FTIR permite verificar se houve preservação das estruturas dos polioxometalatos e das redes metalo-orgânicas, através da identificação das vibrações caraterísticas dos compósitos. Os espetros vibracionais dos compósitos Eu@Z_{ta} e Eu@Z_{mw} segundo os dois métodos (impregnação e *in situ*) são apresentados nas figuras 25 e 26, respetivamente, acompanhadas dos espetros do respetivo POM e MOF isolado para uma melhor comparação, enquanto que a atribuição das principais bandas observadas para os compósitos Eu@Z_{ta} e Eu@Zmw são apresentadas nas tabelas 8 e 9, respetivamente.

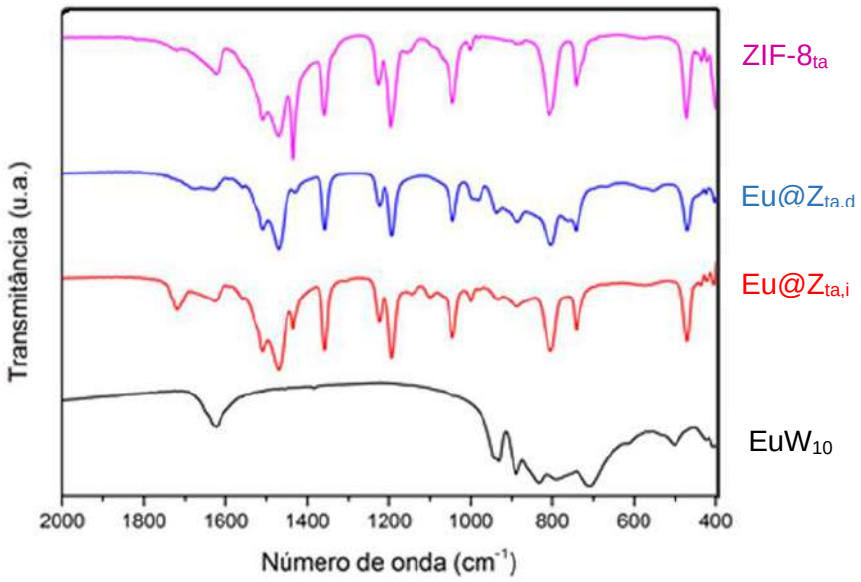

Figura 25 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o EuW_{10} (a preto), Eu@$Z_{ta,i}$ (a vermelho), Eu@$Z_{ta,d}$ (a azul) e ZIF-8_{ta} (a rosa), no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1}.

Tabela 8 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais compósitos $Eu@Z_{ta,i}$ e $Eu@Z_{ta,d}$, EuW_{10} e $ZIF\text{-}8_{ta}$.

Vibração	EuW_{10}	$Eu@Z_{ta,i}$	$Eu@Z_{ta,d}$	$ZIF\text{-}8_{ta}$
ν (C=N)		1577	1577	1574
ν (C-N)		1144	1144	1146
δ (C-N)		995	993	995
δ (C-H)		754	752	758
δ (anel)		692	692	692
$\nu_{as}(W\text{-}O_d)$	931	933	937	
ν (W-O_b-W)	833	837	835	
ν_{as}(W-O_c-W)	791	-	-	
ν_s(W-O_c-W)	708	-	-	
ν (Zn-N)		420	420	420

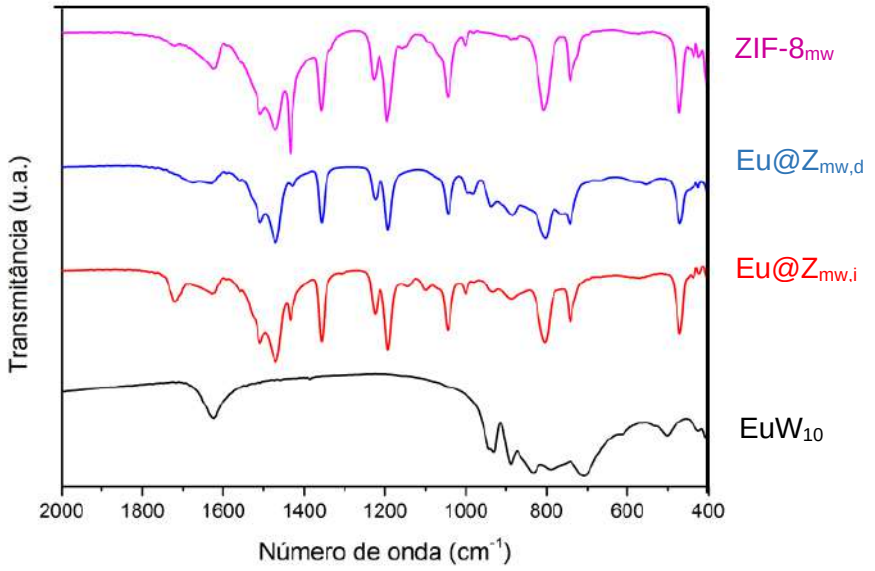

Figura 26 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o EuW_{10} (a preto), $Eu@Z_{mw,i}$ (a vermelho), $Eu@Z_{mw,d}$ (a azul) e $ZIF\text{-}8_{mw}$ (a rosa), no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1}.

Tabela 9 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais compósitos $Eu@Z_{mw,i}$ e $Eu@Z_{mw,d}$, EuW_{10} e $ZIF\text{-}8_{mw}$, respetivamente.

Vibração	EuW_{10}	$Eu@Z_{mw,i}$	$Eu@Z_{mw,d}$	$ZIF\text{-}8_{mw}$
ν (C=N)		1587	1579	1579
ν (C-N)		1144	1141	1144
δ (C-N)		993	993	993
δ (C-H)		752	752	752
δ (anel)		692	692	692
$\nu_{as}(W\text{-}O_d)$	931	947	947	
ν $(W\text{-}O_b\text{-}W)$	833	835	833	
$\nu_{as}(W\text{-}O_c\text{-}W)$	791	-	-	
$\nu_s(W\text{-}O_c\text{-}W)$	708	-	-	
ν (Zn-N)		420	418	420

Os espetros obtidos para os compósitos luminescentes com base em complexos de Eu^{3+} e ZIF-8 (à temperatura ambiente e assistido por micro-ondas) por impregnação ou síntese *in situ* exibem as bandas caraterísticas do ZIF-8 associadas aos modos de vibração de estiramento e de deformação das ligações C-N do anel imidazol, tal como as vibrações referentes à parte metálica (Zn-N), sugerindo assim a preservação das estruturas das redes metalo-orgânicas. A identificação das bandas associadas às vibrações de estiramento do polioxometalato pode confirmar a manutenção da sua estrutura e a sua presença nos compósitos. A sobreposição de algumas bandas associadas ao ZIF-8 com as bandas características do POM, dificulta a identificação de alguma vibração de estiramento do POM no compósito. Para além disso, o facto de as quantidades de POM serem consideravelmente inferiores às quantidades de MOF, pode também provocar dificuldades na observação das bandas do POM no compósito. Ainda assim, é possível observar as bandas associadas às vibrações $\nu_{as}(W\text{-}O_d)$, ν $(W\text{-}O_b\text{-}W)$ e $\nu_{as}(W\text{-}O_c\text{-}W)$ nos espetros dos compósitos, indicando a presença do POM. No entanto, recomenda-se o auxílio de outras técnicas de caraterização como forma de confirmar a incorporação do EuW_{10} nas cavidades das redes metalo-orgânicas. Os materiais compósitos com base no TbW_{10} e $ZIF\text{-}8_{ta}$ também foram sujeitos a este tipo de análise,

pelo que os espetros vibracionais para os compósitos Tb@Z_{ta} segundo os dois métodos (impregnação e *in situ*) são apresentados na figura 27, acompanhados dos respetivos espetros de POM e MOF isolados, enquanto que a atribuição das principais bandas observadas para os compósitos é apresentada na tabela 10.

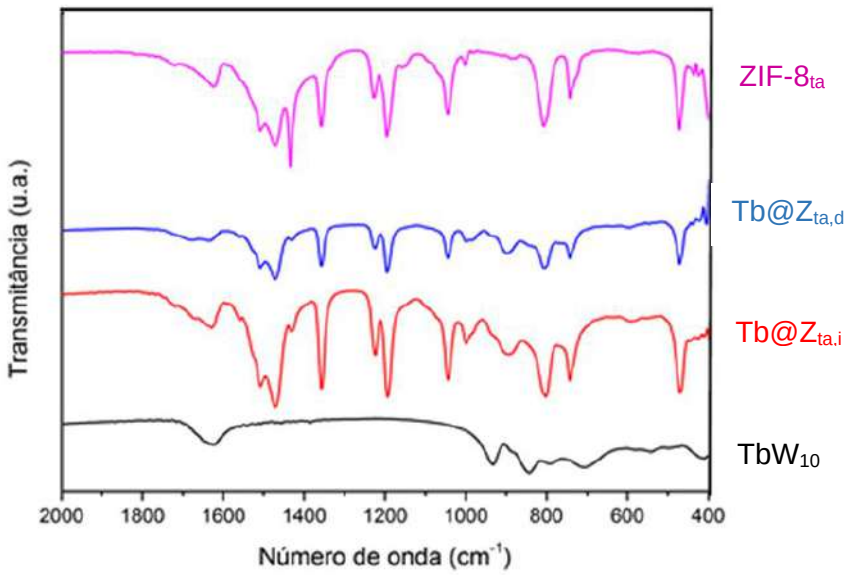

Figura 27 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o TbW_{10} (a preto), Tb@$Z_{ta,i}$ (a vermelho), Tb@$Z_{ta,d}$ (a azul) e ZIF-8_{ta} (a rosa), no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1}.

Tal como observado para os espetros de infravermelho dos compósitos Eu@Z_{ta} (impregnação e in situ), pela análise dos espetros destes compósitos é possível verificar a presença das vibrações caraterísticas do ZIF-8, sugerindo assim a preservação das estruturas das redes metalo-orgânicas. Também se identifica bandas correspondentes ao polioxometalato, nomeadamente as bandas associadas às vibrações ν_{as}(W-O_d), ν (W-O_b-W). A dificuldade na visualização das restantes bandas deve-se às razões anteriormente mencionadas para o EuW_{10} (sobreposição das bandas do MOF e menor quantidade de POM relativamente ao MOF). Em suma, também é recomendado o uso de outras técnicas de caraterização para confirmar a incorporação do TbW_{10} nas estruturas das redes metalo-orgânicas.

Tabela 10 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais compósitos Tb@$Z_{ta,i}$ e Tb@$Z_{ta,d}$, TbW_{10} e ZIF-8_{ta}, respetivamente.

Vibração	TbW_{10}	Tb@$Z_{ta,i}$	Tb@$Z_{ta.d}$	ZIF-8_{ta}
ν (C=N)		1577	1583	1574
ν (C-N)		1144	1146	1146
δ (C-N)		993	995	995
δ (C-H)		752	758	758
δ (anel)		692	692	692
ν_{as}(W-O_d)	933	949	949	
ν (W-O_b-W)	843	849	849	
ν_{as}(W-O_c-W)	793	-	-	
ν_s(W-O_c-W)	706	-	-	
ν (Zn-N)		420	420	420

Seguem-se os espetros vibracionais dos compósitos Eu@M_s e Tb@M_{mw} segundo os dois métodos (impregnação e *in situ*) que são apresentados nas figuras 28 e 29, respetivamente, acompanhadas dos respetivos espetros POM e MOF. Nas tabelas 11 e 12 são apresentadas as atribuições das principais bandas observadas para os compósitos Eu@M_s e Tb@M_{mw}, respetivamente.

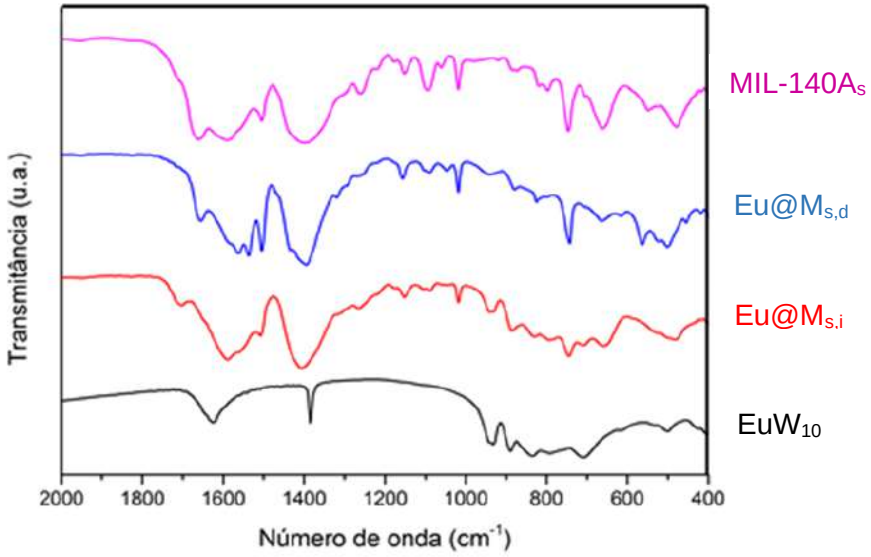

Figura 28 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o EuW_{10} (a preto), $Eu@M_{s,i}$ (a vermelho), $Eu@M_{s,d}$ (azul) e MIL-140A_s (a rosa), no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1}.

Tabela 11 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais compósitos $Eu@M_{s,i}$ e $Eu@M_{s,d}$, EuW_{10} e MIL-140A_s, respetivamente.

Vibração	EuW_{10}	$Eu@M_{s,i}$	$Eu@M_{s,d}$	MIL-140A_s
ν (C=O)		1655	-	1660
ν_{as} (O-C=O)		1562	1589	1589
ν_s (O-C=O)		1394	1406	1396
ν_{as}(W-O_d)	931	941	941	
ν (W-O_b-W)	835	825	831	
ν_{as}(W-O_c-W)	793	-	793	
ν_s(W-O_c-W)	708	-	708	
ν_{as} (O-Zr-O)		665	660	661
ν_s (O-Zr-O)		501	482	478
γ(C-H)		742	744	746

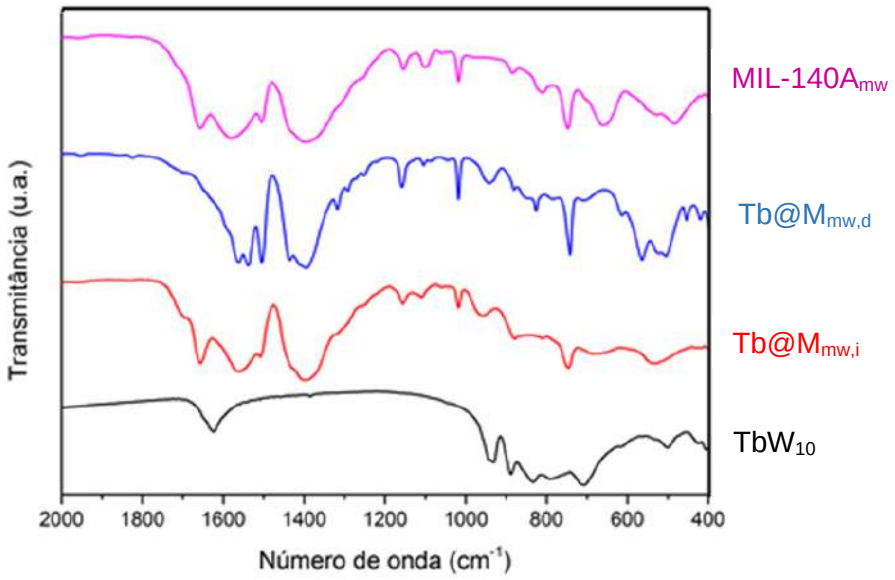

Figura 29 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o TbW_{10} (a preto), $Tb@M_{mw,i}$ (a vermelho), $Tb@M_{mw,d}$ (a azul) e MIL-140A_{mw} (a rosa), no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1}.

Tabela 12 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais compósitos $Tb@M_{mw,i}$ e $Tb@M_{mw,d}$, TbW_{10} e MIL-140A_{mw}, respetivamente.

Vibração	TbW_{10}	$Tb@M_{mw,i}$	$Tb@M_{mw,d}$	MIL-140A_{mw}
ν (C=O)		1655	-	1657
ν_{as} (O-C=O)		1558	1560	1581
ν_s (O-C=O)		1394	1394	1396
ν_{as}(W-O_d)	933	958	943	
ν (W-O_b-W)	843	812	827	
ν_{as}(W-O_c-W)	793	-	-	
ν_s(W-O_c-W)	706	-	-	
ν_{as} (O-Zr-O)		669	613	660
ν_s (O-Zr-O)			482	482
γ(C-H)		746	748	748

Os espetros obtidos para os compósitos Eu@Ms e $Tb@M_{mw}$ por impregnação ou síntese *in situ* apresentam vibrações caraterísticas do MIL-140A, nomeadamente,

bandas atribuídas a modos de vibração de estiramento do grupo carboxilato coordenado ao centro metálico zircónio. Também a presença de bandas associadas à ligação C-H do anel aromático do ligando orgânico, sugerem a preservação das estruturas das redes metalo-orgânicas nos compósitos. A identificação de algumas vibrações de estiramento do polioxometalato permite confirmar a manutenção da sua estrutura e a sua presença na estrutura do MOF. A ausência de algumas bandas típicas do POM poderá ser causada pela sobreposição das bandas do MOF e da menor quantidade de POM relativamente à quantidade utilizada do suporte, como já referido anteriormente. No entanto, é possível observar as bandas associadas às vibrações $\nu_{as}(W\text{-}O_d)$ e $\nu(W\text{-}O_b\text{-}W)$. Tal como observado para os compósitos com base no ZIF-8, recorreu-se a técnicas de caraterização adicionais como forma de confirmar a incorporação do EuW_{10} e TbW_{10} nas estruturas do MIL-140A.

4.2.2. Difração de raios-X de pós

A aplicação da técnica de difração de raios-X providenciou informação quanto à manutenção da integridade da estrutura cristalina das redes metalo-orgânicas, após o processo de incorporação dos polioxometalatos nas cavidades destas estruturas. Os difratogramas obtidos para os compósitos $Eu@Z_{ta}$ e $Eu@Z_{mw}$ segundo os dois métodos (impregnação e *in situ*) são apresentados na figura 30, acompanhadas do difratograma do MOF ZIF-8 simulado para uma melhor comparação.

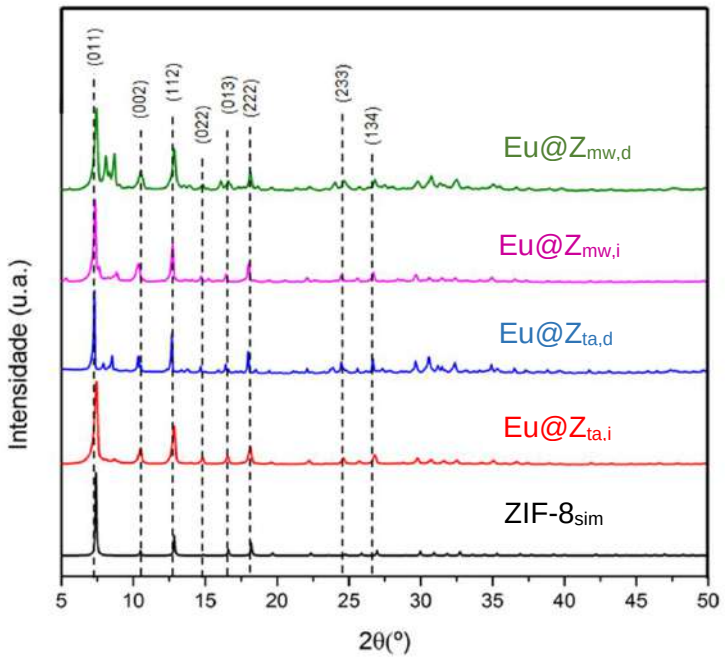

Figura 30 - Difratogramas de raios-X de pós para as amostras ZIF-$8_{simulado}$ (a preto), $Eu@Z_{ta,i}$ (a vermelho) e $Eu@Z_{ta,d}$ (a azul), $Eu@Z_{mw,i}$ (a rosa) e $Eu@Z_{mw,d}$ (a verde), e respetiva atribuição dos índices de Miller, no intervalo entre 5 e 50°.

Os difratogramas de raios-X de pós obtidos para os compósitos em questão revelam os picos de difração caraterísticos do ZIF-8, uma vez que o perfil de difração, a posição e a intensidade dos picos coincide com os dados do ZIF-8 simulado.[82] Em suma, independentemente do método empregue, a estrutura do MOF não sofreu qualquer alteração após o processo de incorporação do EuW_{10}, traduzindo-se assim na preservação da estrutura e cristalinidade do material reportado. Para além disso, observam-se picos de difração adicionais nos difratogramas do $Eu@Z_{mw,d}$ e $Eu@_{Zta,d}$ na região 7 - 9˚, correspondentes ao EuW_{10}.[90,91] A presença destes picos está tipicamente associada à localização mais superficial do POM no suporte poroso ou à presença de agregados. No entanto, tal não se verifica nos compósitos $Eu@Z_{mw,i}$ e $Eu@Z_{ta,i}$ sugerindo uma distribuição mais homogénea do POM na estrutura do MOF.

Os difratogramas obtidos para o $Tb@Z_{ta}$ através de dois métodos distintos estão apresentados na figura 31, acompanhado do difratograma correspondente ao $ZIF\text{-}8_{ta}$ isolado para uma melhor comparação.

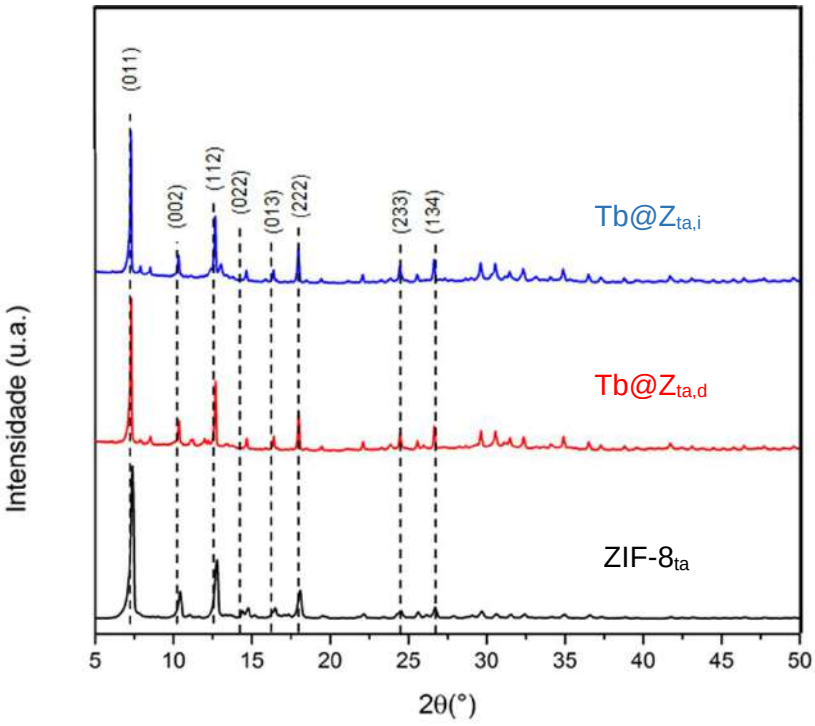

Figura 31 - Difratogramas de raios-X de pós para as amostras $ZIF\text{-}8_{ta}$ (a preto), $Tb@Z_{ta,d}$ (a vermelho) e $Tb@Z_{ta,i}$ (a azul), e respetiva atribuição dos índices de Miller, no intervalo entre 5 e 50°.

Tal como observado nos difratogramas anteriores, os difratogramas destes compósitos apresentam os picos de difração caraterísticos do ZIF-8, com um perfil de difração idêntico ao $ZIF\text{-}8_{ta}$ da partida relativamente à posição e intensidade dos picos. Desta forma, é possível confirmar que a estrutura do MOF se manteve intacta, não sofrendo qualquer alteração na estrutura cristalina, após o processo da incorporação do

TbW_{10}. Os picos de difração correspondentes ao POM, surgem nos difratogramas mas com uma intensidade muito reduzida, sugerindo uma distribuição mais homogénea do POM na estrutura do MOF.

Os materiais compósitos com base no MIL-140A também foram analisados pela técnica de difração de raios-X de pós, com o intuito de avaliar a manutenção da integridade estrutural porosa destes MOFs depois da incorporação dos POMs. Os difratogramas obtidos para os compósitos Eu@M_s e Tb@M_{mw} segundo os dois métodos (impregnação e *in situ*) são apresentados na figura 32, acompanhadas do difratograma do MOF simulado para uma melhor comparação.

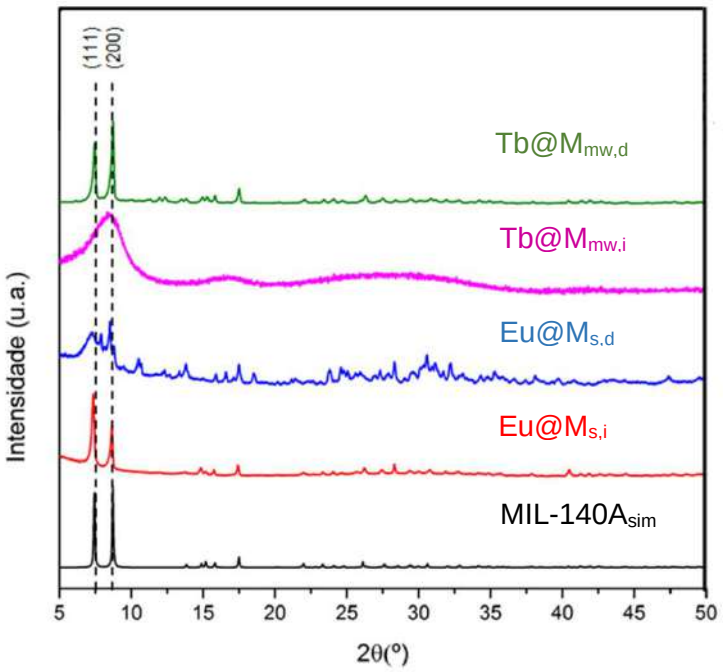

Figura 32 - Difratogramas de raios-X de pós para as amostras MIL-140$A_{simulado}$ (a preto), Eu@$M_{s,i}$ (a vermelho) e Eu@$M_{s,d}$ (a azul), Tb@$M_{mw,i}$ (a rosa) e Tb@$M_{mw,d}$ (a verde), e respetiva atribuição dos índices de Miller, no intervalo entre 5 e 50°.

Na comparação entre os difratogramas obtidos para os compósitos, é notável a visualização de diferenças quanto à cristalinidade do material, uma vez que para o compósito Eu@$M_{s,i}$ e Tb@$M_{mw,d}$, o conjunto de picos de difração encontram-se mais bem definidos, logo com maior grau de cristalinidade quando comparado com os restantes compósitos. No entanto, a posição dos picos para os compósitos em questão, à exceção do Tb@$M_{mw,i}$, coincidem com os resultados obtidos para o MIL-140 A simulado, nomeadamente a 7,3° (111) e 8,5° (200) para o Eu@$M_{s,d}$, 7,4° (111) e 8,7° (200) para o Eu@$M_{s,i}$ e 7,5° (111) e 8,7° (200) para o Tb@$M_{mw,d}$.[65,68] Por outro lado, para o compósito Eu@$M_{s,d}$ é possível observar picos adicionais que poderão estar relacionadas com o EuW_{10}, sendo um bom indicador no sucesso da impregnação destes

nas cavidades do material suporte. Contudo, também existe a hipótese do próprio polioxometalato estar depositado à superfície da estrutura do MOF, visto que não é notório a presença dos picos de difração caraterísticos do MIL-140A. Relativamente ao compósito Tb@$M_{mw,d}$, os picos de difração associados ao TbW_{10} são visíveis sendo que apresentam uma intensidade relativa baixa quando comparado com o compósito Eu@$M_{s,d}$. A ausência ou baixa intensidade dos picos associados ao POM sugerem uma distribuição homogénea do POM na estrutura porosa do suporte.

4.2.3. Microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espetroscopia dispersiva de raios-X

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento permite avaliar a morfologia do material preparado. As figuras 33, 34, 35, 36 e 37 mostram as micrografias obtidas para o compósito Eu@$Z_{ta,i}$, Eu@$Z_{ta,d}$, Eu@$Z_{mw,i}$ e Eu@$Z_{mw,d}$, respetivamente, acompanhadas dos respetivos resultados de análise por EDS.

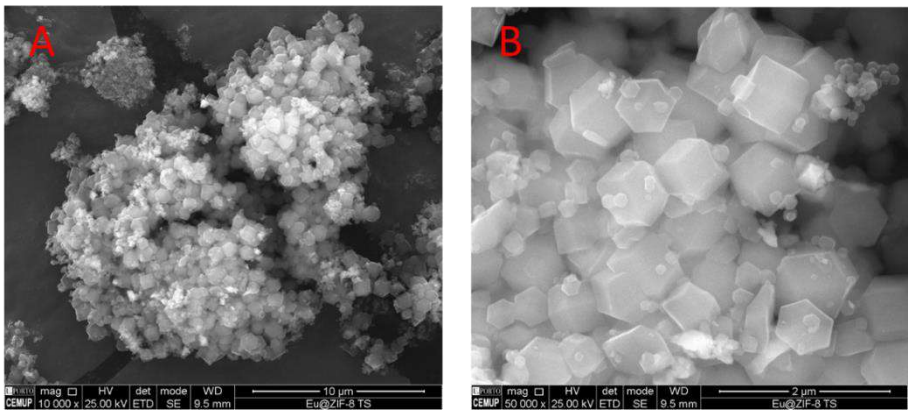

Figura 33 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$Z_{ta,i}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x.

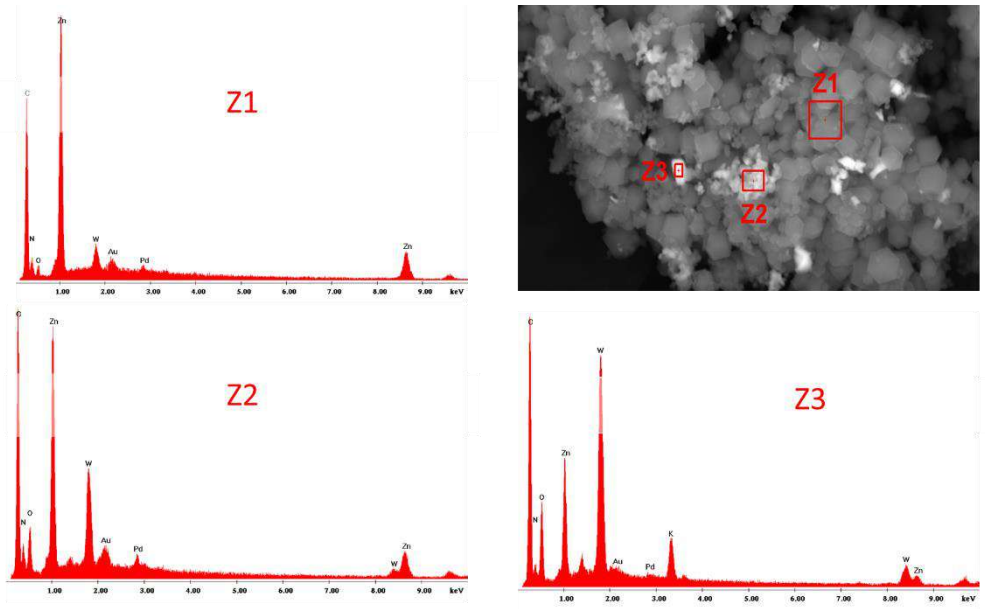

Figura 34 - Micrografia captada por SEM para o Eu@$Z_{ta,i}$ obtida com ampliação de 20 000x, e respetivos espetros de EDS em diferentes zonas da amostra.

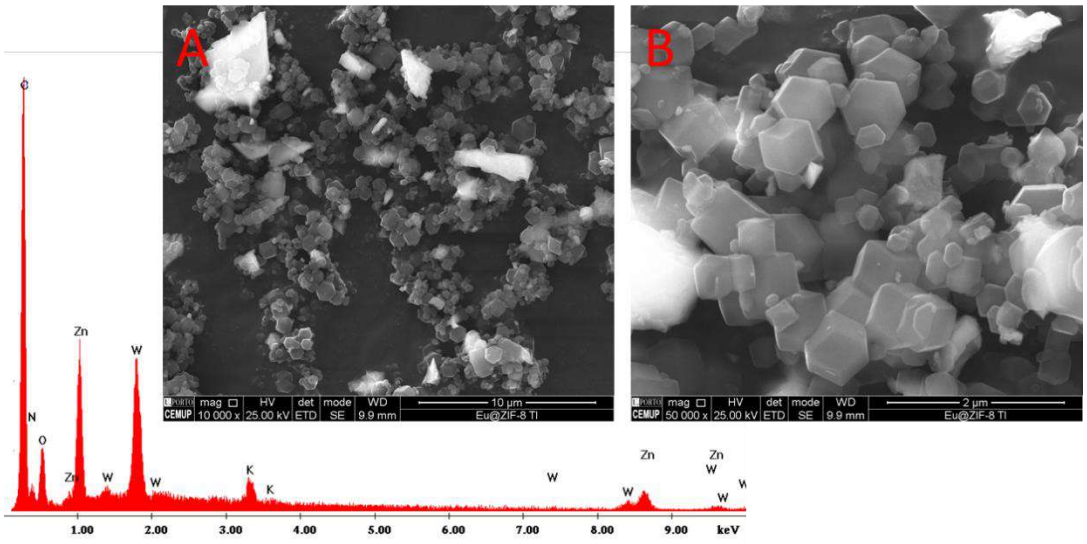

Figura 35 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$Z_{ta,d}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS.

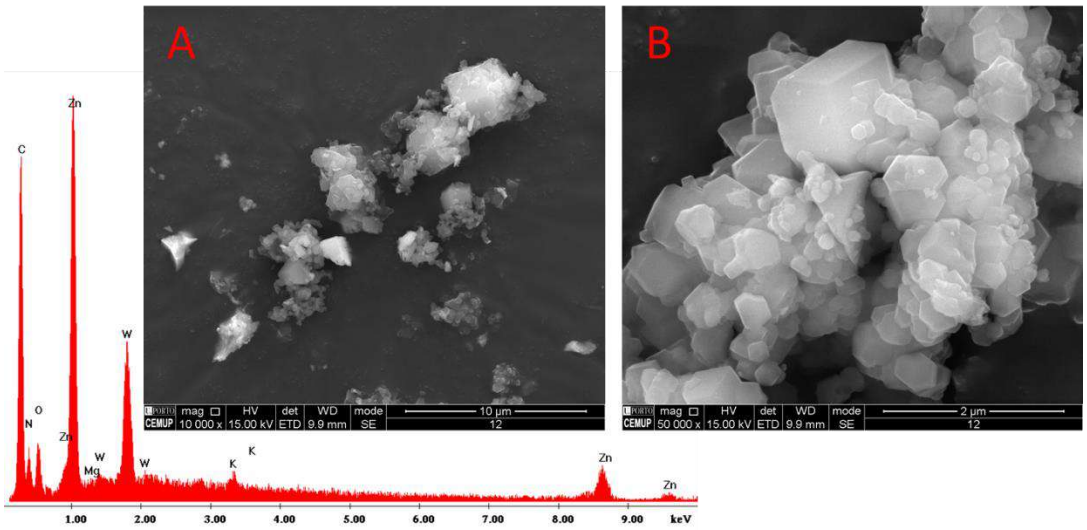

Figura 36 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$Z_{mw,i}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS.

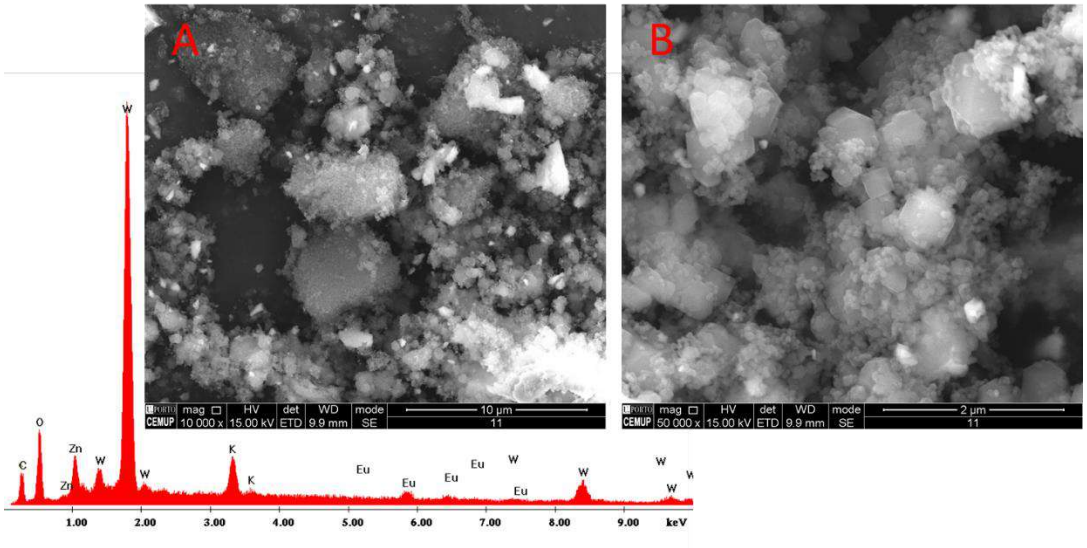

Figura 37 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$Z_{mw,d}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS.

As micrografias obtidas para os materiais compósitos revelam a preservação da morfologia das partículas do MOF e respetivos tamanhos quando comparados com as partículas observadas nas micrografias obtidas para o ZIF-8 reportado. Para uma ampliação de 50 000x, é visível a formação de cristais com formatos de dodecaedros que sugere que a estrutura do MOF se manteve intacta. O Eu@$Z_{ta,i}$, apresenta partículas com tamanho médio de 578,3 ± 11,4 nm, enquanto que para o Eu@$Z_{ta,d}$, o tamanho médio é de 566,9 ± 15,9 nm. A obtenção de valores semelhantes está de acordo com o esperado, uma vez que se tratarm de materiais com a mesma estrutura. O mesmo comportamento também se verifica para o Eu@$Z_{mw,i}$ (com tamanho médio de 388,2 ± 18,4 nm) e Eu@$Z_{mw,d}$ (com tamanho médio de 387,9 ± 19,4 nm). Para além disso, com os diferentes espetros de EDS é possível conhecer a composição elementar presente

para cada zona de análise. De uma maneira geral, é possível observar a presença de zinco proveniente do ZIF-8 e também de tungsténio do polioxometalato, sugerindo a ocorrência de impregnação por parte do EuW_{10}. Também é observável em alguns casos a presença de azoto proveniente do MOF e potássio do contra-ião utilizado. É ainda de referir a presença de zonas mais claras nas micrografias (associadas a elementos mais pesados), correspondentes a zonas de maior aglomeração de POM como evidenciado pela análise de EDS (Figura 34 – Z3). Estas zonas são mais frequentes nas micrografias dos compósitos $Eu@Z_{ta,d}$ e $Eu@Z_{mw,d}$ corroborando os resultados obtidos na análise de XRD.

Também os materiais compósitos com base em POM TbW_{10} foram sujeitos a este tipo de técnicas, com o intuito de avaliar qualitativamente a preservação morfológica das redes em estudo ($ZIF\text{-}8_{ta}$) e a presença do POM nos compósitos. Nas figuras 38 e 39 são apresentadas as micrografias obtidas para os compósitos $Tb@Z_{ta,i}$ e $Tb@Z_{ta,d}$, respetivamente, acompanhadas dos respetivos resultados de análise por EDS.

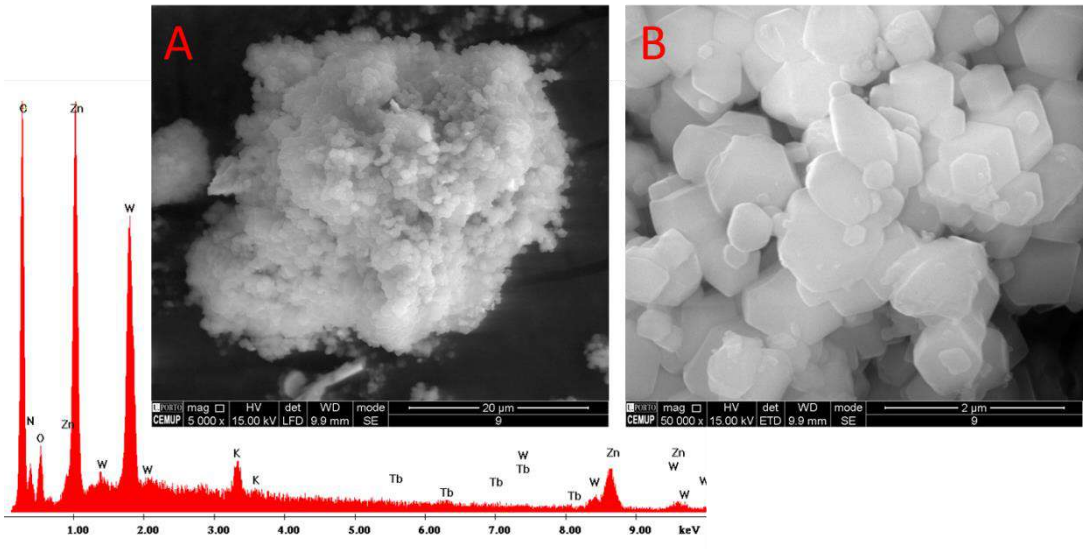

Figura 38 - Micrografias captadas por SEM para o $Tb@Z_{ta,i}$ obtidas com ampliações de (A) 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS.

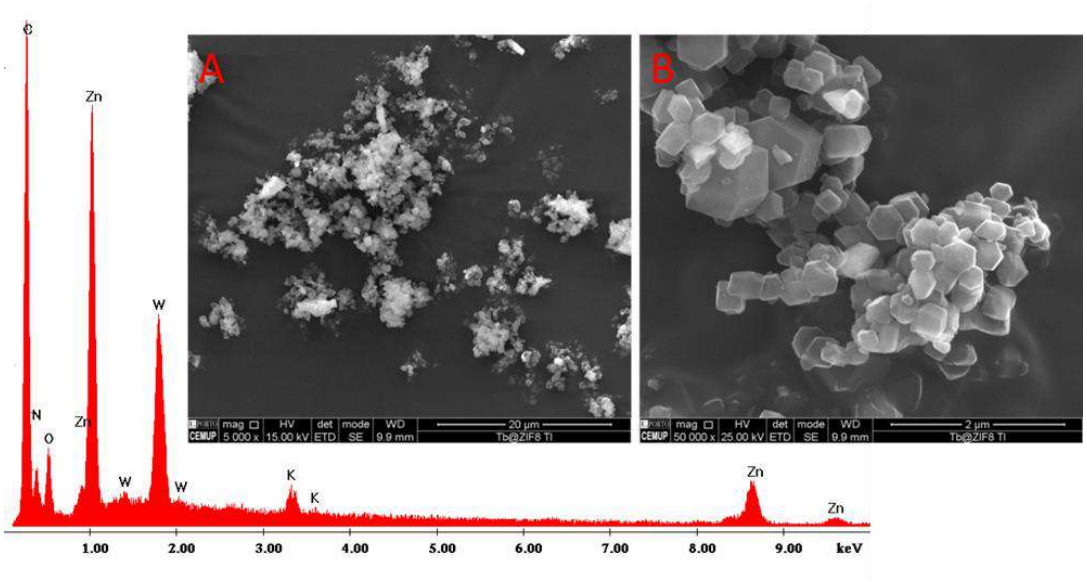

Figura 39 - Micrografias captadas por SEM para o Tb@$Z_{ta,d}$ obtidas com ampliações de (A) 5 000x e (B) 50 000x, e respetivo espetro de EDS.

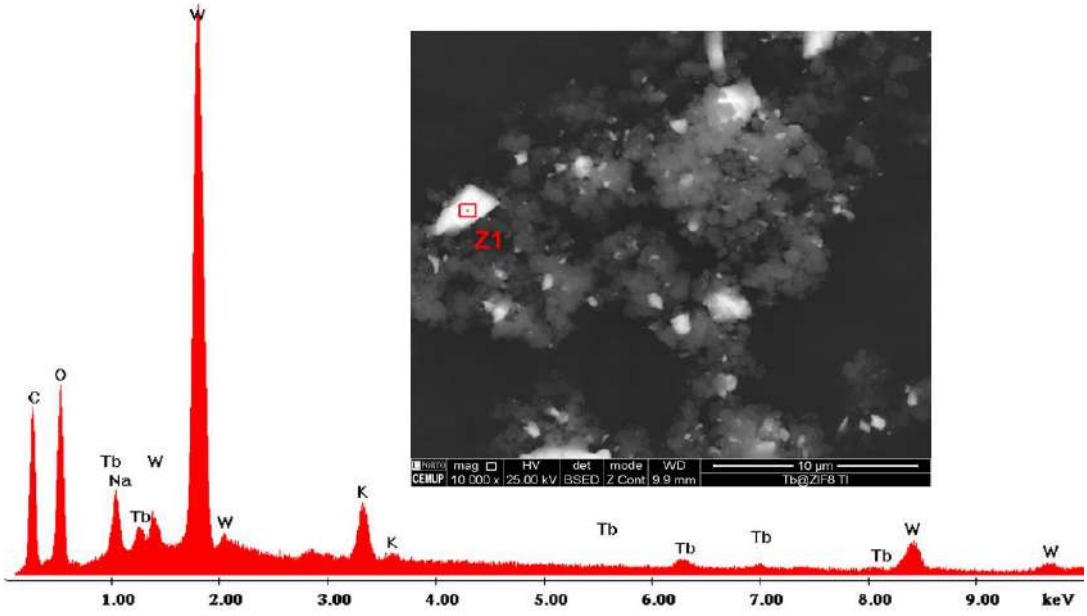

Figura 40 - Micrografias captadas por SEM para o Tb@$Z_{ta,d}$ obtida com ampliação 10 000x, e respetivo espetro de EDS na zona Z1.

As micrografias obtidas para os compósitos Tb@$Z_{ta,i}$ e Tb@$Z_{ta,d}$ mostram a formação de partículas com a forma de dodecaedros de tamanho médio de 525,1 ± 21,5 nm e 429,7 ± 17,1 nm, respetivamente. Tal como observado nos compósitos com base no EuW_{10}, a morfologia do ZIF-8 foi preservada. O modo de eletrões retrodifundidos (figura 40) permite realçar as zonas com diferentes contrastes associados ao número atómico. A zona mais clara Z1 revela maioritariamente a presença de tungsténio, e por isso, deverá corresponder a uma região de aglomeração do POM. No entanto, os espetros globais dos compósitos exibem a presença de zinco e azoto do ZIF-8, assim

como, do tungsténio e térbio provenientes do POM. Também é possível identificar a presença do elemento potássio devido ao uso do composto inorgânico salino (KCl) no processo de síntese do polioxometalato.

As imagens que ilustram a morfologia dos materiais compósitos Eu@$M_{s,i}$, Eu@$M_{s,d}$, Tb@$M_{mw,i}$ e Tb@$M_{mw,d}$ são apresentadas nas figuras 41 a 44, respetivamente, acompanhadas dos respetivos resultados de análise por EDS.

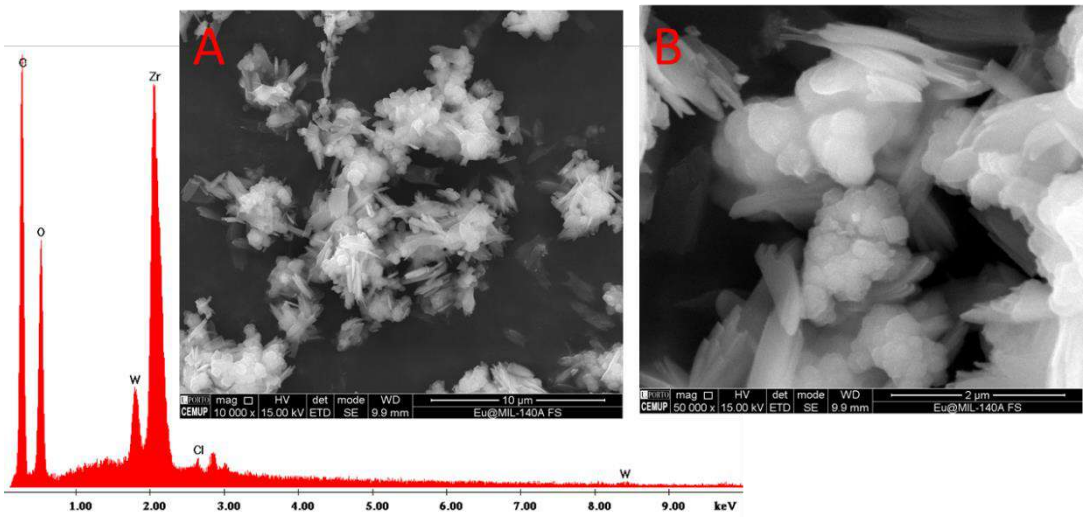

Figura 41 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$M_{s,i}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS.

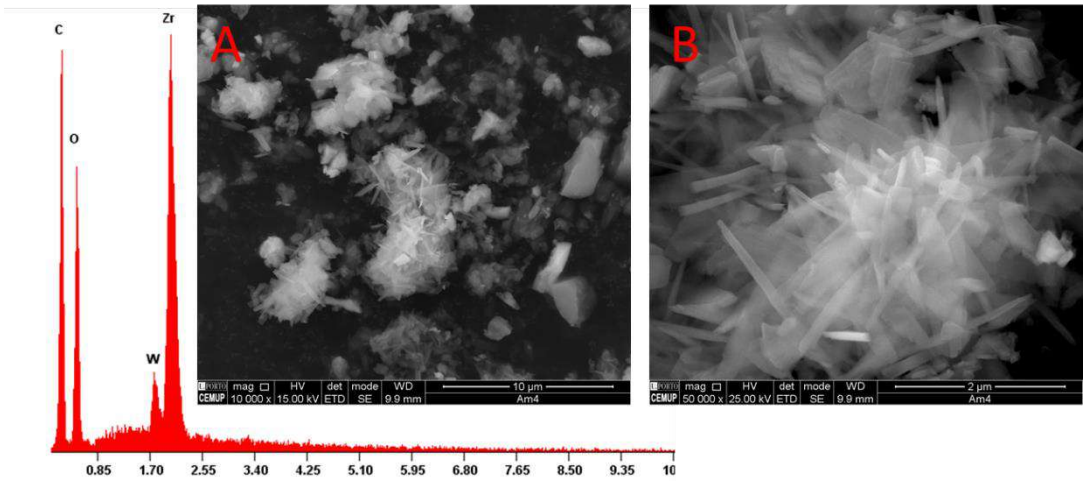

Figura 42 - Micrografias captadas por SEM para o Eu@$M_{s,d}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS.

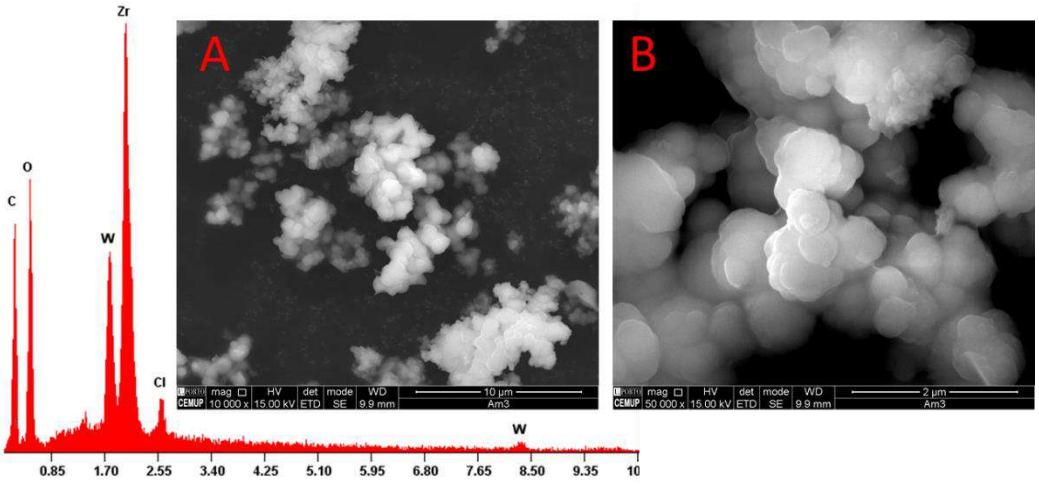

Figura 43 - Micrografias captadas por SEM para o Tb@$M_{mw,i}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS.

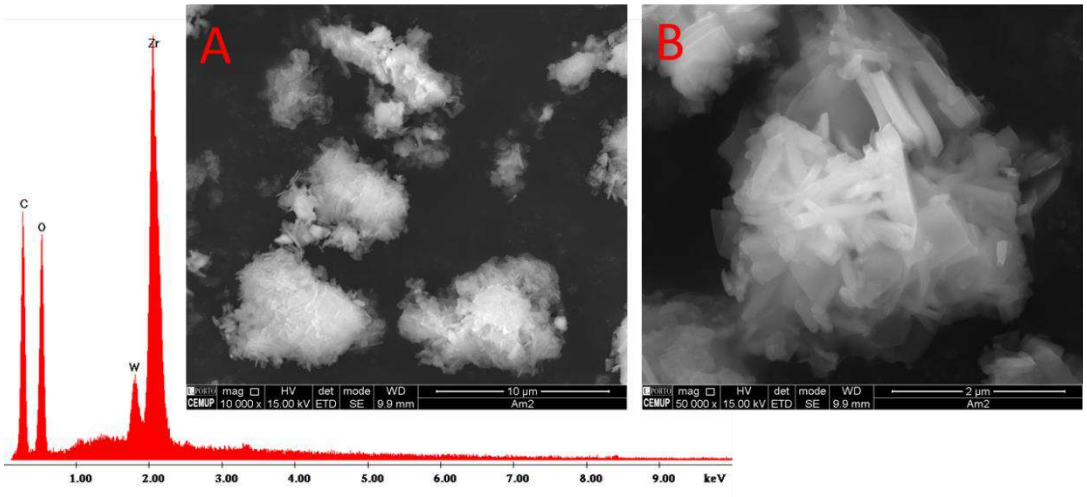

Figura 44 - Micrografias captadas por SEM para o Tb@$M_{mw,d}$ obtidas com ampliações de (A) 10 000x e (B) 50 000x , e respetivo espetro de EDS.

Com as micrografias obtidas para estes compósitos, verifica-se a manutenção da morfologia caraterística à exceção do compósito Tb@$M_{mw,i}$, onde se observa uma deformação da estrutura do MOF, não sendo possível visualizar a presença de aglomerados de micropartículas alongadas semelhantes a plaquetas. Este comportamento corrobora os resultados obtidos por XRD, uma vez que, se verificou a baixa cristalinidade para este material. Para uma ampliação de 50 000x, é visível a formação de micropartículas alongadas com espessura média de 167,2 ± 7,9 nm, 163,2 ± 12,5 nm e 150,3 ± 9,4 nm para os compósitos Eu@$M_{s,i}$, Eu@$M_{s,d}$ e Tb@$M_{mw,d}$, respetivamente, sendo estas concordantes com a espessuras observadas nas micrografias obtidas para o MIL-140A reportado. Além disso, com os diferentes espetros de EDS é possível observar de uma maneira geral a presença de zircónio proveniente do MIL-140A e também tungsténio do polioxometalato, sugerindo que o process de

impregnação foi bem-sucedido. Também é possível identificar a presença do elemento cloro devido ao uso do cloreto de zircónio (IV) como percursor metálico.

4.2.3. Espetrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente

Os materiais compósitos foram analisados por ICP-OES, visto que esta técnica permite comprovar a presença dos POMs nas redes metalo-orgânicas e determinar a quantidade de polioxometalatos presente em uma grama de compósito. A tabela 13 apresenta as quantidades de polioxometalato por grama de compósito sintetizado.

Tabela 13 - Quantidade de polioxometalato por grama de compósito sintetizado

Compósitos	Quantidade de POM / grama de material ($mmol \cdot g^{-1}$)
$Eu@Z_{ta,d}$	0,156
$Tb@Z_{ta,d}$	0,128
$Eu@Z_{ta,i}$	0,033
$Tb@Z_{ta,i}$	0,116
$Eu@Z_{mw,d}$	0,017
$Eu@Z_{mw,i}$	0,007
$Eu@M_{s,d}$	0,131
$Eu@M_{s,i}$	0,075
$Tb@M_{mw,d}$	0,044
$Tb@M_{mw,i}$	0,069

Os resultados obtidos por ICP-OES confirmam o êxito na impregnação dos polioxometalatos nas redes metalo-orgânicas em estudo. Saliente-se que, de todos os materiais sintetizados, os compósitos $Eu@Z_{ta,d}$, $Tb@Z_{ta,d}$, $Tb@Z_{ta,i}$ e $Eu@M_{s,d}$ apresentaram valores superiores a 0,1 $mmol \cdot g^{-1}$ mostrando assim a elevada eficiência do processo de incorporação quando comparado com os restantes compósitos. Um método simples de vir a promover a impregnação do POM na estrutura do MOF seria prolongar por mais tempo o processo de secagem inicial do MOF. Os resultados desta análise também indicam que compósitos sintetizados com o auxílio de micro-ondas apresentam uma quantidade de POM por grama de material inferior em relação às outras metodologias impostas. Desta forma, o tempo de síntese poderá ser uma condicionante quanto à incorporação do POM na rede porosa. Relativamente ao compósito $Eu@M_s$, o $Eu@M_{s,d}$ apresenta uma maior eficiência nos resultados por ICP-OES, o que permite concluir que o POM se encontrará incorporado na rede porosa do MIL-140A, e não apenas depositado sobre as superfícies corroborando assim os resultados obtidos na análise XRD. O mesmo efeito é observado quanto ao compósito $Eu@Z_{ta,d}$. onde por SEM verificou-se a presença de aglomerados de POM na rede

porosa de ZIF-8, e desta forma, era de se prever uma maior eficiência na análise ICP-OES.

4.2.4. Estudos de fotoluminescência

4.2.4.1. Espetroscopia de fotoluminescência

As notáveis propriedades por parte dos polioxometalatos com iões trivalentes de lantanídeo, em particular a sua luminescência caraterizada pela elevada pureza de cor emitida e bandas estreitas, resultantes de transições nas orbitais f do lantanídeo, tornam os materiais compósitos bastante promissores para estudos no âmbito da fotoluminescência. Desta forma, permitem aumentar a eficiência na absorção de radiação por parte dos complexos que contém o lantanídeo e, consequentemente, a emissão do lantanídeo.

A figura 45 mostra os espetros de excitação e de emissão para os materiais compósitos Eu@$Z_{ta,i}$ e Eu@$Z_{ta,d}$, monitorizados a 543 nm (transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) e 593 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) para a obtenção do espetro de excitação, respetivamente e 300 nm (banda de transferência de carga O→W) para a obtenção de espetro de emissão.

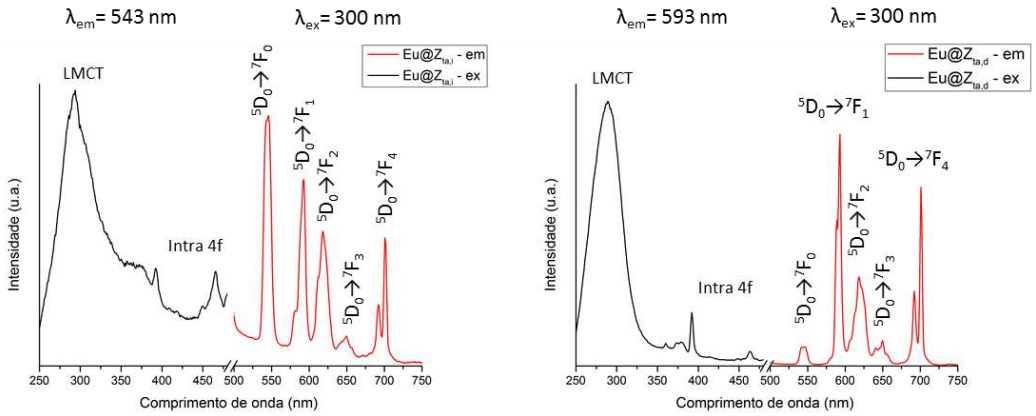

Figura 45 - Espetros de excitação (a preto) e emissão (a vermelho) obtidos para os compósitos Eu@$Z_{ta,i}$ (à esquerda) e Eu@$Z_{ta,d}$ (à direita).

Através dos espetros de excitação obtidos para os compósitos em questão observa-se a transição referente à transferência de carga ligando-metal (LMCT) O→W e transições f-f do lantanídeo, sendo estas alusivas a transições do estado fundamental ($^7F_0$) para os diversos estados excitados do ião lantanídeo Eu^{3+}. É de salientar que, a intensidade de excitação das transições f-f do Eu^{3+} é muito reduzida quando comparada com a intensidade observável para a banda LMCT, o que indica que o processo de excitação ocorre preferencialmente através das unidades [W_5O_8] e/ou pela estrutura do ZIF-8 para os compósitos Eu@$Z_{ta,i}$ e Eu@$Z_{ta,d}$. Estes compósitos apresentam transições

caraterísticas do lantanídeo Eu^{3+} do seu estado excitado (^5D_o) para os diferentes níveis de estado fundamental ($^7F_{0-4}$).[27,29] No entanto, verifica-se que existem diferenças quanto ao perfil de emissão, na medida em que a transição mais intensa para os compósitos $Eu@Z_{ta,i}$ e $Eu@Z_{ta,d}$ está assente nas transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, respetivamente. Isto, pode remeter para uma alteração significativa da simetria e do ambiente de coordenação do ião lantanídeo Eu^{3+}.[88] Por último, é possível concluir que para estes compósitos ocorre o fenómeno de efeito de antena, dado que a excitação foi realizada na banda LMCT e, consequentemente, ocorreu emissão por parte do lantanídeo, o que leva a afirmar que houve transferência de energia por parte das unidades $[W_5O_8]$ para o ião európio (III).[90,92]

A figura 46 mostra os espetros de excitação e de emissão para os materiais compósitos $Eu@Z_{mw,i}$ e $Eu@Z_{mw,d}$, monitorizados a 595 nm e 593 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) para a obtenção do espetro de excitação, respetivamente e 465 nm (banda de excitação do ião lantanídeo Eu^{3+}) para a obtenção de espetro de emissão.

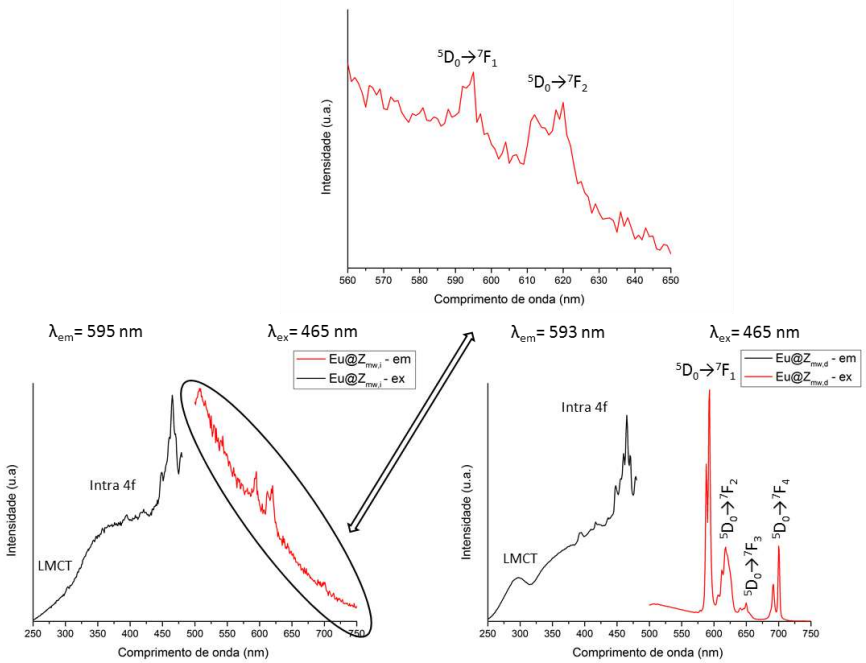

Figura 46 - Espetros de excitação (a preto) e emissão (a vermelho) obtidos para os compósitos $Eu@Z_{mw,i}$ (à esquerda) e $Eu@Z_{mw,d}$ (à direita).

Tendo em conta os espetros de excitação obtidos verifica-se um perfil semelhante entre estes dois compósitos, sendo notório que as transições f-f do Eu^{3+} são mais intensas que a banda referente à LMCT, que no caso do $Eu@Z_{mw,i}$ é difícil de visualizar devido à existência de uma linha de base elevada. Neste caso, o efeito de antena ocorre primordialmente e de forma mais eficiente através da excitação direta do ião lantanídeo Eu^{3+} e, particularmente, assente na transição $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, a 465 nm correspondente à

passagem do estado fundamental $^7F_0$ para um dos estados excitados do lantanídeo Eu^{3+}.[93] Sobre o espetro de emissão, é visível também uma linha de base elevada pelo que foi necessário ampliar o espetro do compósito Eu@$Z_{mw,i}$, de forma a facilitar a visualização por parte do leitor das bandas associadas às transições caraterísticas do lantanídeo Eu^{3+}. Posto isto, é observável para o Eu@$Z_{mw,d}$ as transições caraterísticas do lantanídeo Eu^{3+} do seu estado excitado (^5D_o) para os diferentes níveis de estado fundamental ($^7F_{0-4}$), enquanto que, no Eu@$Z_{mw,i}$ se observa apenas as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, sendo estas a transição dipolo magnética e transição dipolo elétrica, respetivamente.[90,92,94] Verifica-se para ambos os compósitos que a transição dipolo magnética ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) é a mais intensa e mais sensível à simetria do local do ião Eu^{3+}, podendo indicar a ocorrência de um centro de inversão em torno do ião coordenado Eu^{3+}.[95]

Segue-se a figura 47 que representa os espetros de excitação e de emissão para os materiais compósitos Tb@Z_{ta}, segundo os dois métodos (impregnação e *in situ*), monitorizados a 542 nm (transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) e 300 nm (banda de transferência de carga O→W) para a obtenção do espetro de excitação e emissão, respetivamente.

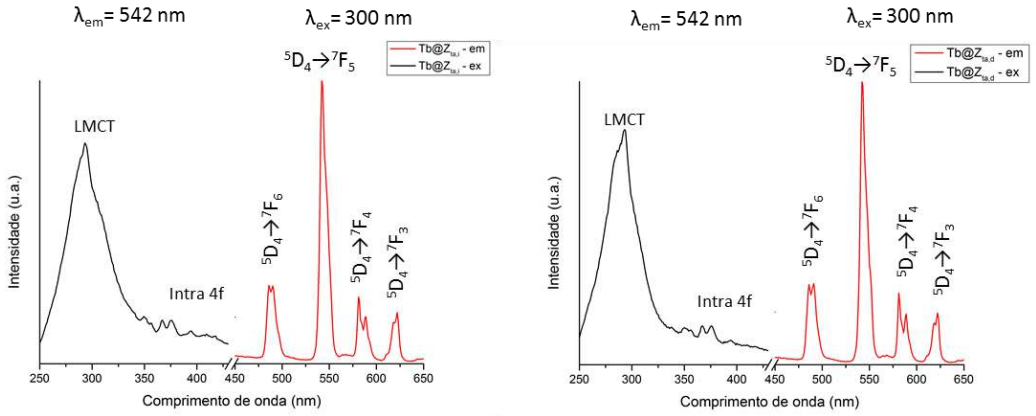

Figura 47 - Espetros de excitação (a preto) e emissão (a vermelho) obtidos para os compósitos Tb@$Z_{ta,i}$ (à esquerda) e Tb@$Z_{ta,d}$ (à direita).

Dos espetros de excitação obtidos para os compósitos em questão observa-se a transição referente à transferência de carga ligando-metal (LMCT) O→W e transições f-f do lantanídeo, sendo estas alusivas a transições do estado fundamental ($^7F_6$) para os diversos estados excitados do ião lantanídeo Tb^{3+}. A intensidade de excitação das transições f-f do Tb^{3+} é muito reduzida quando comparada com a intensidade observável para a banda LMCT, o que indica que o processo de excitação ocorre preferencialmente através das unidades [W_5O_8] e/ou pela estrutura do ZIF-8 para os compósitos Tb@$Z_{ta,i}$ e Tb@$Z_{ta,d}$. Com uma visão geral de todas as bandas presentes observa-se um perfil de excitação e emissão semelhante para ambos os compósitos. Desta forma, os espetros

de emissão obtidos apresentam transições caraterísticas do lantanídeo Tb^{3+} do seu estado excitado ($^5D_4$) para os diferentes níveis de estado fundamental ($^7F_{6-3}$)[33] e, sendo, a transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ a mais intensa, Nestes compósitos foi também possível observar o fenómeno de transferência de energia (efeito de antena) das unidades $[W_5O_{18}]$ ou do MOF para o centro de emissão (Tb^{3+}).

A figura 48 representa os espetros de excitação e de emissão para os materiais compósitos Eu@M_s, segundo os dois métodos (impregnação e *in situ*), monitorizados a 610 nm (transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) e 300 nm (banda de transferência de carga O→W) para a obtenção do espetro de excitação e emissão, respetivamente.

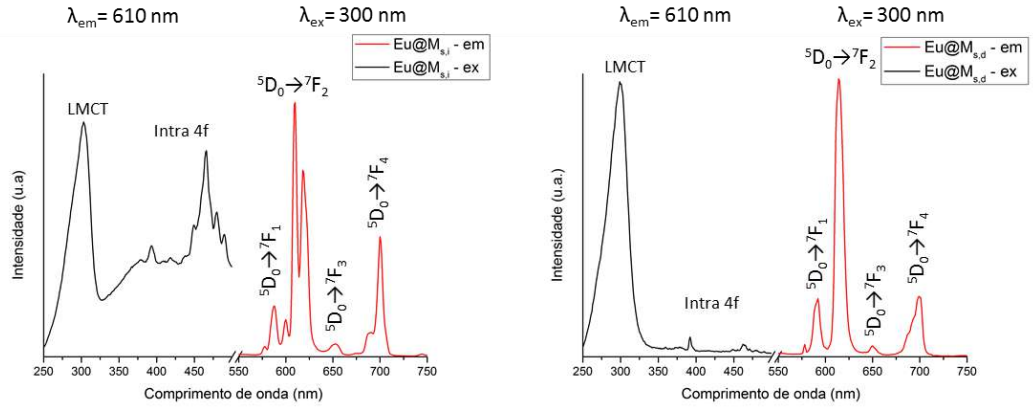

Figura 48 - Espetros de excitação (a preto) e emissão (a vermelho) obtidos para os compósitos Eu@$M_{s,i}$ (à esquerda) e Eu@$M_{s,d}$ (à direita).

Os espetros de excitação apresentam um perfil significativamente diferente, em particular, nas transições f-f do Eu^{3+}, sendo estas mais intensas para o compósito Eu@$M_{s,i}$ do que para o compósito Eu@$M_{s,d}$. Contudo, para ambos os compósitos, a intensidade relativa à banda LMCT é a mais intensa e, portanto, o processo de excitação ocorre com uma maior eficiência através das unidades $[W_5O_8]$ e/ou pela estrutura do MIL-140A. Tendo em conta o espetro de emissão, observa-se uma semelhança quanto ao seu perfil para ambos os compósitos, apresentando as transições caraterísticas do lantanídeo Eu^{3+} do seu estado excitado ($^5D_0$) para os diferentes níveis do estado fundamental ($^7F_{0-4}$),[90,92] sendo a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a mais intensa, correspondente à transição dipolo elétrica. Esta consiste numa transição permitida sob a condição de que o Eu^{3+} ocupe um local sem centro de inversão, sendo esta sensível ao ambiente coordenado em torno do lantanídeo Eu^{3+}.[94] Posto isto, verifica-se o efeito de antena devido à ocorrência de emissão do Eu^{3+} com excitação na banda LMCT.

A figura 49 mostra os espetros de excitação e de emissão para os materiais compósitos Tb@$M_{mw,i}$ e Tb@$M_{mw,d}$, monitorizados a 543 nm (transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) para a

obtenção do espetro de excitação e a 320 nm e 302 nm (banda de transferência de carga O→W) para a obtenção de espetro de emissão, respetivamente.

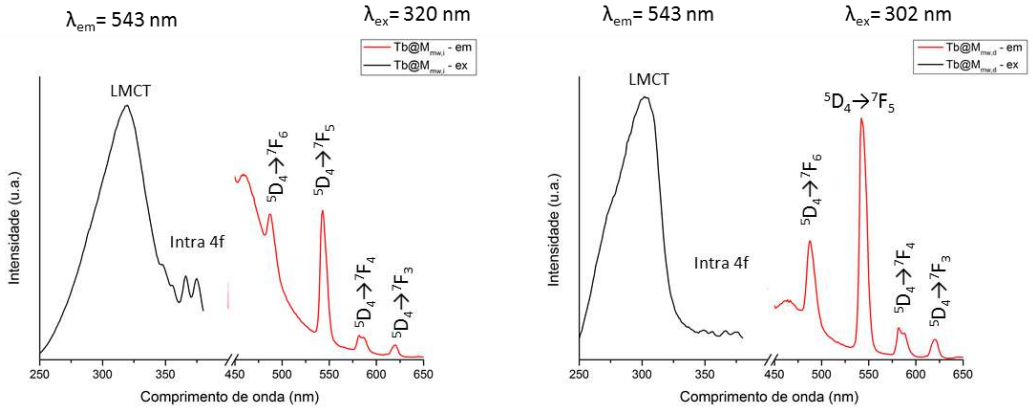

Figura 49 - Espetros de excitação (a preto) e emissão (a vermelho) obtidos para os compósitos Tb@$M_{mw,i}$ (à esquerda) e Tb@$M_{mw,d}$ (à direita).

Também para estes compósitos se verifica nos espetros de excitação que a intensidade da banda de LMCT (O→W) é superior à das transições intra-4f e, portanto, a excitação do TbW_{10} se dá preferencialmente através das unidades $[W_5O_{18}]$ do polioxometalato e/ou pela estrutura do MIL-140A. Para os espetros de emissão regista-se um perfil semelhante para os dois compósitos, na medida em que são observáveis as transições caraterísticas do lantanídeo Tb^{3+} do seu estado excitado ($^5D_4$) para os diferentes níveis de estado fundamental ($^7F_{6\text{-}3}$)[96] e, sendo a mais intensa a transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Portanto, a ocorrência de emissão do Tb^{3+} com excitação na banda LMCT indica a presença do fenómeno designado de efeito de antena.

4.2.4.2. Espetroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo

A espetroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo permite a determinação dos tempos de vida (τ) de luminescência dos polioxometalatos, através do estudo do decaimento do estado excitado para o seu estado fundamental, através do fenómeno designado emissão de radiação. A determinação dos tempos de vida τ é obtida pelo ajuste do espetro a uma função exponencial (equação 2):

$$I(t) = \sum_{t=1}^{n} I_0 e^{-\frac{\tau}{\eta}} \qquad \text{(equação 2)}$$

em que I(t) é a intensidade da radiação emitida no tempo t, I_0 é a radiação fornecida à espécie luminescente e τ é o tempo de vida de luminescência da espécie luminescente. A obtenção de um tempo de vida para uma dada espécie indica que a espécie emissora de radiação mantém apenas um ambiente de coordenação em torno da espécie luminescente e, portanto, o ajuste seria uma função exponencial simples. Por outro lado, a obtenção de dois tempos de vida sugere a existência de, pelo menos dois ambientes

de coordenação e, consequentemente, o ajuste seria a soma de duas funções exponenciais.

A interação do polioxometalato com a rede metalo-orgânica altera as suas propriedades de luminescência, na medida em que a radiação absorvida é utilizada para a emissão de radiação, ou é dissipada da rede metalo-orgânica. Posto isto, efetuou-se a medição dos tempos de vida de luminescência dos materiais compósitos de forma a avaliar este comportamento.

Na tabela 14 estão apresentados os tempos de vida obtidos para os materiais compósitos com base no polioxometalato EuW_{10}.

Tabela 14 - Tempos de vida obtidos para os compósitos do tipo EuW_{10}@MOF.

Material	τ (ms)
Eu@$Z_{ta,d}$	0,64
Eu@$Z_{ta,i}$	1,16
Eu@$M_{s,d}$	0,65
Eu@$M_{s,i}$	0,23
Eu@$Z_{mw,d}$	0,73
Eu@$Z_{mw,i}$	1,03

Com a incorporação do polioxometalato numa matriz, o objetivo é que este material compósito mantenha a sua propriedade de luminescência o mais parecido possível ao polioxometalato não incorporado. Contudo, dado o efeito de dissipação de energia no seu estado excitado, é regular observar uma diminuição do tempo de vida de luminescência relativamente ao polioxometalato não incorporado. Tendo em conta a tabela X, o compósito Eu@$Z_{ta,i}$ é o material com um maior valor de tempo de vida É possível observar que os compósitos contendo o ZIF-8 apresentam um tempo de vida de luminescência superiores quando comparado com os valores obtidos para o MIL-140A, remetendo assim para um processo de emissão mais eficiente. O compósito Eu@$M_{s,i}$ é o material que possui um menor tempo de vida, podendo dever-se ao à presença do grupo -COOH que contribui para o efeito de extinção. É de salientar, que todos os decaimentos destes compósitos com base no EuW_{10} foram ajustados por uma

função exponencial e, por conseguinte, não se verifica alterações ao ambiente de coordenação em torno do lantanídeo.

Segue-se a tabela 15 onde estão apresentados os tempos de vida relativos aos compósitos com base no polioxometalato TbW_{10}.

Tabela 15 - Tempos de vida obtidos para os compósitos do tipo TbW_{10}@MOF.

Material	τ (ms)
$Tb@Z_{ta,d}$	1,21
$Tb@Z_{ta,i}$	1,05
$Tb@M_{mw,d}$	0,65
$Tb@M_{mw,i}$	0,76

Para os compósitos do tipo TbW_{10}@MOF verificou-se também que mantém o ajuste por uma função exponencial simples e, portanto, a espécie emissora de radiação mantém apenas um ambiente de coordenação em torno da espécie luminescente ou por outras palavras, a interação entre o polioxometalato e a rede metalo-orgânica não altera o ambiente de coordenação do Tb^{3+}. O compósito $Tb@Z_{ta,d}$ é o material com maior valor de tempo de vida o que remete para uma maior eficiência no processo de emissão e, portanto, a energia do estado excitado não é dissipada significativamente para a rede metalo-orgânica. Tal como observado para os compósitos com base no EuW10, também os compósitos contendo o ZIF-8 apresentam um tempo de vida de luminescência superiores quando comparado com aqueles que apresentam o grupo -COOH, o que sugere para alguma dissipação de energia para a rede.

4.3. Caraterização de MOFs do tipo LnBTC

A caraterização química e estrutural das redes metalo-orgânicas do tipo LnMOF foi efetuada com o auxílio de diferentes técnicas de caraterização, tais como FTIR, PXRD, SEM-EDS, TGA e espetroscopia de fotoluminescência.

4.3.1. Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de espetroscopia de FTIR permite verificar se houve preservação das estruturas dos materiais LnBTC , com a identificação das vibrações caraterísticas dos

grupos carboxilatos da componente orgânica (BTC) e vibrações das ligações Ln^{3+}-O. Os espetros vibracionais dos materiais Eu-MOF e Tb-MOF sintetizados são apresentados na Figura 50. Na Tabela 16 é apresentada a atribuição das principais bandas observadas para cada material em estudo.

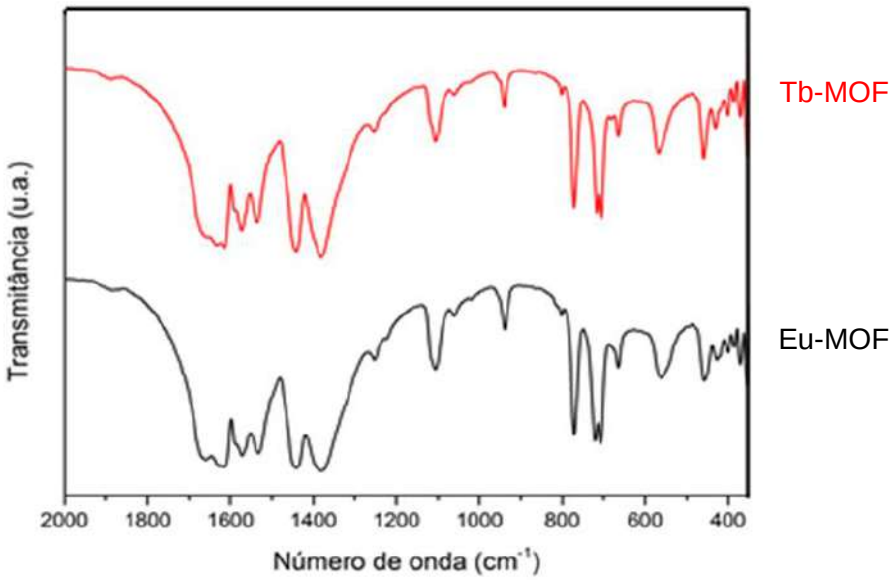

Figura 50 - Espetro vibracional obtido por FTIR para o Eu-MOF (a preto) e Tb-MOF (a vermelho), no intervalo de 2000 a 350 cm^{-1}.

Tabela 16 - Bandas caraterísticas do espetro de infravermelho e respetivo número de onda (cm^{-1}) dos materiais Eu-MOF e Tb-MOF.

Vibração de Ligação[66,69]	Eu-MOF	Tb-MOF
ν_{as}(O-C=O)	1572	1574
ν_{s}(O-C=O)	1381	1381
ν(C-H)	1107	1107
γ(C-H)	771	771
$\nu(Ln^{3+}$-O)	561	567

Nos espetros obtidos observa-se a presença das bandas associadas às vibrações caraterísticas da componente orgânica BTC, nomeadamente, bandas atribuídas a vibrações de estiramento assimétricos e simétricos do grupo carboxilato localizadas a 1572-1574 cm^{-1} e 1381 cm^{-1}, respetivamente. A 1107 e 771 cm^{-1} observa-se bandas associadas à ligação C-H do anel aromático do ligando orgânico, sugerindo a manutenção da estrutura do ligando. A identificação de bandas associadas à ligação Ln^{3+}-MOF (561 cm^{-1} e 567 cm^{-1}) confirma a coordenação do lantanídeo (III) ao grupo carboxilato, indicando também a formação da estrutura pretendida.

4.3.2. Difração de raios-X de pós

A presente técnica providenciou informação quanto ao sucesso da preparação da estrutura metalo-orgânica do LnBTC. Os difratogramas obtidos para o Eu-MOF e Tb-MOF são apresentados na Figura 51, tal como o espetro simulado, usando como exemplo o Tb-MOF, visto tratar-se de dois materiais isoestruturais.

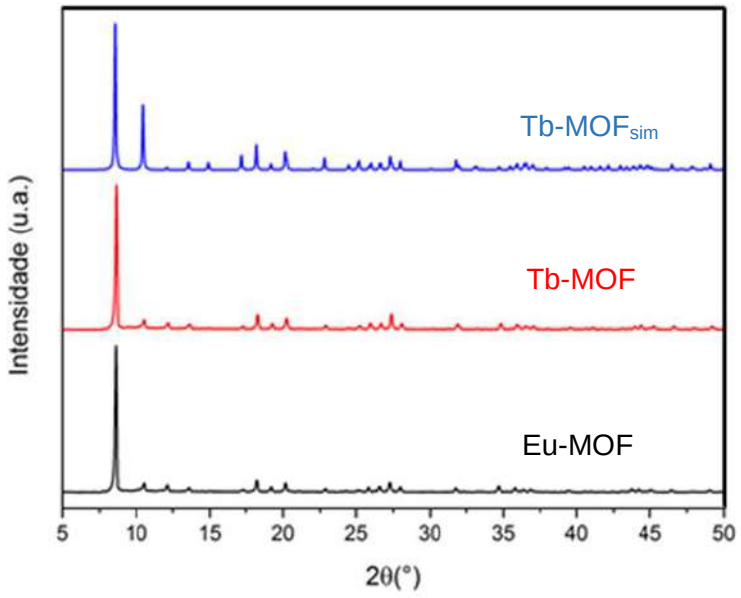

Figura 51 - Difratogramas de raios-X de pós para os materiais Eu-MOF (a preto), Tb-MOF (a vermelho) e respetivo espetro simulado (a azul), no intervalo entre 5 e 50°.

Os difratogramas de raios-X de pós revelam os picos de difração típicos para os dois materiais cristalinos em estudo, localizados a valores de 2θ igual a 8,6°, 10,6°, 18,2°, 20,2°. Dada a concordância entre a posição e a intensidade dos picos de difração com os resultados obtidos pela literatura [70,97,98] é possível concluir que as sínteses destes materiais foram efetuadas com sucesso.

4.3.3. Microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espetroscopia dispersiva de raios-X

As imagens que ilustram a morfologia da estrutura metalo-orgânica do BTC quando coordenado com Eu^{3+} e Tb^{3+}, permitem fornecer informações relativas à morfologia dos materiais. A figura 52 mostra as micrografias obtidas para o material Eu-BTC, enquanto que na figura 53 são apresentadas as micrografias obtidas para o material Tb-BTC, acompanhadas dos respetivos resultados de análise de EDS.

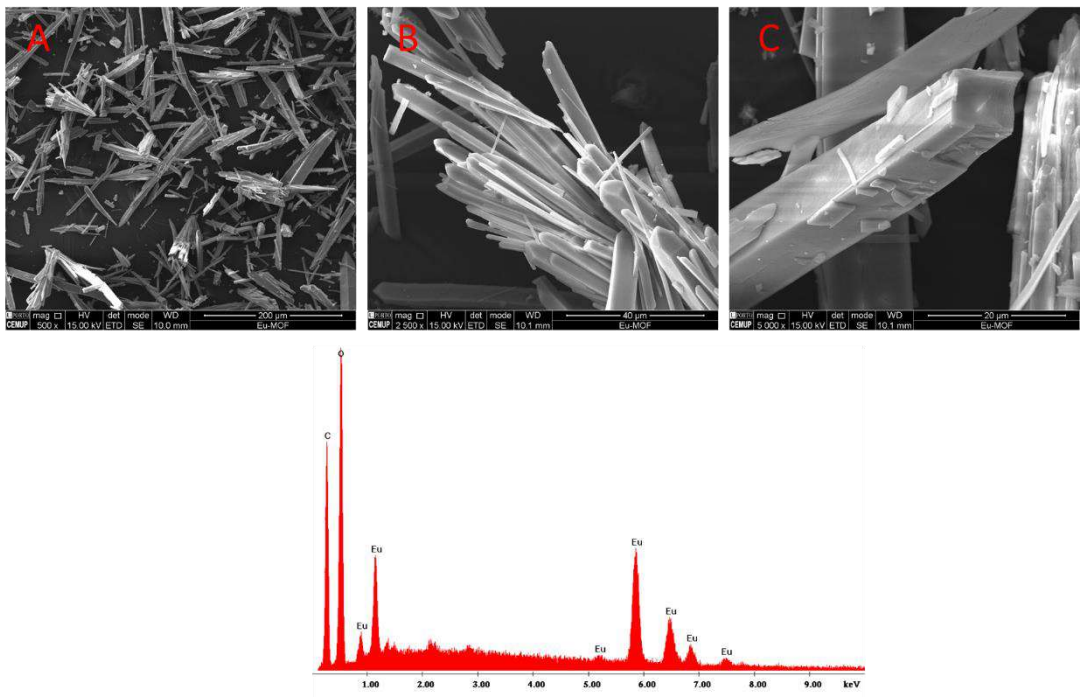

Figura 52 - Micrografias captadas por SEM para o Eu-MOF obtidas com ampliações de (A) 500x, (B) 2 500x (B) e (C), 5 000x, e o respetivo espetro de EDS.

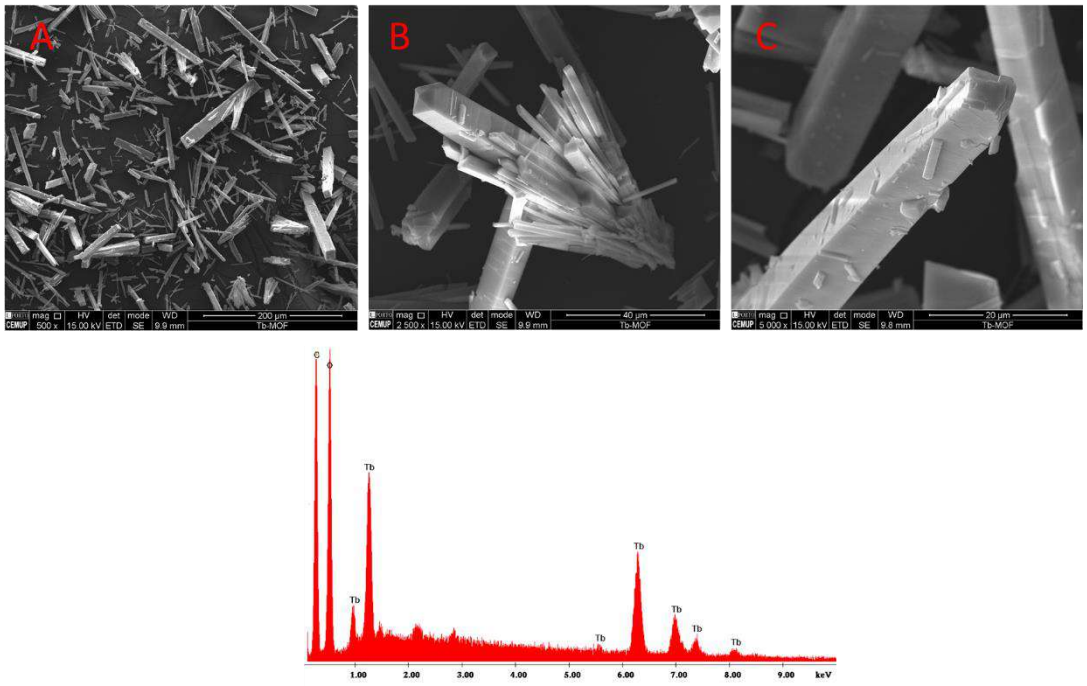

Figura 53 - Micrografias captadas por SEM para o Tb-MOF obtidas com ampliações de (A) 500x, (B) 2 500x e (C) 5 000x, (C), e o respetivo espetro de EDS.

As micrografias obtidas para os materiais Eu-BTC e Tb-BTC revelam a presença de estruturas retangulares com tamanhos médios entre 40 e 100 µm e espessuras de 6,98 e 7,36 µm, respetivamente. Os resultados demonstram que, através da síntese solvotérmica, é possível obter materiais com uma morfologia cristalina peculiar, incluindo cristais em forma de feixe e nanocristais.[99] A obtenção destas morfologias

poderá dever-se à quantidade de água utilizada durante a síntese destes materiais, na medida em que a água poderá atuar como um solvente tanto no processo de nucleação como no tamanho dos cristais, sendo este pendente da razão molar DMF/H_2O.[66,100] O espetro de EDS revela a presença dos elementos Eu e Tb, pelo que a estrutura obtida cumpre todos os requisitos pretendidos. Por outro lado, é de salientar que em cada espetro de EDS, a presença de elementos como carbono e oxigénio podem ter origem no método de preparação destas amostras, ou seja, podem ser provenientes da fita de carbono, e por isso não pode ser atribuída inequivocamente ao material em estudo.

4.3.4. Termogravimetria

A análise termogravimétrica determinou a estabilidade térmica destes materiais e, consequentemente, permitiu conhecer o comportamento destas estruturas quando sujeitas a aquecimento. Os resultados obtidos para os materiais Eu-BTC e Tb-BTC estão representados na figura 54.

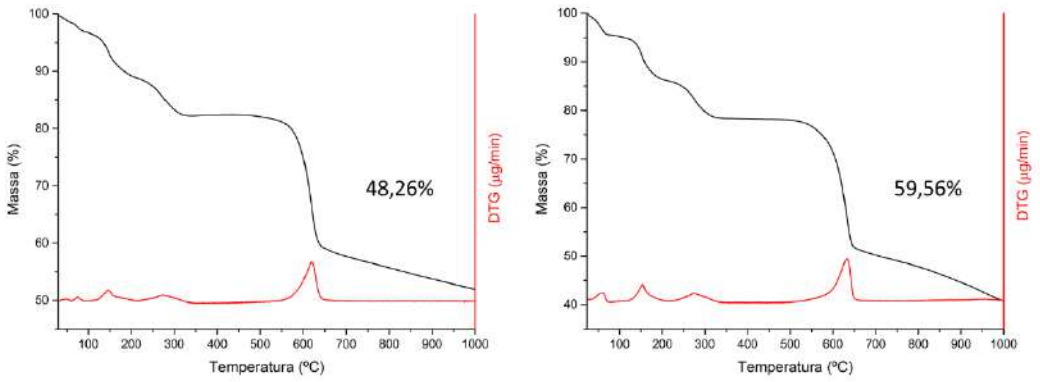

Figura 54 - Representação gráfica do termograma obtido da análise de TGA (a preto), e a respetiva derivada (a vermelho) obtidos para os materiais Eu-MOF (à esquerda) e Tb-MOF (à direita).

Os termogramas obtidos para o Eu-BTC e Tb-BTC registam três perdas principais de massa, sendo que a primeira perda ocorre até cerca dos 150ºC (registando-se 7,2% e 8,1% para o Eu-MOF e Tb-MOF, respetivamente) e deverá corresponder à evaporação de moléculas de água adsorvidas. A segunda perda ocorre no intervalo de 150-300ºC (registando-se 9,5% e 12,1% para o Eu-MOF e Tb-MOF, respetivamente) e está associada à evaporação de moléculas de solvente do interior dos poros. Relativamente à terceira perda de massa assente no intervalo 550-650ºC (registando-se 22,1% e 24,9% para o Eu-MOF e Tb-MOF, respetivamente), deverá corresponder à decomposição da estrutura devido à perda de moléculas do ligando orgânico (BTC). Normalmente, o ligando BTC isolado degrada-se em torno dos 300-450°C enquanto que, a coordenação ao ião lantanídeo (III), leva a que os MOFs do tipo LnBTC apenas se degradem a temperaturas mais altas como resultado das suas estruturas rígidas e estáveis. Em suma, os termogramas obtidos para o Eu-BTC e Tb-BTC registam perdas

de massa total de 48,26% e 59,56%, respetivamente, levando assim ao colapso das estruturas. O facto de não se verificar perda de massa significativa até ao ponto de rotura da estrutura remete para uma boa estabilidade térmica por parte dos dois materiais sintetizados.[99,101]

4.3.5. Estudos de fotoluminescência

4.3.5.1. Espetroscopia de fotoluminescência

Entre os vários MOFs criados, MOFs baseados em lantanídeos (Ln-MOFs) geralmente exibem propriedades de fotoluminescência, magnéticas e eletrónicas únicas devido à configuração eletrónica 4f, tornando estes materiais, no seu estado sólido, candidatos altamente promissores para aplicações de amplo potencial. Materiais do tipo LnBTC com Eu^{3+} e o Tb^{3+}, normalmente, exibem linhas de emissão estreitas e bem definidas com um alto rendimento quântico e, consequentemente, um grande desvio de Stoke e longa vida útil de emissão, provando assim que constituem uma grande valia em áreas de deteção ampla e específica.[102]

A figura 55 mostra os espetros de excitação e de emissão para os materiais Eu-MOF e Tb-MOF, monitorizados no comprimento de onda 615 nm (transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) e 547 nm ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) para a obtenção do espetro de excitação, respetivamente. Para a obtenção de espetro de emissão, foram monitorizados a comprimento de onda de 391 nm (banda de excitação do lantanídeo Eu^{3+}) e 300 nm (banda de transferência de carga O→W) para os materiais Eu-MOF e Tb-MOF, respetivamente.

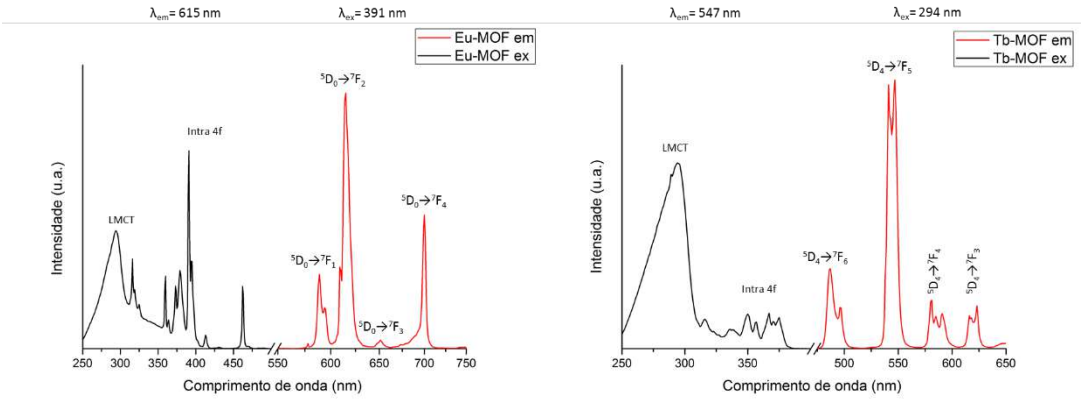

Figura 55 - Espetros de excitação (a preto) e emissão a (vermelho) obtidos para os compósitos Eu-MOF (à esquerda) e Tb-MOF (à direita).

O espetro de excitação para o material Eu-MOF representa uma banda larga observável na gama entre os 250-320 nm referente ao processo de transferência de carga entre O^{2-} e Eu^{3+} e transições do tipo π-π* por parte do ligando, bem como bandas estreitas e intensas referentes a transições f-f do Eu^{3+}. Verifica-se que para o Eu-MOF, o efeito de antena é mais eficiente através da excitação direta do ião de lantanídeo Eu^{3+},

sendo este o principal mecanismo de excitação, em particular na transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, a 391 nm, correspondente à passagem do estado fundamental $^7F_0$ para um dos estados excitados do lantanídeo Eu^{3+}.[99] O espetro de emissão obtido por excitação a 391 nm apresentam transições caraterísticas do lantanídeo Eu^{3+} do seu estado excitado ($^5D_0$) para os diferentes níveis do estado fundamental ($^7F_{0\text{-}4}$), sendo a transição mais intensa observada a 615 nm correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Esta consiste numa transição dipolo elétrica que pode ser observada quando o ambiente coordenado é distorcido e o lantanídeo Eu3+ ocupa o local sem o centro de inversão.[95,99,102] É de salientar que, este comportamento verificado no perfil de emissão se assemelha a todos os compósitos estudados contendo Eu^{3+}, à exceção dos compósitos Eu@ZTS e Eu@ZMWS.

Relativamente, ao material Tb-MOF regista-se o comportamento típico, tendo em conta que normalmente as transições f-f por parte do Eu^{3+} são menos intensas comparativamente com a banda larga referente ao ligando (do tipo π-π*). Este facto sugere maior sensibilidade de luminescência para a excitação do ligando.[101] Dos espetros de emissão obtidos, estes apresentam transições caraterísticas do lantanídeo Tb^{3+} do seu estado excitado ($^5D_4$) para os diferentes níveis de estado fundamental ($^7F_{6\text{-}3}$)[82] e, sendo, a transição mais intensa a transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, também observável em todos os compósitos estudados contendo Tb^{3+}.

5. Deteção de iões de metais pesados em solução

Materiais compósitos com base em complexos de lantanídeos e MOFs assumem-se, atualmente, como uma classe de materiais com propriedades luminescentes de elevada importância tecnológica. Dentro destas redes metalo-orgânicas, o ZIF-8 e o MIL-140A apresentam uma combinação de propriedades químicas e físicas que os potenciam como matriz para a incorporação de complexos de iões lantanídeo (III), como Eu^{3+} e Tb^{3+}, tendo em vista o seu uso em diversas áreas, particularmente, em aplicações como sensores óticos, dependendo da sua interação com um determinado analito. Também os materiais LnBTC com Ln = Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentam um potencial claro para detetar moléculas, catiões e aniões. Desta forma, este tipo de materiais porosos exibem uma mudança de resposta de fotoluminescência a uma dada interação com o analito. Esta interação com o analito e, posteriores variações de intensidade de fluorescência de forma linear (diminuição ou aumento da intensidade de fluorescência, sendo a diminuição da intensidade mais comum), será determinante para efetuar o estudo da deteção de iões de metais pesados em solução aquosa. Com a existência de uma correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de analito é possível a determinação quantitativa da concentração do analito de uma amostra desconhecida recorrendo à equação linear de Stern-Volmer (equação 3):

$$I_0/I = 1 - K_{SV}[M] \qquad \text{(equação 3)}$$

em que I_0 e I correspondem à intensidade de fluorescência na ausência do analito e na presença do analito, respetivamente, na presença de um determinado analito com concentração representado por [M] e, por último, K_{SV} representa a constante de Stern-Volmer, referente à extinção de fluorescência.[103] No âmbito da deteção de iões de metais pesados, o principal foco será visualizar alterações das propriedades de luminescência na presença de cobre (II), cádmio (II), crómio (III), ferro (III) e chumbo (II). Posto isto, todos os materiais foram sujeitos à deteção do ião Cu^{2+}. Os materiais mais seletivos à presença de Cu^{2+} foram selecionados para posterior aplicação na deteção dos restantes iões, em solução aquosa.

5.1. Deteção de cobre (II) em solução aquosa para os compósitos Eu@MOF

Os materiais compósitos luminescentes com base em complexos de európio (III) e ZIF-8_{ta} por impregnação ou síntese *in situ* foram sujeitos a estudos no âmbito da deteção de cobre (II) em solução aquosa. Segue-se a figura 56 que representa a

variação de intensidade de fluorescência com o aumento da concentração de cobre (II) para o compósito Eu@$Z_{ta,d}$, em solução aquosa.

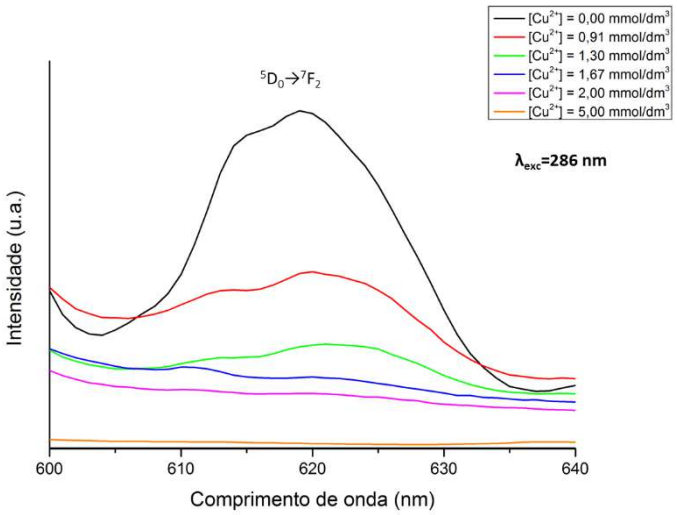

Figura 56 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

Os espetros do Eu@$Z_{ta,d}$ mostram uma diminuição significativa da intensidade de emissão de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do ião lantanídeo, observando-se assim um fenómeno de extinção de fluorescência em presença do ião cobre (II). Com isto, pode-se afirmar que o presente compósito deteta a presença de Cu^{2+}. Outro fator que vem comprovar este efeito é a presença de uma correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração, através de adições sucessivas de solução de cobre (II) previamente preparado, representado na figura 57.

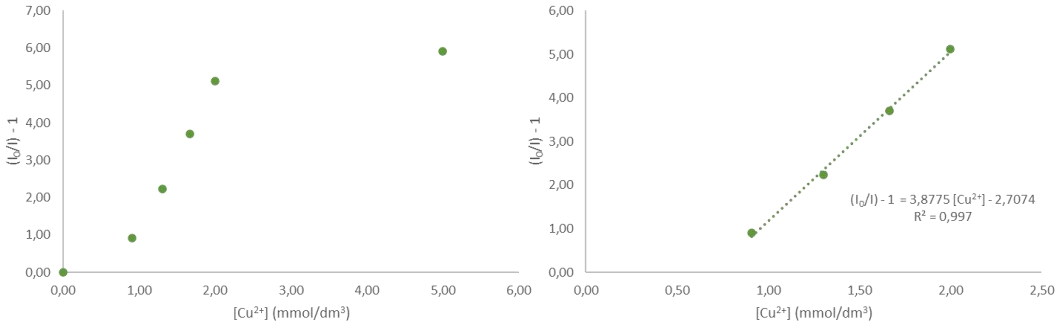

Figura 57 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se uma correlação linear na gama de concentrações de 0,91 a 2,00 mmol/L de cobre (II). É possível que venha a existir alguma correlação para concentrações inferior a 0,91 mmol/L e dos 2 aos 5 mmol/L. No entanto, o ajuste linear para a gama em estudo apresenta um elevado coeficiente de determinação (R^2=0,997), tornando este compósito promissor para a quantificação de cobre (II). O

facto de a intensidade de fluorescência diminuir com a presença de cobre (II) acresce a possibilidade da utilização do compósito Eu@$Z_{ta,d}$ como um detetor qualitativo.

Na figura 58, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Eu@$Z_{ta,i}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

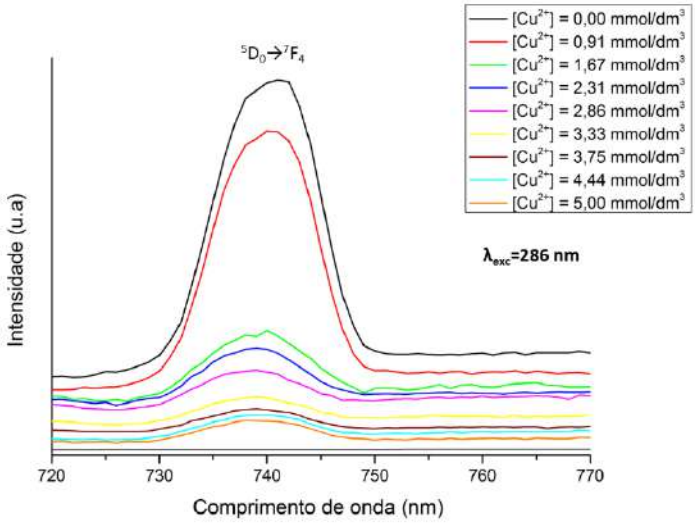

Figura 58 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II).

Também para o compósito Eu@$Z_{ta,i}$ é observável uma diminuição da emissão de fluorescência assente na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ verificando-se assim, o mesmo comportamento de extinção de fluorescência, na presença de cobre (II). Com base nos espetros obtidos para os dois materiais compósitos, a extinção de fluorescência é mais extensa por impregnação, o que poderá levar à extinção completa da transição em estudo e, consequentemente, à perda de sensibilidade para concentrações mais elevadas.

A figura 59 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II) em meio aquoso, para o compósito Eu@$Z_{ta,i}$.

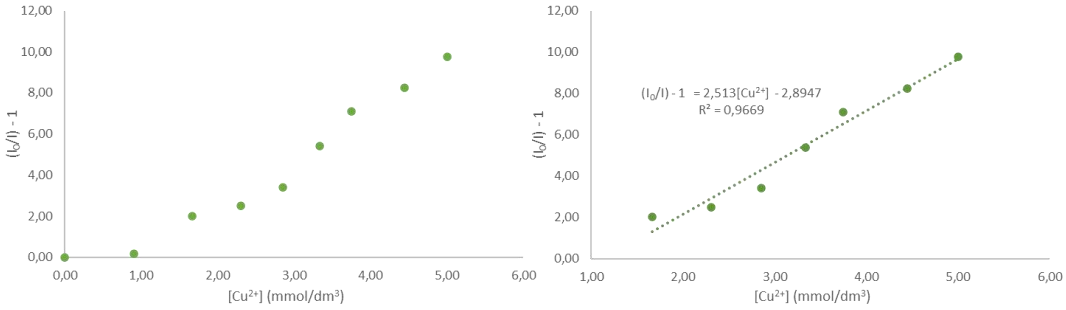

Figura 59 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se uma correlação linear na gama de concentrações de 1,67 a 5,00 mmol/L de cobre (II). É possível que venha a existir alguma correlação para concentrações inferiores a 1,67 mmol/L. O ajuste linear é razoável tendo em conta a gama de concentração escolhida, registando-se um coeficiente de determinação de 0,967. Posto isto, o compósito Eu@Z_{ta} obtido segundo os dois métodos (impregnação e *in situ*) mostra-se promissor para a quantificação de cobre (II).

Também os materiais compósitos luminescentes com base em complexos de európio (III) e MIL-140A_s por impregnação ou síntese *in situ* foram sujeitos a estudos no âmbito da deteção de cobre (II) em solução aquosa. Na figura 60, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Eu@$M_{s,d}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

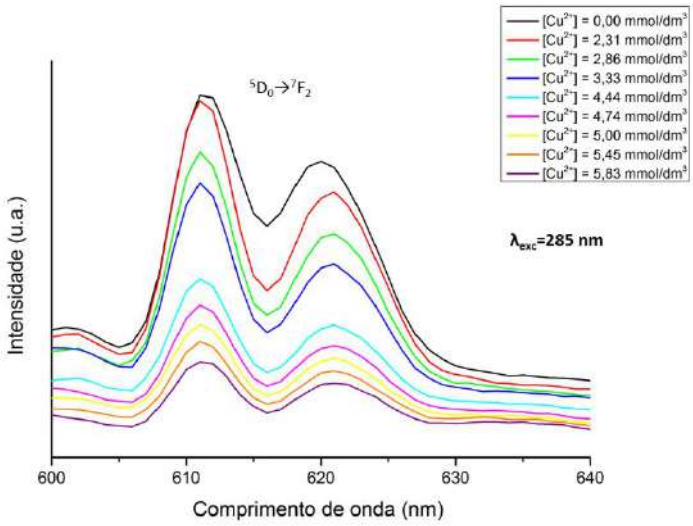

Figura 60 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$M_{s,d}$ em água ultrapura, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

Para o presente compósito é observável o mesmo comportamento de extinção de fluorescência, tal como uma diminuição considerável da intensidade da emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com o aumento da concentração de cobre (II). A presença de medições de fluorescência a uma gama de concentrações maior quando comparado com outros materiais, remete para uma extinção de fluorescência menos acentuada. Para a determinação quantitativa da concentração de analito de uma amostra desconhecida pela aplicação da equação de Stern-Volmer utilizou-se os valores de intensidade de fluorescência da primeira banda presente no desdobramento da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ uma vez que, tomam valores superiores aos do segundo pico.

A figura 61 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II) em meio aquoso, para o compósito Eu@$M_{s,d}$.

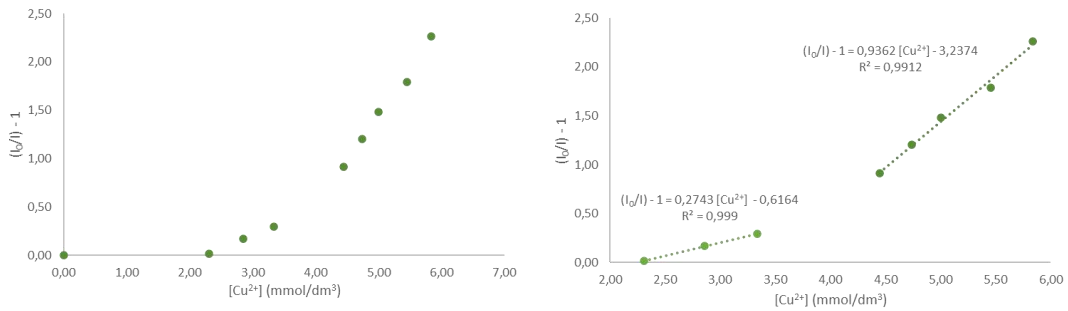

Figura 61 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se a presença de duas correlações lineares na gama de concentrações de 2,31 a 3,33 mmol/L de cobre (II) e 4,44 a 5,83 mmol/L de cobre (II), respetivamente. Com os resultados obtidos, é possível determinar a concentração do analito tendo em conta o ajuste linear para as gamas em estudo (R^2 = 0,999 para a primeira gama e R^2 = 0,991 para a segunda gama).

Na figura 62, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Eu@$M_{s,i}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

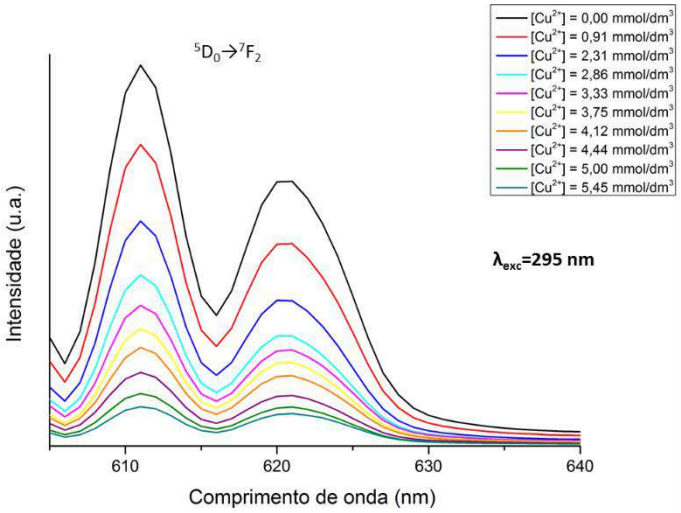

Figura 62 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$M_{s,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II).

Verifica-se para este compósito o mesmo efeito de extinção de fluorescência na presença do cobre (II) em solução aquosa (transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Tal como o Eu@$M_{s,d}$, este compósito também apresenta medições de fluorescência a uma gama de concentrações maior, remetendo assim para uma extinção de fluorescência menos acentuada. Dada a existência de um desdobramento de bandas utilizou-se os valores de intensidade mais elevados para efetuar a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II), representada na figura 63.

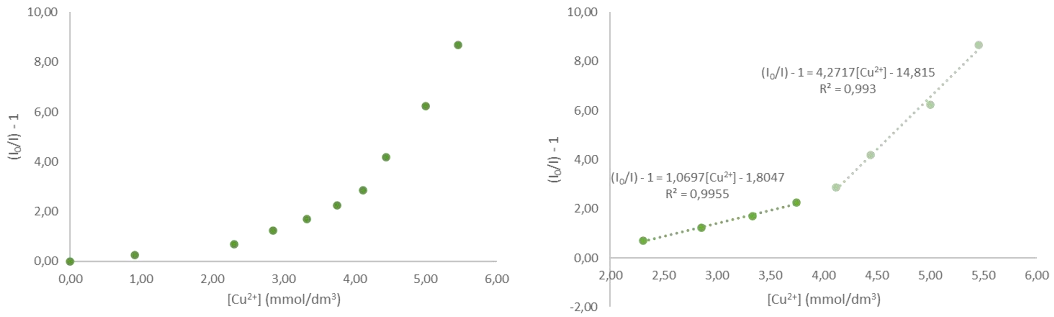

Figura 63 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Assim, observa-se a presença de duas correlações lineares na gama de concentrações de 2,31 a 3,75 mmol/L e 4,12 a 5,45 mmol/L de cobre (II), respetivamente. Com estes resultados obtidos, é possível determinar com um elevado coeficiente de determinação (R^2 = 0,996) para o primeiro ajuste linear, sendo também possível determinar para concentrações mais elevadas, mas com um coeficiente de determinação de 0,993.

De modo, a concluir o estudo no âmbito da deteção de cobre (II) em solução aquosa para materiais compósitos luminescentes com base em complexos de európio (III), procedeu-se também ao estudo deste lantanídeo quando coordenado com o ZIF-8 $_{MW}$ por impregnação ou síntese *in situ*. Na figura 64, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Eu@$Z_{mw,d}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

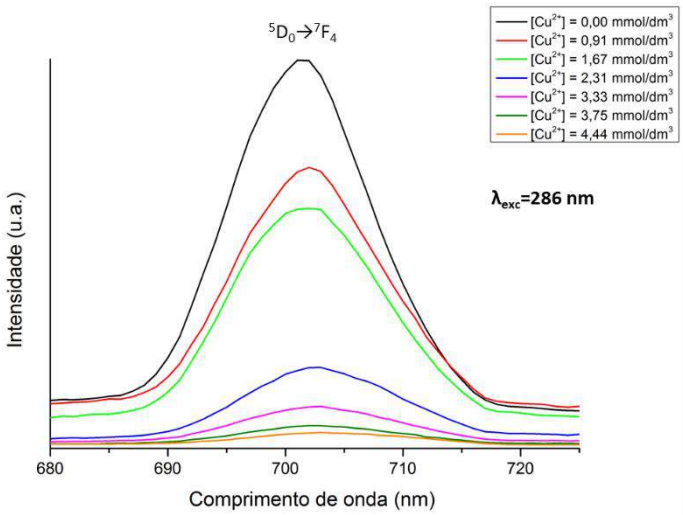

Figura 64 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{mw,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre(II).

Os espetros do Eu@$Z_{mw,d}$ remetem também para uma diminuição significativa da emissão de fluorescência assente na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ do ião lantanídeo, observando-se assim a extinção de fluorescência em presença do ião cobre (II). Para este

compósito, a gama de concentrações de cobre (II) medidas foi menor quando comparado com os restantes compósitos contento Eu^{3+}, devido à perda de sensibilidade a concentrações mais elevadas, o que poderá ser indicativo de que a extinção de fluorescência por parte das moléculas de água tenha sido mais extensa e, consequentemente, poderá levar à extinção completa da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

A figura 65 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II) em meio aquoso, para o compósito $Eu@Z_{mw,d}$.

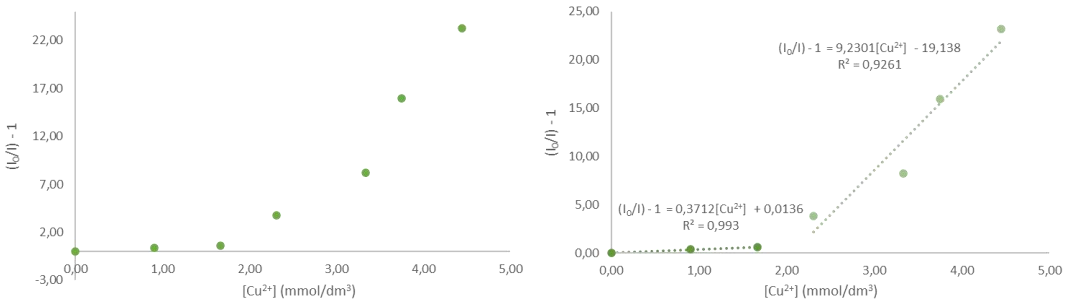

Figura 65 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se a presença de duas correlações lineares na gama de concentrações de 0,00 a 1,67 mmol/L de cobre (II) e 2,31 a 4,44 mmol/L de cobre (II), respetivamente. Com estes resultados obtidos, é mais precisa a aplicação da equação de Stern-Volmer a concentrações mais baixas. Posto isto, é possível determinar com um elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,993$) a concentração de cobre (II) até aos 1,67mmol/L, sendo também possível determinar a concentrações mais elevadas, sendo que com um coeficiente de determinação menor ($R^2 = 0,926$).

Na figura 66, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito $Eu@Z_{mw,i}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

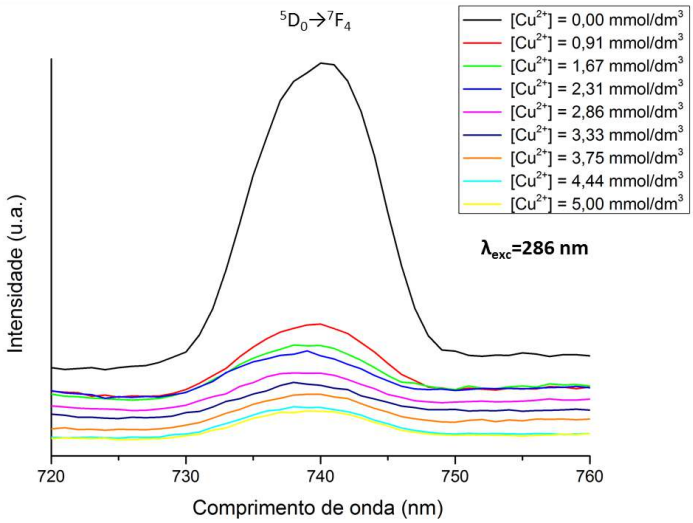

Figura 66 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{mw,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre(II).

Dos espetros obtidos para o compósito Eu@$Z_{mw,i}$, observa-se o mesmo comportamento de extinção de fluorescência, testada pela diminuição progressiva da intensidade da emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ com o aumento da concentração de cobre (II). Em comparação aos espetros obtidos para o Eu@$Z_{mw,d}$, verifica-se que a extinção de fluorescência é menos acentuada, visto que para o Eu@$Z_{mw,i}$, se efetuaram medições de fluorescência a uma gama de concentrações mais ampliada.

A figura 67 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II) em meio aquoso, para o compósito Eu@$Z_{mw,i}$.

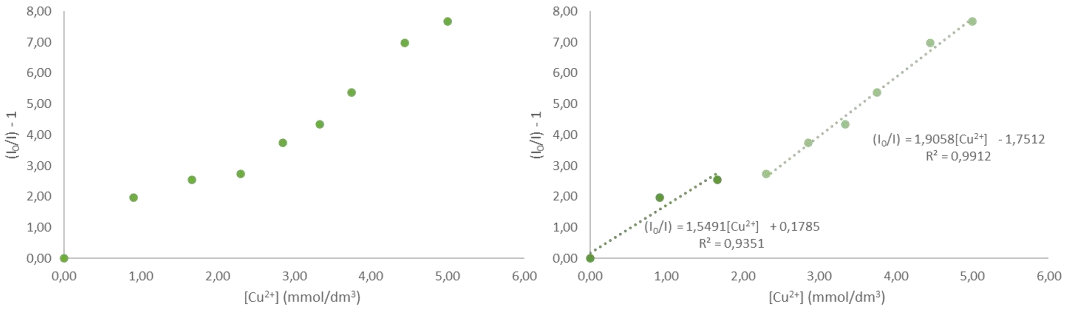

Figura 67 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Assim, observa-se a presença de duas correlações lineares na gama de concentrações de 0,00 a 1,67 mmol/L e 2,31 a 5,00 mmol/L de cobre (II), respetivamente. Ao contrário do que se tem observado até agora, para este compósito é possível determinar com um elevado coeficiente de determinação (R^2 = 0,991) para concentrações mais elevadas. No entanto, também é possível determinar para concentrações mais baixas, tendo o primeiro ajuste linear registado um coeficiente de determinação de 0,935.

5.2. Deteção de cobre (II) em solução aquosa para os compósitos Tb@MOF

Também os materiais compósitos luminescentes com base em complexos de térbio (III) foram sujeitos a estudos no âmbito da deteção de cobre (II) em solução aquosa. Para este estudo aplicou-se materiais compósitos luminescentes com base em complexos de Tb^{3+} incorporados em MOFs como ZIF-8_{ta} e MIL-$140A_{mw}$ por impregnação ou síntese *in situ*. A figura 68 representa a variação de intensidade de fluorescência com o aumento da concentração de cobre (II) para o compósito Tb@$Z_{ta,d}$, em solução aquosa.

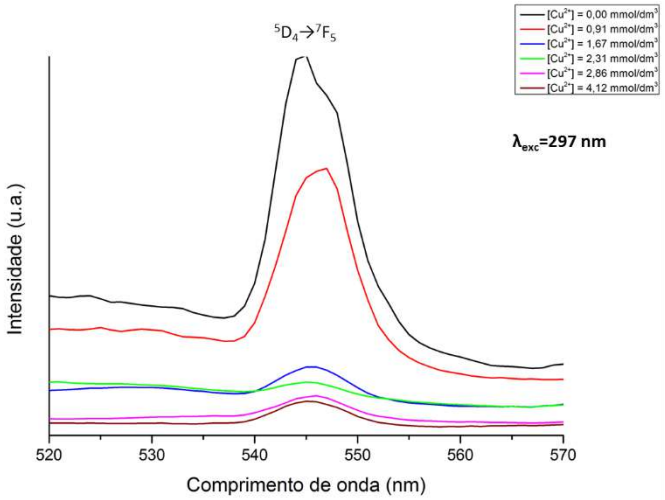

Figura 68 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II).

Os espetros do Tb@$Z_{ta,d}$ indicam uma diminuição significativa da emissão de fluorescência assente na transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do ião lantanídeo, observando-se assim a extinção de fluorescência em presença do ião cobre (II). Para este compósito, efetuaram-se medições de fluorescência a uma gama de concentrações mais reduzida, podendo levar à extinção completa da transição acima mencionado.

A figura 69 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II) em meio aquoso, para o compósito Tb@$Z_{ta,d}$.

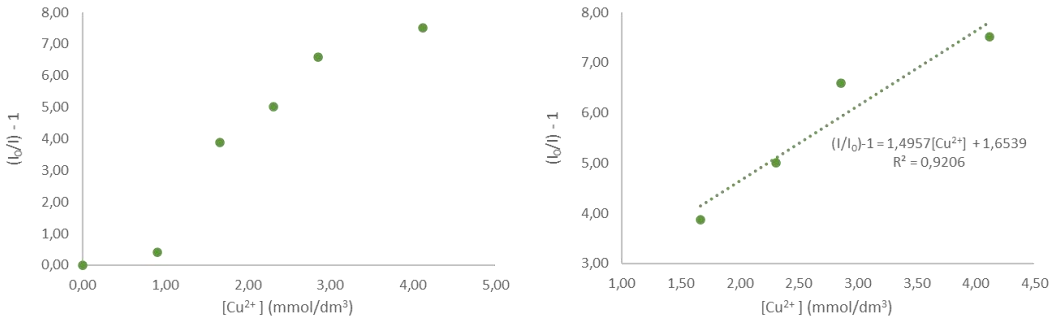

Figura 69 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se uma correlação linear na gama de concentrações de 1,67 a 4,12 mmol/L de cobre (II). É possível que venha a existir alguma correlação para concentrações inferior a 1,67 mmol/L, visto que para concentrações mais reduzidas é um comportamento habitual na extinção de fluorescência. No entanto, o ajuste linear para a gama em estudo não é o melhor devido ao valor de coeficiente de determinação registado (R^2=0,921), tornando este compósito menos promissor para a quantificação de cobre (II) a concentrações mais elevadas. O facto de a intensidade de fluorescência diminuir com a presença de cobre (II) acresce a possibilidade da utilização do compósito Tb@$Z_{ta,d}$ como um detetor qualitativo.

Na figura 70, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Tb@$Z_{ta,i}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

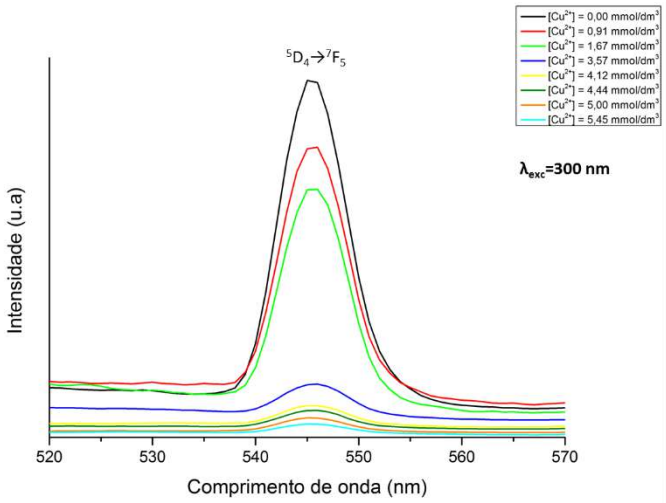

Figura 70 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II).

Os espetros do Tb@$Z_{ta,i}$ remetem também para uma diminuição significativa da emissão de fluorescência assente na transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do ião lantanídeo, observando-

se assim a extinção de fluorescência em presença do ião cobre (II), sendo que para este compósito, a gama de concentrações de cobre (II) foi mais ampla quando comparado com o Tb@$Z_{ta,d}$, remetendo assim para uma extinção de fluorescência menos acentuada.

A figura 71 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II) em meio aquoso, para o compósito Tb@$Z_{ta,i}$.

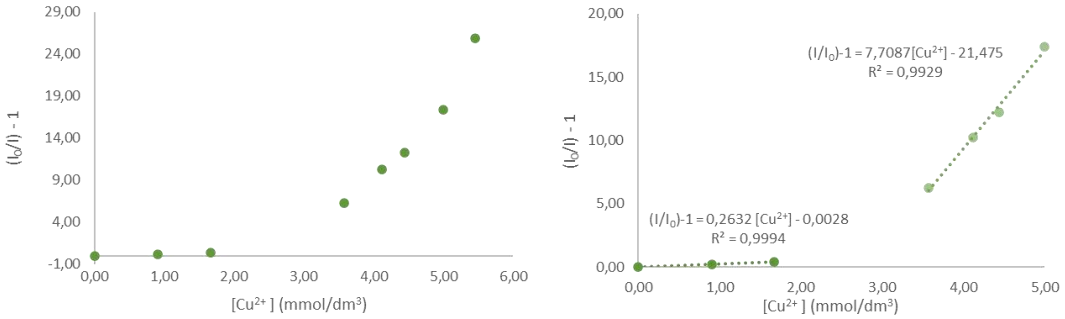

Figura 71 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se a presença de duas correlações lineares na gama de concentrações de 0,00 a 1,67 mmol/L de cobre (II) e 3,57 a 5,00 mmol/L de cobre (II), respetivamente. Com os resultados obtidos, é possível determinar a concentração do analito tendo em conta o ajuste linear para as gamas em estudo porque apresentam um elevado coeficiente de determinação (R^2 = 0,999 para o primeiro ajuste linear e R^2 = 0,993 para o segundo ajuste linear).

Na figura 72, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Tb@$M_{mw,d}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

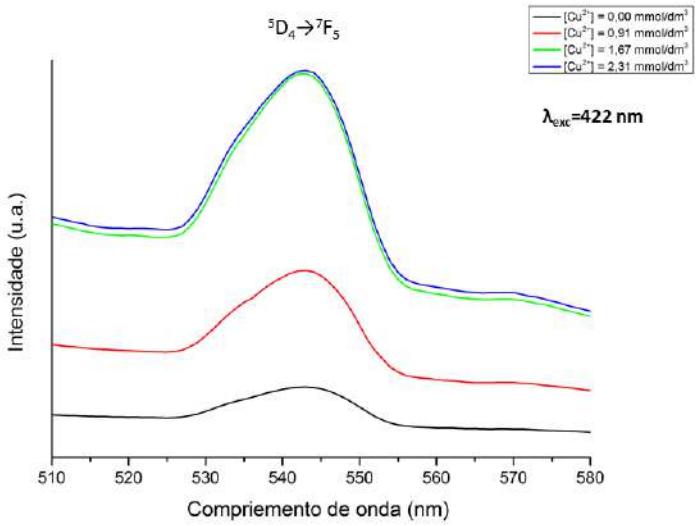

Figura 72 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$M_{mw,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II).

Tipicamente, é mais comum visualizar-se uma correlação linear entre uma diminuição da intensidade de fluorescência com o aumento da concentração do analito. Contudo, poderá existir casos em que a utilização de materiais com propriedades de luminescência como sensores óticos dependerá da sua interação inicial com o analito em estudo e, posteriormente, visualizar-se um aumento na intensidade de fluorescência como é observável para o compósito Tb@$M_{mw,d}$, em que existe um aumento da intensidade com o aumento da concentração de cobre (II). Portanto, para este compósito observa-se o aumento progressivo da intensidade de emissão da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ com o aumento da concentração de cobre (II).

A figura 73 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II) em meio aquoso, para o compósito Tb@$M_{mw,d}$.

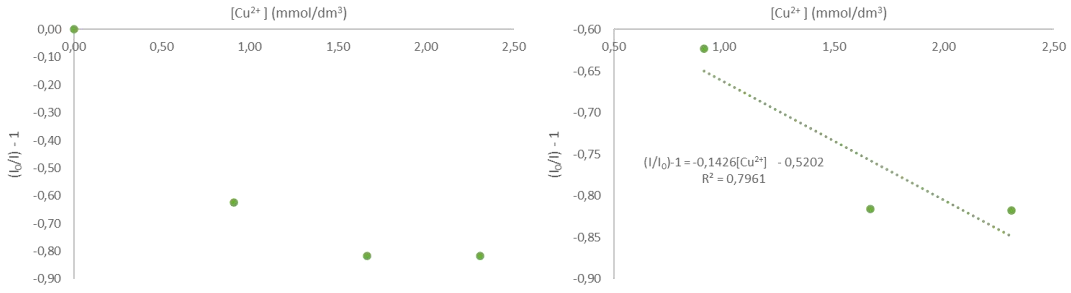

Figura 73 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Na gama de concentrações de 0,91 a 2,31 mmol/L de cobre (II) verifica-se a inexistência de qualquer correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II) em solução aquosa, uma vez que o coeficiente de

determinação regista um valor de apenas 0,796. Contudo, é possível que exista um efeito melhor para concentrações inferiores do que aquelas que foram medidas neste ensaio.

Na figura 74, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Tb@$M_{mw,i}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

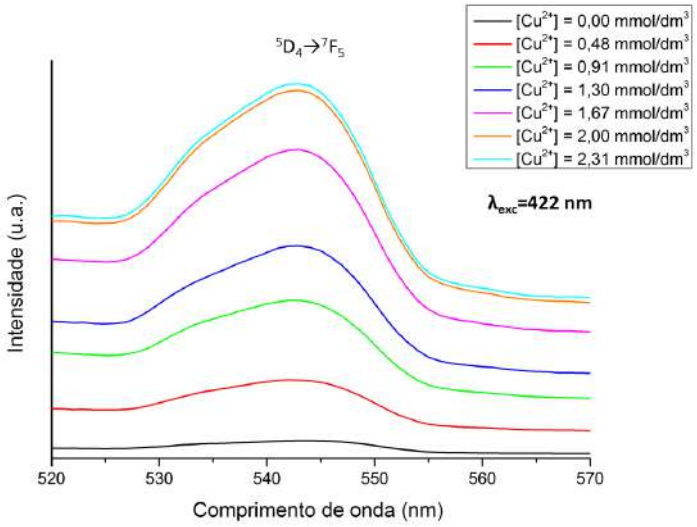

Figura 74 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$M_{mw,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II).

Também para este compósito é observável o efeito do aumento da intensidade com o aumento da concentração de cobre (II). Portanto, para este compósito observa-se o aumento progressivo da intensidade de emissão da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ com o aumento da concentração de cobre (II). Para este compósito a gama de concentrações de cobre (II) usada foi mais ampla quando comparado com o Tb@$M_{mw,d}$, remetendo assim para uma influência menos acentuada na fluorescência.

A figura 75 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II) em meio aquoso, para o compósito Tb@$M_{mw,i}$.

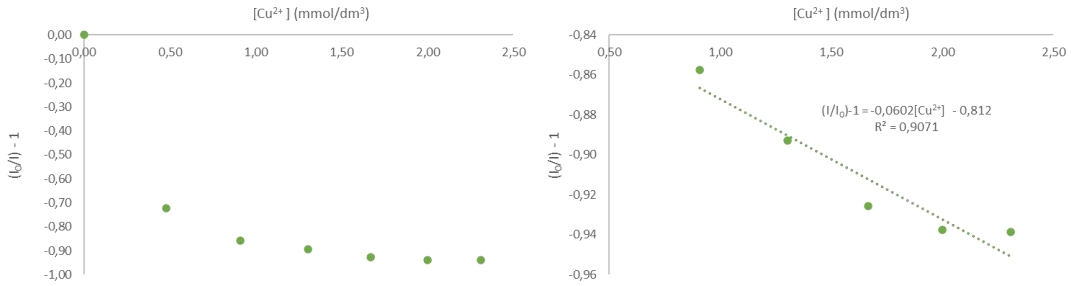

Figura 75 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Tendo em conta os dados obtidos na gama de concentrações de 0,91 a 2,31 mmol/L de cobre (II) verifica-se a existência de uma correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II), embora este apresente um baixo coeficiente de determinação (R^2 = 0,907) em solução aquosa. Contudo, é possível que exista um efeito melhor para concentrações inferiores a 0,91mmol/L.

5.3. Deteção de cobre (II) em solução aquosa para os materiais LnBTC

Como já foi referido nesta dissertação, os materiais LnBTC apresentam um grande potencial na aplicação como sensores e, portanto, também foram sujeitos a estudos no âmbito de uma análise na capacidade de deteção de iões de metais pesados como por exemplo cobre (II). Segue-se a aplicação de materiais de redes metalo-orgânicas contendo iões de lantanídeo (III), Eu^{3+} e Tb^{3+}, como centros metálicos.

Na figura 76, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o material Eu-MOF em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

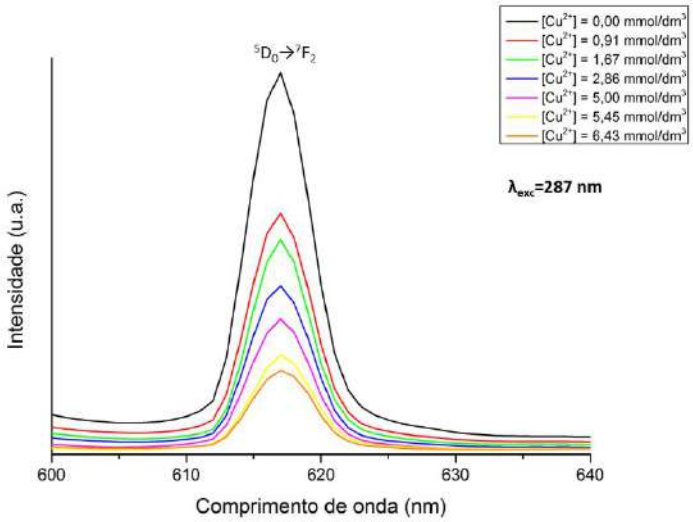

Figura 76 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu-MOF em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II).

Os espetros do Eu-MOF mostram para uma diminuição significativa da emissão de fluorescência assente na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do ião lantanídeo, observando-se assim a extinção de fluorescência em presença do ião cobre (II).[104,105] Com isto, pode-se afirmar que o presente material deteta a presença de Cu^{2+}. Para este material, efetuaram-se medições de fluorescência a uma gama de concentrações mais ampla, podendo não levar à extinção completa da transição acima mencionada.

A figura 77 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II) em meio aquoso, para o material Eu-MOF.

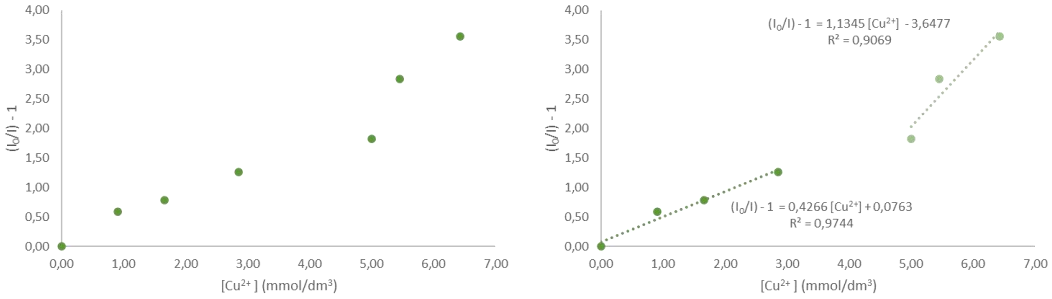

Figura 77 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Para o presente material, observa-se a presença de duas correlações lineares na gama de concentrações de 0,00 a 2,86 mmol/L de cobre (II) e 5,00 a 6,43 mmol/L de cobre (II), respetivamente. Com estes resultados, é possível determinar com um coeficiente de determinação aceitável (R^2 = 0,974) a concentração de cobre (II) até aos 2,86mmol/L, sendo que para concentrações mais elevadas, o coeficiente de determinação poderá ser inapropriado para este tipo de estudos. (R^2 = 0,907).

Por último, na figura 78, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o material Tb-MOF em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cobre (II).

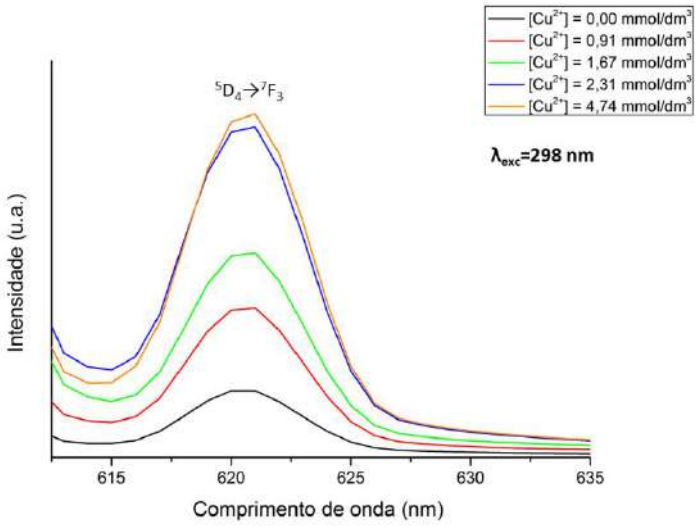

Figura 78 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb-MOF em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cobre (II).

Para este material já não é visível o efeito típico de uma correlação linear entre uma diminuição de intensidade de fluorescência com o aumento da concentração de cobre (II) como foi observado no Eu-MOF. Portanto, para este material observa-se o

aumento progressivo da intensidade de emissão da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ com o aumento da concentração de cobre. Salientar que, para concentração superior a 4,74mmol/L o aumento da intensidade de fluorescência deixou de ser detetável e, posteriormente, em comparação com os dados obtidos para o Eu-MOF, o Tb-MOF é altamente sensível à presença de cobre (II) exibindo uma reposta mais rápida na presença de Cu^{2+}.

A figura 79 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II) em meio aquoso, para o material Tb-MOF.

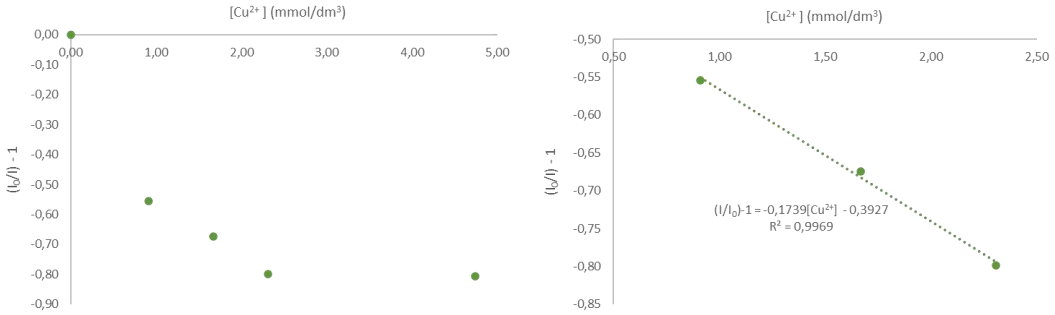

Figura 79 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ e a concentração de Cu^{2+} em solução aquosa.

Tendo em conta os dados obtidos na gama de concentrações de 0,91 a 2,31 mmol/L de cobre (II) verifica-se a existência de uma correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cobre (II), com um elevado coeficiente de determinação (R^2 = 0,997) em solução aquosa. É possível que exista ainda alguma correlação para concentrações inferior a 0,91mmol/L.

Com os dados obtidos no sector da deteção de cobre (II) em solução aquosa para os materiais sintetizados, procedeu-se à seleção de dois materiais compósitos luminescentes com base em complexos de európio (III) e outros dois com base em complexos de térbio (III). Na seleção destes, teve-se em conta a sua sensibilidade para o cobre (II). Normalmente, um sensor ótico e a sua funcionalidade depende muito do mecanismo de extinção de fluorescência e, consequentemente, a sensibilidade para um dado analito dependerá da variação de intensidade de fluorescência em função da concentração do analito. Posto isto e enquadrando com o presente estudo, quanto maior for a variação de intensidade de fluorescência, maior será a sensibilidade do detetor a alterações das concentrações de cobre (II). Deste modo, selecionou-se os dados relativos à variação de extinção de fluorescência para concentrações mais baixas e mais elevadas para todos os materiais estudados, de forma a verificar qual o material mais promissor na quantificação de cobre (II).

A figura 80 representa a variação da extinção de fluorescência, às concentrações de 0,91, 2,86 e 5,00 mmol/L de cobre (II) em meio aquoso, para os materiais com base em complexos de Eu^{3+}.

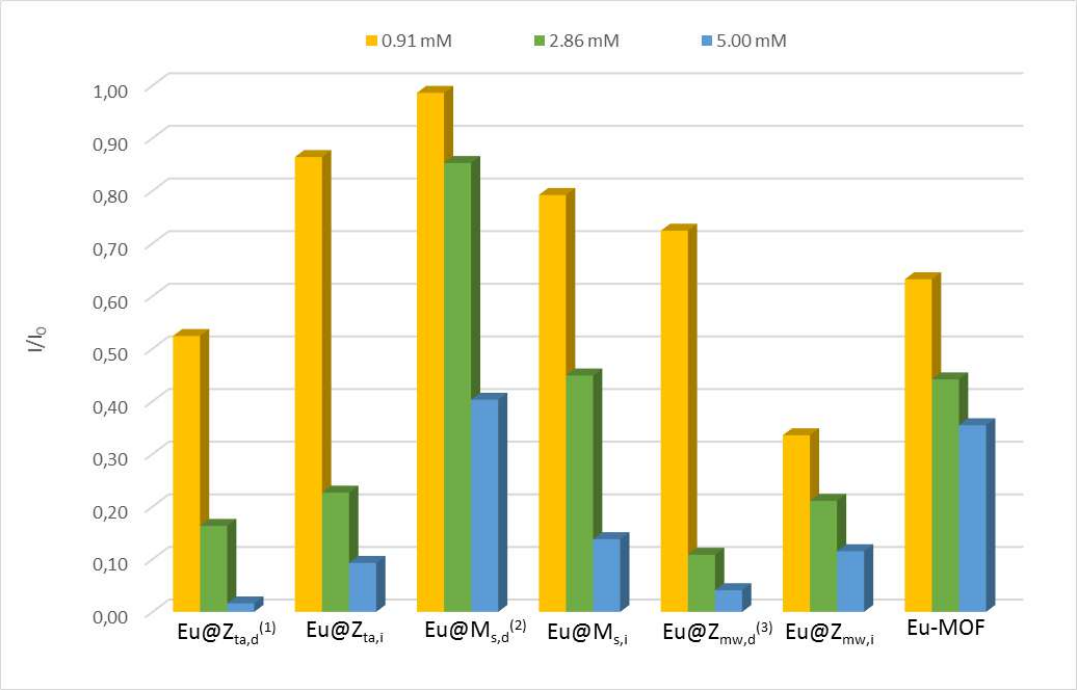

Figura 80 - Variação da intensidade de fluorescência em meio aquoso, às concentrações de 0,91, 2,86 e 5,00 mmol/L de cobre (II). (1) Uma vez não registado o valor de (I_0/I)-1 à concentração de 2,86 mmol/L, utilizou-se um valor mais próximo dessa concentração, ou seja, registou-se o valor de (I_0/I)-1 à concentração de 2,00 mmol/L. (2) Registou-se o valor de (I_0/I)-1 mais próximo à concentração de 0,91 mmol/L, isto é, à concentração de 2,31 mmol/L (3) Registaram-se os valores de (I_0/I)-1 mais próximos às concentrações de 2,86 e 5,00 mmol/L, isto é, às concentrações de 3,33 e 4,44 mmol/L, respetivamente.

Normalmente, a extinção de fluorescência é pouco eficiente em solução aquosa, sendo possível ocorrer interferência por parte das moléculas de água podendo dificultar a deteção de qualquer ião de metal pesado. No entanto, os dados obtidos para materiais com base em complexos de európio (III) no âmbito deste estudo revelam, de forma geral, resultados muito promissores na deteção de cobre (II), em solução aquosa. Avaliando os resultados obtidos, conclui-se que os materiais com uma maior sensibilidade à deteção de cobre (II) são o $Eu@Z_{ta,d}$ e o $Eu@Z_{mw,d}$, onde I/I_0 representa o que o material está a emitir em função da intensidade inicial e, desta forma, quanto menor for o valor tomado por esta razão, mais sensível é o material, às concentrações acima mencionadas. Em comparação entre as redes metalo-orgânicas, o ZIF-8 revela ter melhor resultado quando comparado com a estrutura contendo zircónio como centro metálico. Portanto, a estrutura do ZIF-8 confere uma maior sensibilidade e uma maior eficiência na dinâmica de transporte do analito no interior das cavidades deste MOF. De salientar que, para o compósito $Eu@Z_{mw,d}$ não foi possível determinar a concentração de cobre (II) com valor de 5,00 mmol/L, uma vez que a extinção de fluorescência do

material foi completa e, portanto, a emissão deixou de ocorrer sendo impossível determinar para concentrações maiores.

A figura 81 representa a variação da extinção de fluorescência, às concentrações de 0,91, 1,67 e 4,12 mmol/L de cobre (II) em meio aquoso, para os materiais com base em complexos de Tb^{3+}.

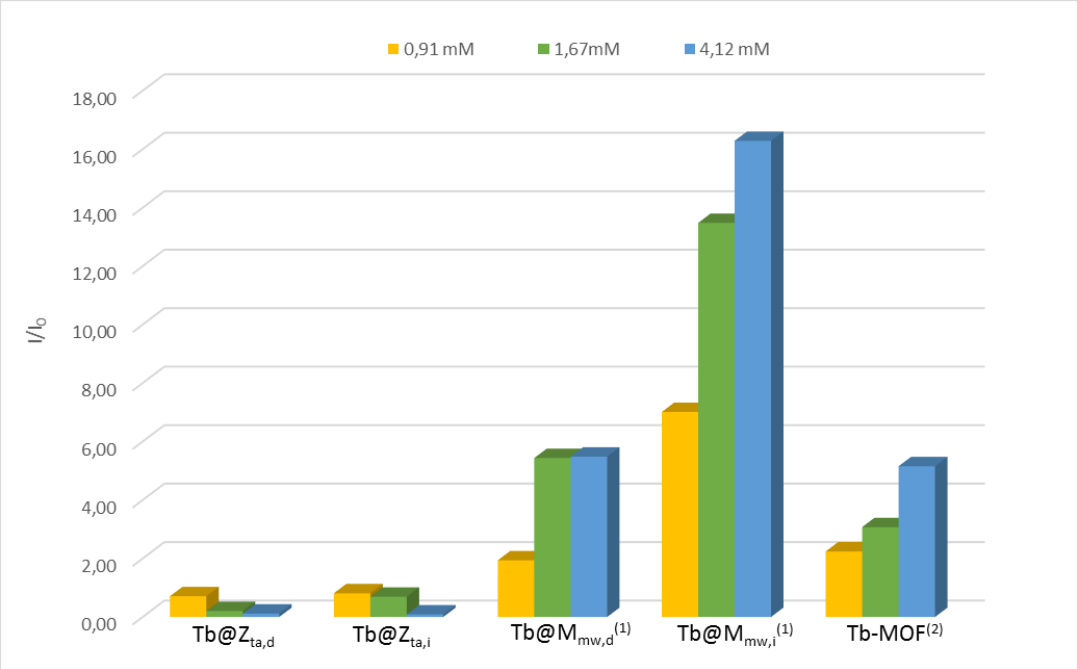

Figura 81 - Variação da intensidade de fluorescência em meio aquoso, às concentrações de 1,67 e 4,12 mmol/L de cobre (II). (1) Registou-se o valor de $(I_0/I)-1$ à concentração de 2,31 mmol/L. (2) Registou-se o valor de $(I_0/I)-1$ à concentração de 4,74 mmol/L.

Os dados obtidos para materiais com base em complexos de térbio (III) também revelam resultados promissores para a deteção de cobre (II), em solução aquosa, debilitando possíveis dificuldades na deteção deste, devido a interferências causadas pelas moléculas de água. Avaliando os resultados obtidos, conclui-se que os materiais com uma maior sensibilidade à deteção de cobre (II) são o $Tb@Z_{ta,d}$ e $Tb@Z_{ta,i}$, onde a razão I/I_0 tomam valores inferiores quando comparada com as dos restantes materiais. Também se observa uma maior sensibilidade por parte das estruturas do ZIF-8. Contudo, convém referir que o método de síntese influenciou de forma bem notória a deteção do analito, uma vez que, se verificou uma enorme variação de I/I_0 entre a síntese à temperatura ambiente e assistida por micro-ondas. Salientar que, para o material Tb-MOF não foi possível determinar a concentração de cobre (II) com valor de 4,12 mmol/L, devido a uma extinção de fluorescência completa.

A Tabela 17 reúne os dados referentes à gama de concentrações e respetivos fatores de correlação obtidos pela aplicação da equação de Stern-Volmer, para todos os materiais sintetizados.

Tabela 17 - Dados referentes à gama de concentrações e respetivo coeficiente de determinação para os materiais estudados.

Material	Gama de concentrações (mmol/L)	R^2
Eu@$Z_{ta,d}$	0,91 - 2,00	0,997
Eu@$Z_{ta,i}$	1,67 - 5,00	0,967
Eu@$Z_{mw,d}$	0,00 - 1,67 / 2,31 - 4,44	0,993 / 0,926
Eu@$Z_{mw,i}$	0,00 - 1,67 / 2,31 - 5,00	0,991 / 0,935
Eu@$M_{s,d}$	2,31 - 3,33 / 4,44 - 5,83	0,999 / 0,991
Eu@$M_{s,i}$	2,31 - 3,75 / 4,12 - 5,45	0,996 / 0,993
Eu-MOF	0,00 - 2,86 / 5,00 - 6,43	0,974 / 0,907
Tb@$Z_{ta,d}$	1,67 - 4,12	0,921
Tb@$Z_{ta,i}$	0,00 - 1,67 / 3,57 - 5,00	0,999 / 0,993
Tb@$M_{mw,d}$	0,91 - 2,31	0,796
Tb@$M_{mw,i}$	0,91 - 2,31	0,907
Tb-MOF	0,91 - 2,31	0,997

Tendo em conta as gamas de concentrações obtidas, os materiais com base em complexos de európio (III) revelam ter uma gama de aplicabilidade superior quando comparado com os materiais com base em complexos de térbio (III), tendo assim, um maior destaque no que cabe à quantificação de cobre (II). Relativamente aos materiais contendo o complexo Tb^{3+}, observa-se uma enorme diferenciação entre as redes metalo-orgânicas estudadas, na medida em que, o ZIF-8 apresenta caraterísticas mais vantajosas na utilidade dos MOFs como sensores. Por outro lado, o compósito Tb@M_{mw} (por impregnação e in situ) é o menos promissor para este tipo de estudos, tendo em conta a baixa gama de concentração, o baixo coeficiente de determinação e o alto valor referente a I/I_0. Refira-se que, existem materiais em que o coeficiente de determinação é aceitável, no entanto, devem-se considerar o número de medições efetuadas para a

gama em estudo, podendo assim, tornar o material bastante promissor independentemente do coeficiente de determinação registado.

5.4. Deteção de cádmio (II), crómio (III), ferro (III) e chumbo (II) em solução aquosa

Os materiais compósitos como o Eu@$Z_{ta,d}$, Eu@$Z_{mw,d}$, Tb@$Z_{ta,d}$ e Tb@$Z_{ta,i}$ permitiram com destaque a deteção de cobre (II), devido ao mecanismo de extinção de fluorescência. Desta forma, os presentes compósitos foram sujeitos a ensaios no âmbito da deteção dos restantes iões de metais pesados em solução aquosa.

Na figura 82, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Eu@$Z_{ta,d}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cádmio (II).

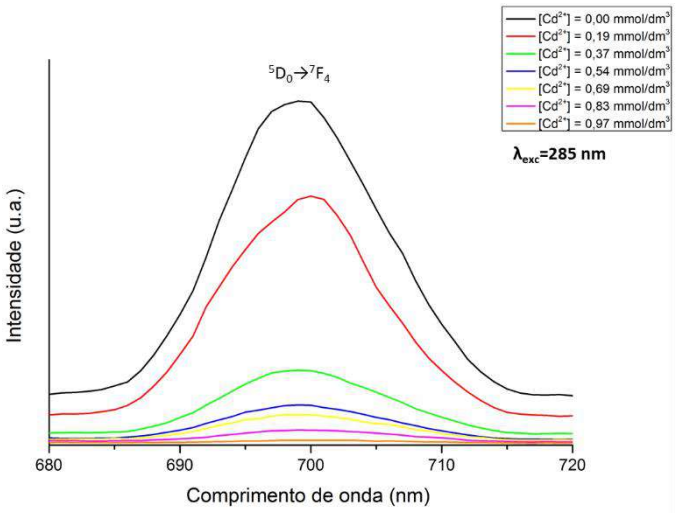

Figura 82 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cádmio (II).

Dos espetros obtidos para este compósito, observa-se um comportamento idêntico de extinção de fluorescência, provado pela diminuição gradual da intensidade da emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ com o aumento da concentração de cádmio (II). Quando comparado com o comportamento observado para o cobre (II), as medições de fluorescência foram feitas a uma gama de concentrações mais reduzida (0,00-0,97 mmol/L) e, portanto, verifica-se que a extinção de fluorescência é mais acentuada com o cádmio (II).

A figura 83 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cádmio (II) em meio aquoso, para o compósito Eu@$Z_{ta,d}$.

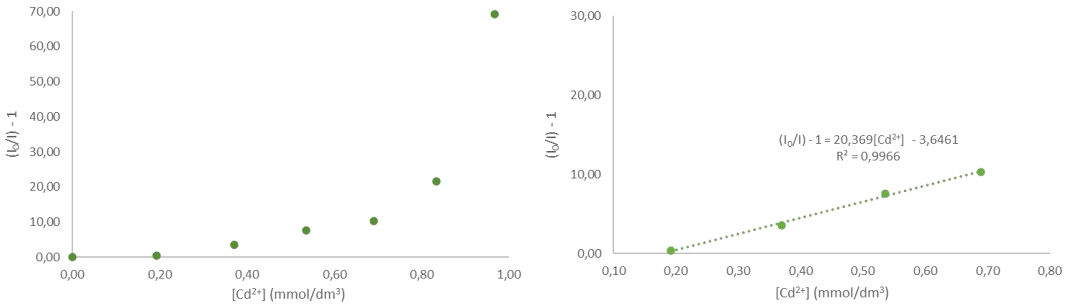

Figura 83 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cd^{2+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se uma correlação linear na gama de concentrações de 0,19 a 0,69 mmol/L de cádmio (II). O ajuste linear para a gama em estudo apresenta um elevado coeficiente de determinação (R^2 = 0,997), tornando este compósito também promissor na quantificação de cádmio (II), numa gama de concentrações mais reduzidas quando comparado com a do cobre (II).

Na figura 84, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Eu@$Z_{ta,d}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de crómio (III).

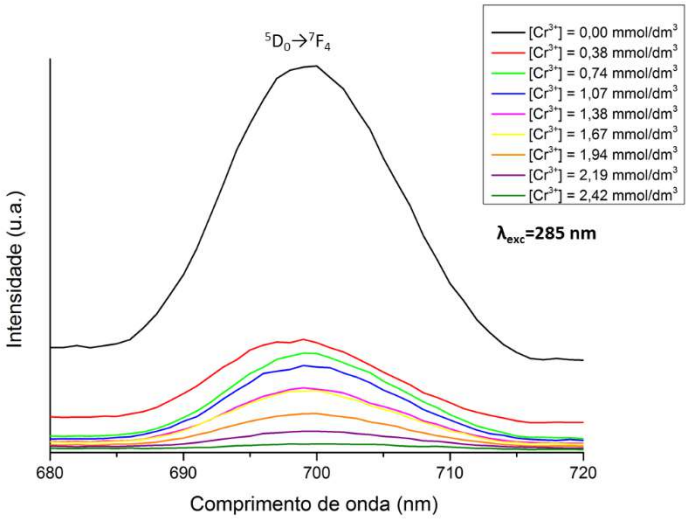

Figura 84 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e na presença de diferentes concentrações de crómio (III).

Também é observável uma diminuição da emissão de fluorescência assente na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ verificando-se assim, o mesmo comportamento de extinção de fluorescência, para a presença de crómio (III). Também neste ensaio, as concentrações de ião foram mais baixas, relativamente às de cobre (II), e, por conseguinte, verifica-se que a extinção é mais acentuada para o crómio (III) do que para o cobre (II).

A figura 85 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de crómio (III) em meio aquoso, para o compósito Eu@$Z_{ta,d}$.

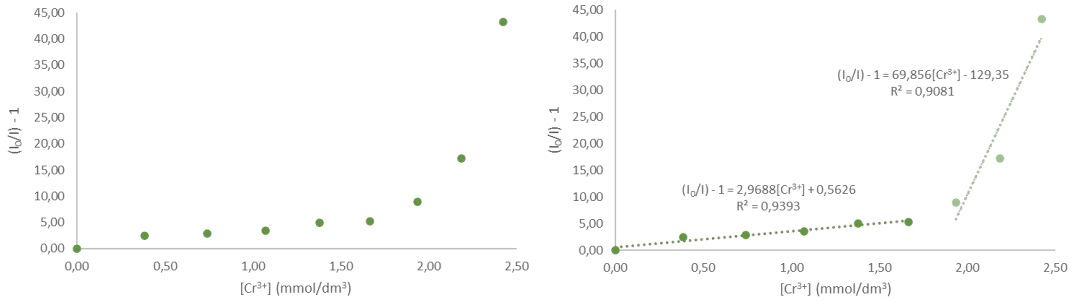

Figura 85 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cr^{3+} em solução aquosa.

Assim, observa-se a presença de duas correlações lineares na gama de concentrações de 0,00 a 1,67 mmol/L e de 1,94 a 2,42 mmol/L de crómio (III), respetivamente. Com estes resultados obtidos, é possível determinar com um coeficiente de determinação aceitável (R^2 = 0,939) para o primeiro ajuste linear, sendo também possível determinar para concentrações mais elevadas, mas com um coeficiente de determinação ainda menor (R^2 = 0,908).

Na figura 86, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Eu@Zta,d em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de ferro (III).

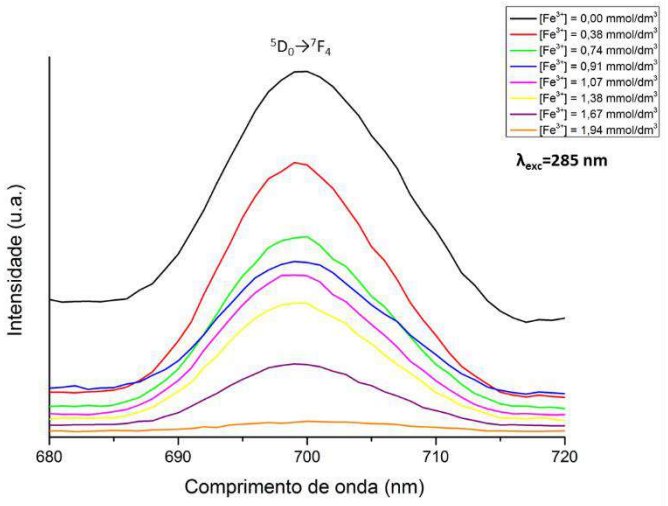

Figura 86 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@Zta,d em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de ferro (III).

Verifica-se para este compósito o mesmo efeito de extinção de fluorescência para a presença do ferro (III) em solução aquosa (transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Também apresenta medições de fluorescência a uma gama de concentrações menores, remetendo assim

para uma extinção de fluorescência mais acentuada quando comparado com o cobre (II).

A figura 87 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de ferro (III) em meio aquoso, para o compósito Eu@$Z_{ta,d}$.

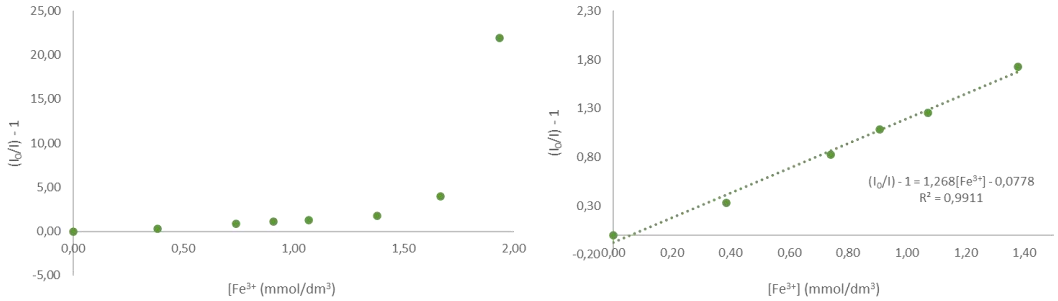

Figura 87 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Fe^{3+} em solução aquosa.

Com os resultados obtidos, observa-se uma correlação linear na gama de concentrações de 0,00 a 1,38 mmol/L de ferro (III). O ajuste linear para a gama em estudo apresenta um elevado coeficiente de determinação (R^2 = 0,991), tornando este compósito também promissor na quantificação de ferro (III), mas em concentrações mais reduzidas quando comparado com o cobre (II).

Na figura 88, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Eu@$Z_{ta,d}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de chumbo (II).

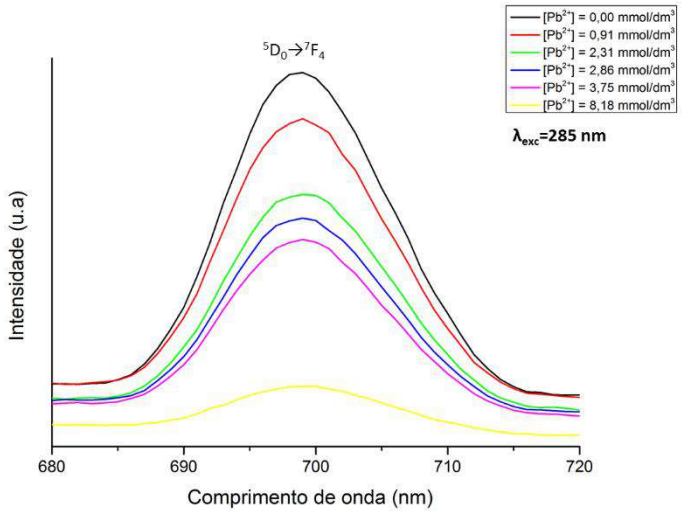

Figura 88 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de chumbo (II).

Dos espetros obtidos, observa-se o mesmo comportamento de extinção de fluorescência, para a presença de chumbo (II) em conjunto com o compósito Eu@$Z_{ta,d}$.

À partida, a extinção de fluorescência é menos acentuada comparativamente com os restantes iões estudados, visto que, para o ião Pb^{2+}, se efetuaram medições de fluorescência a uma gama de concentrações mais alargada (0,00 – 8,18 mmol/L).

A figura 89 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de chumbo (II) em meio aquoso, para o compósito Eu@$Z_{ta,d}$.

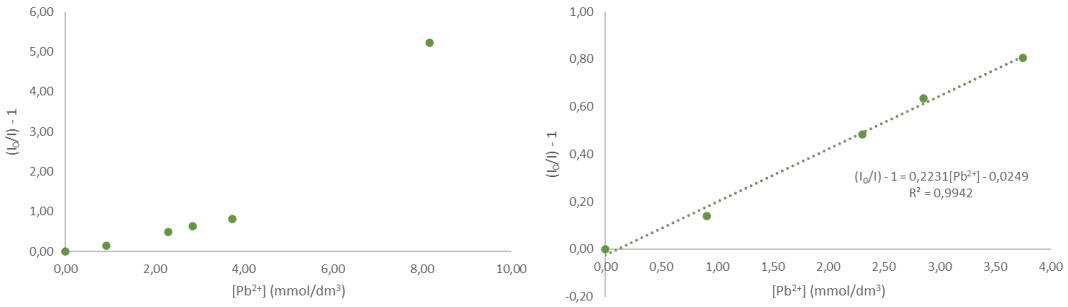

Figura 89 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Pb^{2+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se uma correlação linear na gama de concentrações de 0,00 a 3,75 mmol/L de chumbo (II). É possível que venha a existir alguma correlação para concentrações superiores a 3,75 mmol/L. No entanto, o ajuste linear para a gama em estudo é o melhor devido ao valor de coeficiente de determinação registado (R^2=0,994), tornando este compósito promissor para a quantificação de chumbo (II) a concentrações na gama em estudo.

Com os dados obtidos no sector da deteção dos iões metálicos estudados em solução aquosa para o material selecionado devido à sua sensibilidade para o cobre (II), procedeu-se ao estudo da variação da extinção de fluorescência de acordo com o ião de metal pesado e a concentração de analito. Através da equação 4, foi possível determinar o termo eficiência da extinção da fluorescência para os compósitos em questão e conhecer a que ião metálico é mais sensível.[106]

$$Extinção\ de\ fluorescência\ (\%) = \frac{(I_0 - I)}{I_0} \times 100 \qquad \text{(equação 4)}$$

A figura 90 representa a variação da extinção de fluorescência de acordo com o ião de metal pesado estudados, à concentração de 1,07 mmol/L de analito para o material compósito Eu@$Z_{ta,d}$.

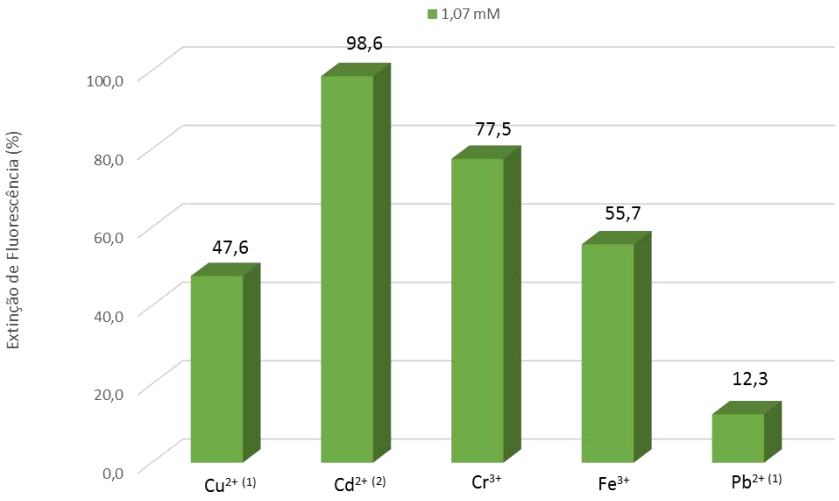

Figura 90 - Variação da extinção de fluorescência (em percentagem) em função do ião de metal pesado medido em meio aquoso, à concentração de 1,07 mmol/L. (1) Uma vez não se ter registado uma variação de extinção de fluorescência à concentração de 1,07mmol/L, utilizou-se um valor mais próximo dessa concentração, ou seja, concentração de 0,97mmol/L. (2) Procedeu-se da mesma forma, mas com uma concentração de 0,91 mmol/L.

Também para a deteção destes iões é frequente ocorrer uma extinção de fluorescência pouco eficiente em solução aquosa e, portanto, os resultados obtidos para o presente compósito foram bastante promissores. Avaliando os resultados obtidos para o compósito Eu@$Z_{ta,d}$, conclui-se que é mais sensível à deteção de cádmio (II), onde um maior valor de extinção de fluorescência exibe uma maior sensibilidade na deteção do ião metálico, tendo sido registado um valor de 98,6%. No entanto, não se deve descartar os resultados para os restantes iões, uma vez que, à exceção do chumbo (II), obtiveram-se valores aceitáveis da percentagem de extinção da fluorescência. Tal como foi visualizado para a deteção de cobre (II), a estrutura do ZIF-8 também revela uma boa sensibilidade e eficiência para a deteção dos restantes iões à concentração acima mencionada.

Segue-se o compósito Eu@$Z_{mw,d}$, que também foi sujeito a ensaios referentes à aplicação na deteção dos restantes iões metálicos estudados em solução aquosa. Na figura 91, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Eu@$Z_{mw,d}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cádmio (II).

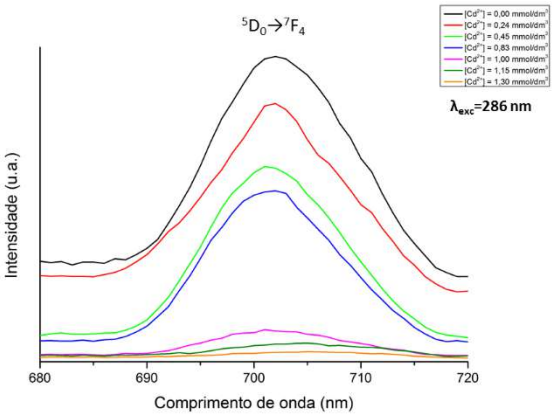

Figura 91 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{mw,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cádmio (II).

Para o presente compósito é observável a extinção de fluorescência através de uma diminuição gradual da intensidade de emissão de transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ com o aumento da concentração de cádmio (II). Neste ensaio efetuaram-se medições de fluorescência a uma gama de concentrações menores para uma extinção de fluorescência mais acentuada comparativamente com a observada para o cobre (II).

A figura 92 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cádmio (II) em meio aquoso, para o compósito Eu@$Z_{mw,d}$.

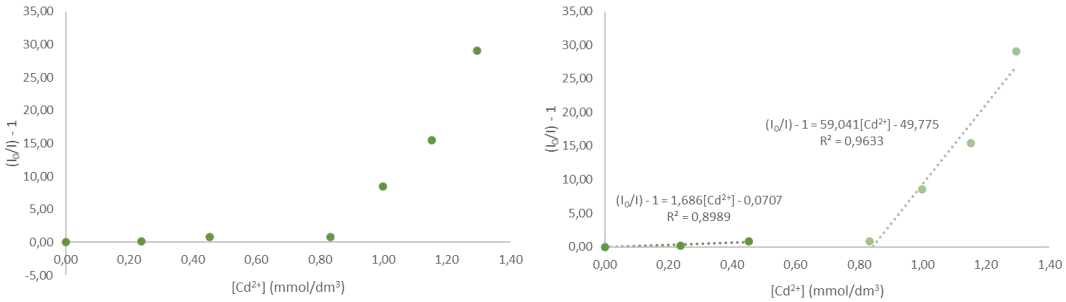

Figura 92 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cd^{2+} em solução aquosa.

Tendo em conta as representações gráficas, é possível observar duas correlações lineares na gama de concentrações de 0,00 a 0,45 mmol/L e 0,83 a 1.30 mmol/L de cádmio (II), respetivamente. Ao contrário do que tem sido mais comum observar, neste ensaio determinou-se com maior coeficiente de determinação (R^2 = 0,963) para concentrações mais elevadas. Para concentrações menores registou-se um coeficiente de determinação de apenas 0,899, podendo ser menos apropriada a utilização da respetiva equação.

Na figura 93, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o compósito Eu@$Z_{mw,d}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de crómio (III).

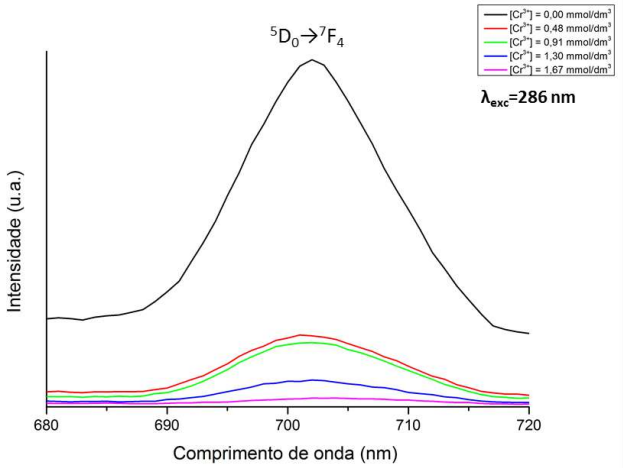

Figura 93 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{mw,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de crómio (III).

Dos espetros obtidos, observa-se o mesmo comportamento de extinção de fluorescência, para a presença de crómio (III) em conjunto com o compósito Eu@$Z_{mw,d}$. À partida, a extinção de fluorescência é mais acentuada comparativamente com o efeito observado para o ião Cd^{2+}, visto que, para o ião Cr^{3+}, se efetuaram medições de fluorescência a uma gama de concentrações menos ampla (0,00 – 1,67 mmol/L).

A figura 94 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de crómio (III) em meio aquoso, para o compósito Eu@$Z_{mw,d}$.

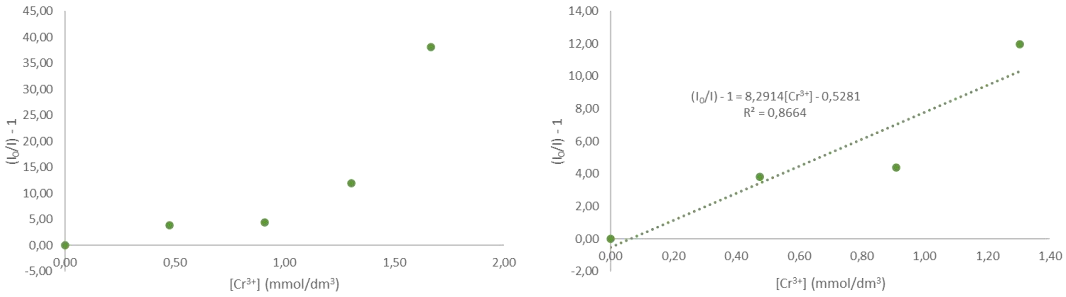

Figura 94 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Cr^{3+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se uma correlação linear na gama de concentrações de 0,00 a 1,30 mmol/L de crómio (III). É possível que exista alguma correlação para concentrações superiores. No entanto, o ajuste linear para a gama em estudo não é o melhor devido ao valor de coeficiente de determinação registado (R^2=0,866), tornando

este compósito menos promissor para a quantificação de crómio (III) a concentrações na gama em estudo.

A figura 95 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de ferro (III) em meio aquoso, para o compósito Eu@$Z_{mw,d}$.

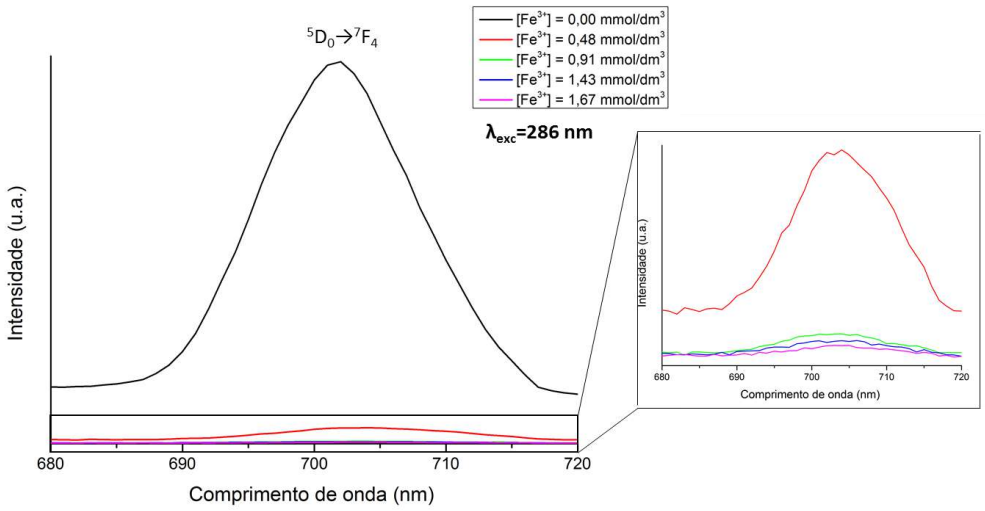

Figura 95 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{mw,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de ferro (III).

Verifica-se para este compósito o mesmo efeito de extinção de fluorescência para a presença do ferro (III) em solução aquosa (transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Também apresenta medições de fluorescência a uma gama de concentrações menores, remetendo assim para uma extinção de fluorescência mais acentuada.

A figura 96 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de ferro (III) em meio aquoso, para o compósito Eu@$Z_{mw,d}$.

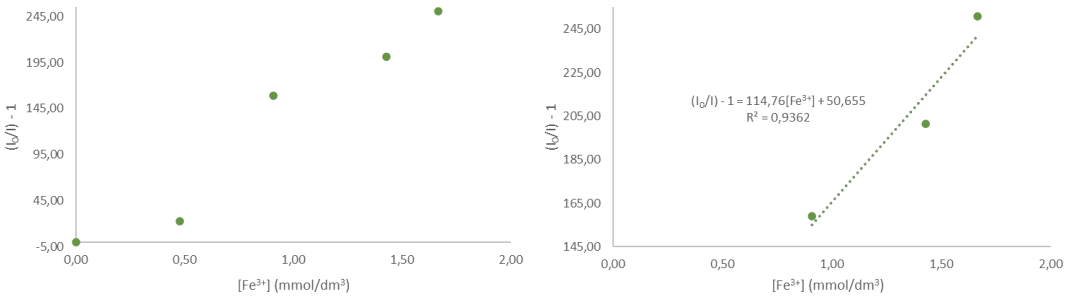

Figura 96 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Fe^{3+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se uma correlação linear na gama de concentrações de 0,91 a 1,67 mmol/L de ferro (III). É possível que exista alguma correlação para concentrações menores que 0,91 mmol/L, uma vez que a extinção de fluorescência se comporta melhor para concentrações baixas. No entanto, o ajuste linear para a gama

em estudo é confiável tendo em conta o coeficiente de determinação registado (R^2=0,936), podendo ser promissor na quantificação de ferro (III) na presente gama de concentrações.

De forma a concluir o estudo referente ao Eu@$Z_{mw,d}$ quando aplicados na deteção dos restantes iões metálicos estudados, segue-se a figura 97 em que representa os espetros de fluorescência obtidos neste ensaio, na ausência e na presença de diferentes concentrações de chumbo (II).

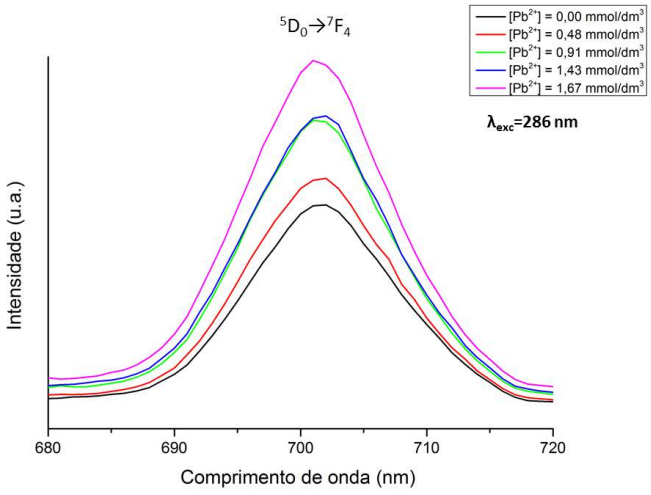

Figura 97 - Espetros de emissão de fluorescência do Eu@$Z_{mw,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de chumbo (II).

Para este compósito é observável o efeito do aumento da intensidade com o aumento da concentração de chumbo (II). Portanto, para este compósito observa-se o aumento progressivo da intensidade de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ com o aumento da concentração de ferro (II). A gama de concentrações de chumbo (II) medidas foi menos ampla conforme o efeito observado para os restantes iões à exceção do ião Cd^{2+}, remetendo assim para uma extinção de fluorescência muito acentuada.

A figura 98 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de chumbo (II) em meio aquoso, para o compósito Eu@$Z_{mw,d}$.

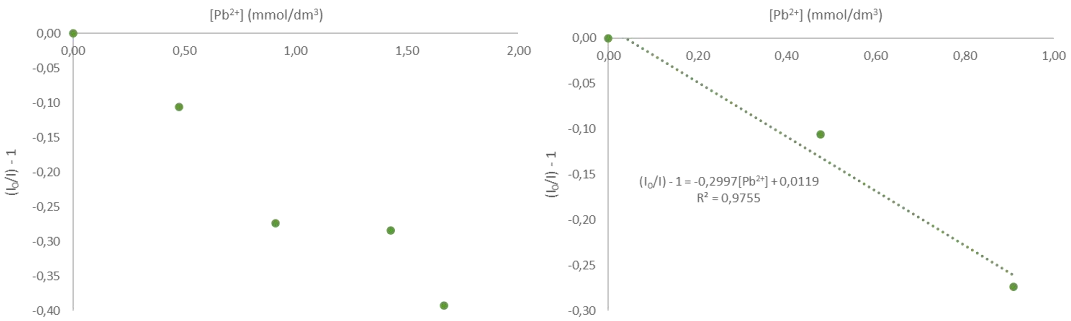

Figura 98 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e a concentração de Pb^{2+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se uma correlação linear na gama de concentrações de 0,00 a 0,91 mmol/L de chumbo (II). É possível que a exista alguma correlação para concentrações superiores. O ajuste linear para a gama em estudo apresenta um valor coeficiente de determinação de R^2=0,976, tornando este compósito promissor para a quantificação de ferro (II) a concentrações mais baixas.

A figura 99 representa a variação da extinção de fluorescência, à concentração de 1,67 mmol/L de analito em meio aquoso, para o material compósito Eu@$Z_{mw,d}$.

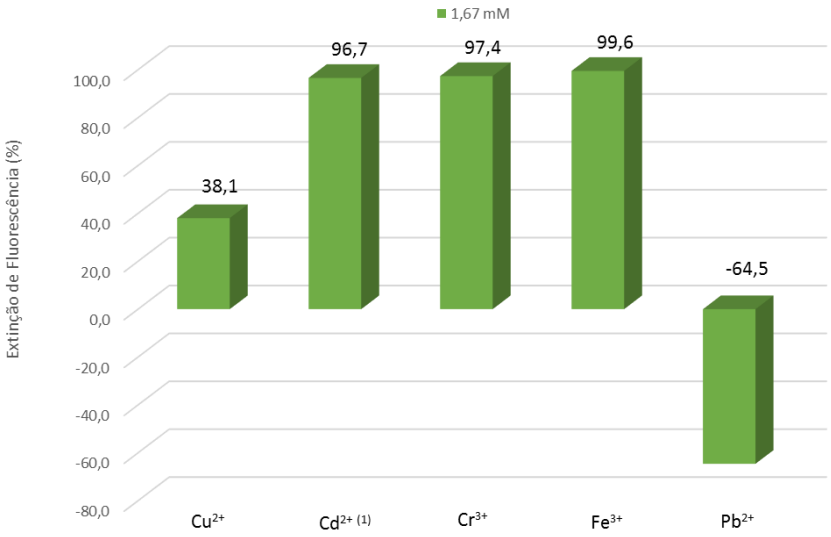

Figura 99 - Variação da extinção de fluorescência (em percentagem) em função do ião de metal pesado medido em meio aquoso, à concentração de 1,67 mmol/L. (1) Os dados para o presente ião foram obtidos para a concentração de 1,30 mmol/L.

Avaliando os resultados obtidos para o compósito Eu@$Z_{mw,d}$, conclui-se que é muito sensível à deteção de cádmio (II), crómio (III) e ferro (III), onde um maior valor de extinção de fluorescência exibe uma maior sensibilidade na deteção do ião metálico, tendo sido registado valores de 96,7%, 97,4% e 99,6%, respetivamente. Neste caso, convém referir que o presente compósito é muito seletivo à deteção de chumbo (II), visto que para os restantes metais existe um efeito de quenching, enquanto que para o ião Pb^{2+} existe um aumento da intensidade de emissão. A sensibilidade e a seletividade são fatores importantes para avaliar o desempenho do material de deteção de um determinado ião de metal pesado com o intuito de determinar a quantidade residual do analito. Posto isto, o Eu@$Z_{mw,d}$ exibe caraterísticas excelentes para a deteção seletiva de Pb^{2+} em solução aquosa e em condições normais, podendo vir a afirmar-se que a presença de outros metais poderão não interferir na deteção seletiva de Pb^{2+}. Para o ião Pb^{2+} existe a particularidade de ocorrer interações entre o analito e o ligando, podendo este efeito desempenhar um papel importante no conhecimento de propagação de energia. Desta forma, a possível interação entre os iões de Pb^{2+} e

ligandos poderá afetar a transferência de carga ligando-metal (LMCT) e tornar a propagação de transferência de energia mais eficiente e, consequentemente, aumentar a fluorescência do centro emissor.[107]

Seguem-se os estudos referentes à deteção de cádmio (II), crómio (III), ferro (III) e chumbo (II) para os materiais compósitos luminescentes com base em complexos de térbio (III), tendo início em compósitos Tb@$Z_{ta,d}$. A figura 100 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cádmio (II) em meio aquoso, para o compósito Tb@$Z_{ta,d}$.

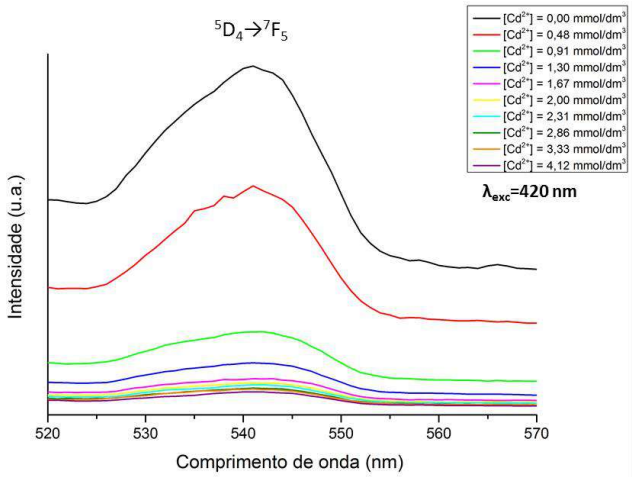

Figura 100 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de cádmio (II).

Os espetros do Tb@$Z_{ta,d}$ remetem para uma diminuição significativa da emissão de fluorescência assente na transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do ião lantanídeo, observando-se assim a extinção de fluorescência em presença do ião cádmio (II). Para este compósito, efetuaram-se medições de fluorescência a uma gama de concentrações mais ampla, sendo que a extinção da transição acima mencionado foi completa.

A figura 101 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cádmio (II) em meio aquoso, para o compósito Tb@$Z_{ta,d}$.

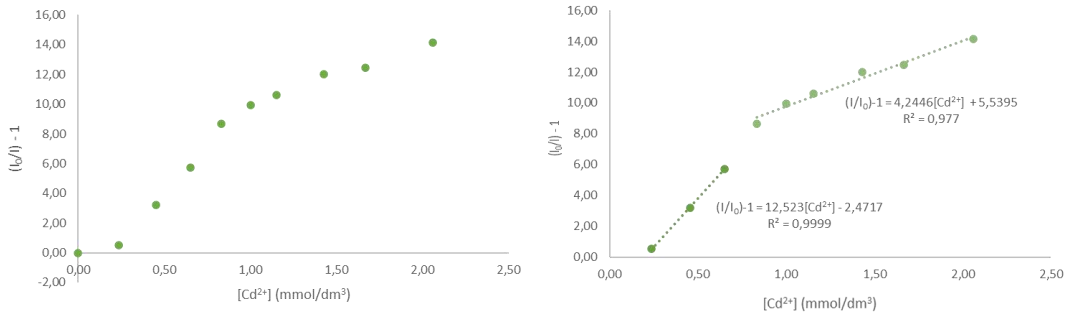

Figura 101 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Cd^{2+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se a presença de duas correlações lineares na gama de concentrações de 0,48 a 1,30 e de 1,67 a 4,12 mmol/L de cádmio (II), respetivamente. Com estes resultados obtidos, é mais precisa a aplicação da equação de Stern-Volmer a concentrações mais baixas. Posto isto, é possível determinar com um elevado coeficiente de determinação (R^2 = 0,999) a concentração de cádmio (II) até aos 1,30mmol/L, sendo também possível determinar a concentrações mais elevadas, com um coeficiente de determinação menor (R^2 = 0,977).

A figura 102 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de crómio (III) em meio aquoso, para o compósito Tb@$Z_{ta,d}$.

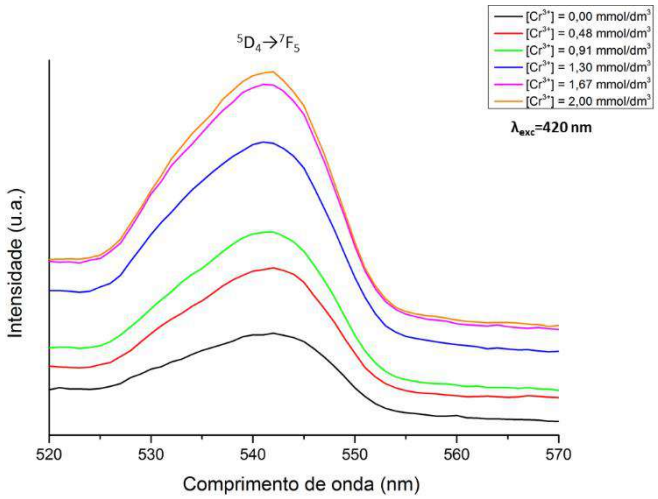

Figura 102 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de crómio (III).

Os espetros do Tb@$Z_{ta,d}$ remetem também para um aumento significativs da emissão de fluorescência assente na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do ião lantanídeo, observando-se um aumento de intensidade de fluorescência em presença do ião crómio (III) numa gama de concentrações de Cr^{3+} menos ampla quando comparado com o Tb@$Z_{ta,d}$ na presença de Cd^{2+}.

A figura 103 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de crómio (III) em meio aquoso, para o compósito Tb@$Z_{ta,d}$.

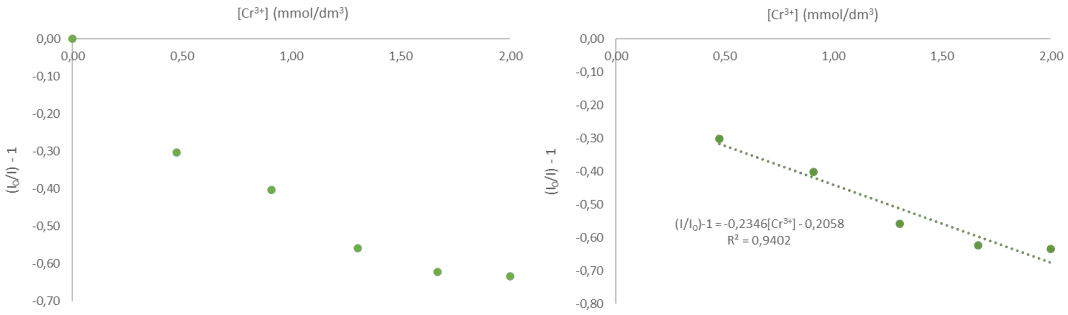

Figura 103 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Cr^{3+} em solução aquosa.

Na gama de concentrações de 0,48 a 2,00 mmol/L de crómio (III) verifica-se a existência de uma correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de crómio (III) em solução aquosa, tendo sido registado um coeficiente de determinação com um valor de 0,940.

A figura 104 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de ferro (III) em meio aquoso, para o compósito Tb@$Z_{ta,d}$.

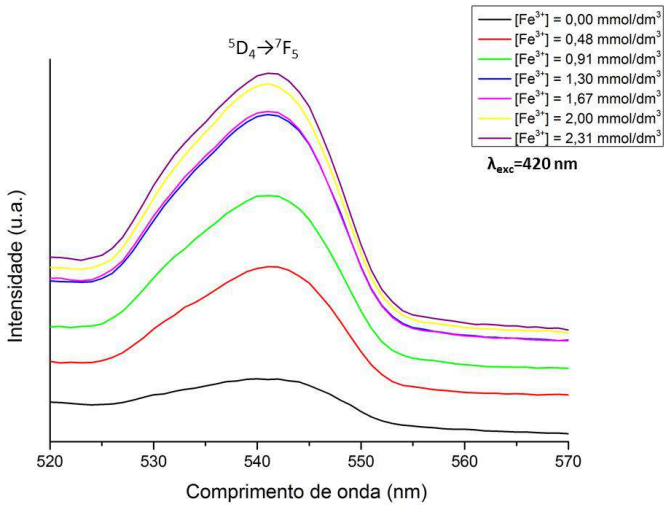

Figura 104 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de ferro (III).

Para este compósito é observável o efeito do aumento da intensidade com o aumento da concentração de ferro (III). Portanto, para este compósito observa-se o aumento progressivo da intensidade de emissão da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ com o aumento da concentração de cobre (II). Para este compósito a gama de concentrações de ferro (III) medidas foi pouco ampla, remetendo assim para uma extinção de fluorescência mais acentuada.

A figura 105 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de ferro (III) em meio aquoso, para o compósito Tb@$Z_{ta,d}$.

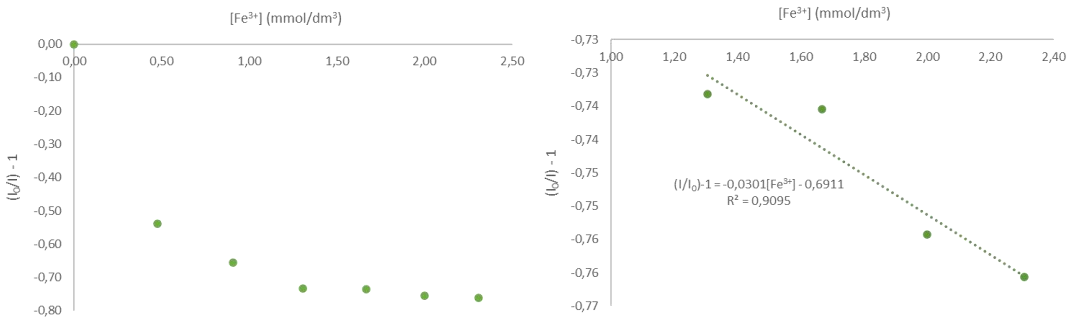

Figura 105 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e a concentração de Fe^{3+} em solução aquosa.

Tendo em conta os dados obtidos na gama de concentrações de 1,30 a 2,31 mmol/L de ferro (III) verifica-se a existência de uma correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de Fe^{3+}, com um coeficiente de determinação de 0,910 em solução aquosa.

A figura 106 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de chumbo (II) em meio aquoso, para o compósito $Tb@Z_{ta,d}$.

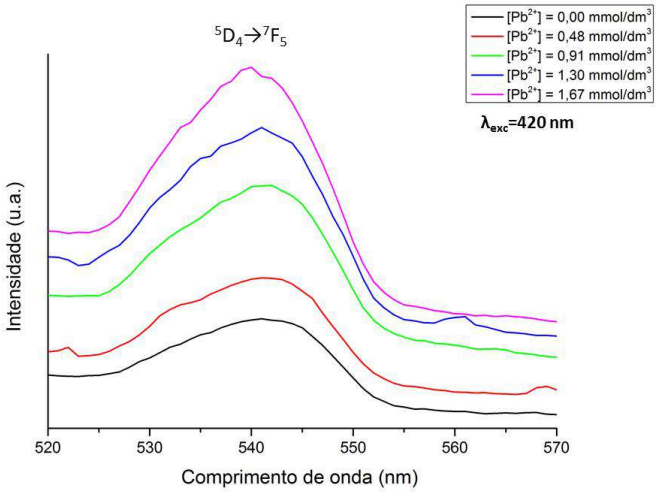

Figura 106 - Espetros de emissão de fluorescência do $Tb@Z_{ta,d}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de chumbo (II).

Verifica-se para este compósito o mesmo efeito de aumento da intensidade de fluorescência na presença do chumbo (II) em solução aquosa (transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) como observado no espetro anterior. Também apresenta medições de fluorescência a uma gama de concentrações menores, sendo que a variação de fluorescência para este ião é mais acentuada quando comparado com os restantes iões em estudo.

A figura 107 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de chumbo (II) em meio aquoso, para o compósito $Tb@Z_{ta,d}$.

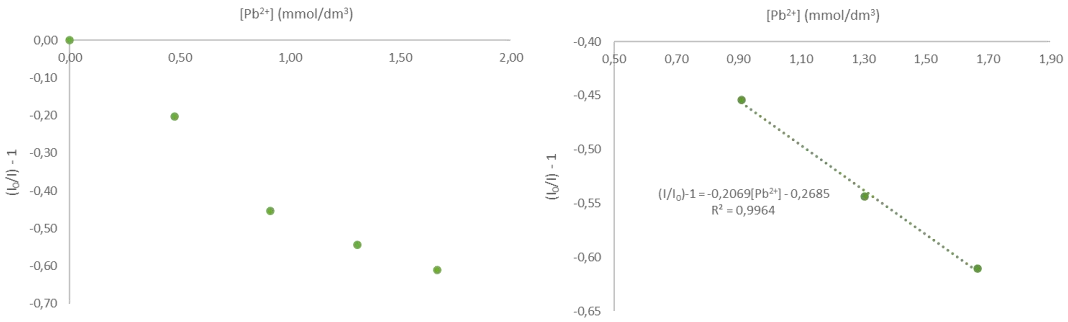

Figura 107 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a concentração de Pb^{2+} em solução aquosa.

Verifica-se a existência de uma correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de Fe^{3+}, na gama de concentração de Pb^{2+} 0,91 a 1,67 mmol/L e, consequentemente, um coeficiente de determinação de 0,996 em solução aquosa. Contudo, é possível que exista alguma correlação para concentrações mais baixas.

A figura 108 representa a variação da extinção de fluorescência, à concentração de 1,67 mmol/L de analito em meio aquoso, para o material compósito $Tb@Z_{ta,d}$.

Figura 108 - Variação da extinção de fluorescência (em percentagem) em função do ião de metal pesado medido em meio aquoso, à concentração de 1,67 mmol/L.

Tendo em conta os resultados obtidos, o compósito $Tb@Z_{ta,d}$ exibe uma enorme seletividade para a deteção de metais como Cr^{3+}. Fe^{3+} e Pb^{2+}, visto que para os restantes metais existe um efeito de quenching com uma diminuição da intensidade de emissão, enquanto que para estes metais, existe um aumento da intensidade de emissão, com maior destaque para o ião Fe^{3+}. Particularmente, o ião Fe^{3+} possui uma enorme capacidade de ligação para átomos de N e O quando comparado com outros iões metálicos. A possível interação entre os iões Fe^{3+} e ligandos pode causar

perturbações na estrutura de coordenação dos complexos de Tb^{3+}, afetando assim a transferência de energia do ligando para o complexo de Tb^{3+}.[108,109] Desta forma, o compósito $Tb@Z_{ta,d}$ apresenta propriedades de luminescência e de sensor ótico com capacidade distinta de detetar de forma eficiente e seletiva iões Fe^{3+}.

Uma vez concluído o estudo referente ao compósito $Tb@Z_{ta,d}$, segue-se o material compósito $Tb@Z_{ta,i}$, à qual também foi sujeito a este tipo de estudos. A figura 109 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cádmio (II) em meio aquoso, para o compósito $Tb@Z_{ta,i}$.

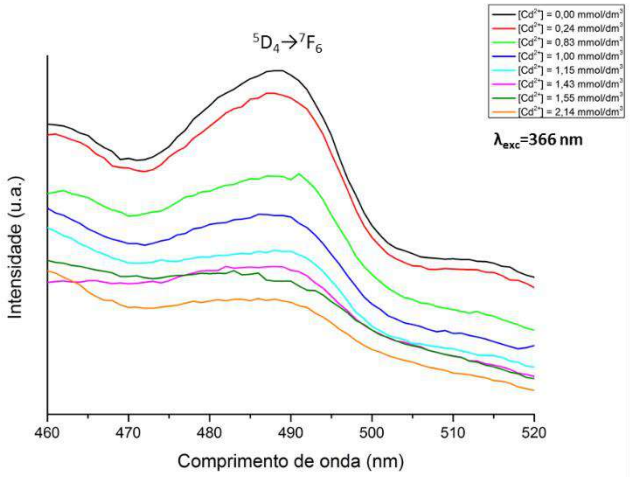

Figura 109 - Espetros de emissão de fluorescência do $Tb@Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e na presença de diferentes concentrações de cádmio (II).

Os espetros do $Tb@Z_{ta,i}$ remetem para uma diminuição significativa da emissão de fluorescência assente na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ do ião lantanídeo, observando-se assim a extinção de fluorescência em presença do ião cádmio (II). Com isto, pode-se afirmar que o presente compósito deteta a presença de Cd^{2+}.

A figura 110 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de cádmio (II) em meio aquoso, para o compósito $Tb@Z_{ta,i}$.

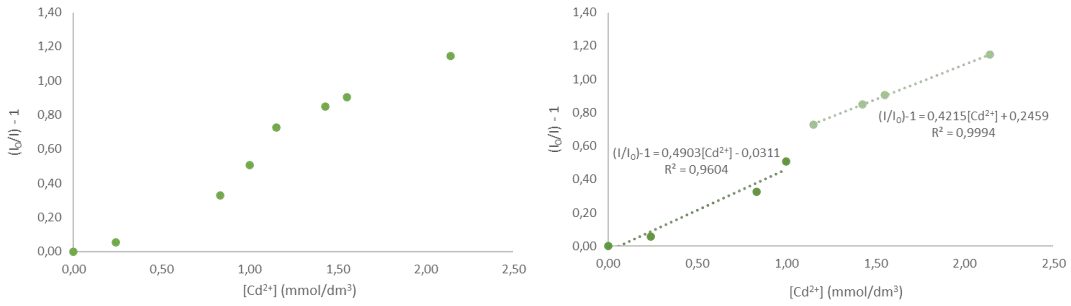

Figura 110 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ e a concentração de Cd^{2+} em solução aquosa.

Assim, observa-se a presença de duas correlações lineares na gama de concentrações de 0,00 a 1,00 mmol/L e 1,15 a 2,14 mmol/L de cádmio (II), respetivamente. Com estes resultados, é possível determinar com um coeficiente de determinação aceitável (R^2 = 0,960) para o primeiro ajuste linear, sendo também possível determinar com maior eficácia para concentrações mais elevadas, com um coeficiente de determinação maior (R^2 = 0,999).

A figura 111 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de crómio (III) em meio aquoso, para o compósito Tb@$Z_{ta,i}$.

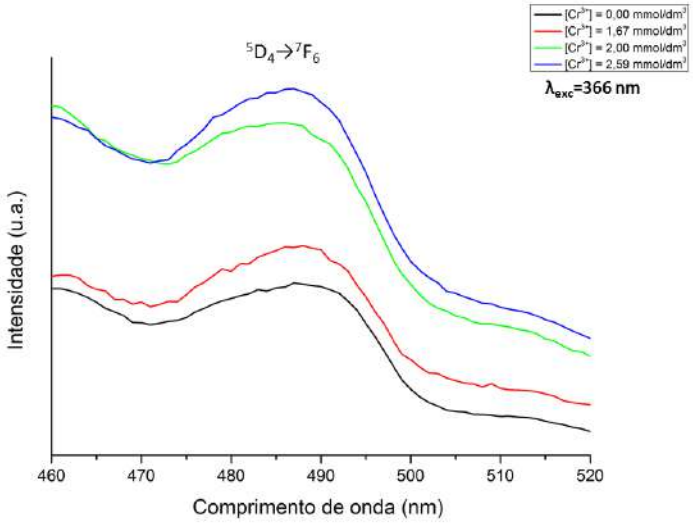

Figura 111 - Espetros de emissão de fluorescência do Tb@$Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de crómio (III).

Observa-se o comportamento de extinção de fluorescência, testada pelo aumento progressivo da intensidade de emissão da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ com o aumento da concentração de crómio (III). Neste ensaio efetuaram-se poucas medições de fluorescência, uma vez que a linearidade deixou de ser observada depois da última adição de Cr^{3+} registada.

A figura 112 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de crómio (III) em meio aquoso, para o compósito Tb@$Z_{ta,i}$.

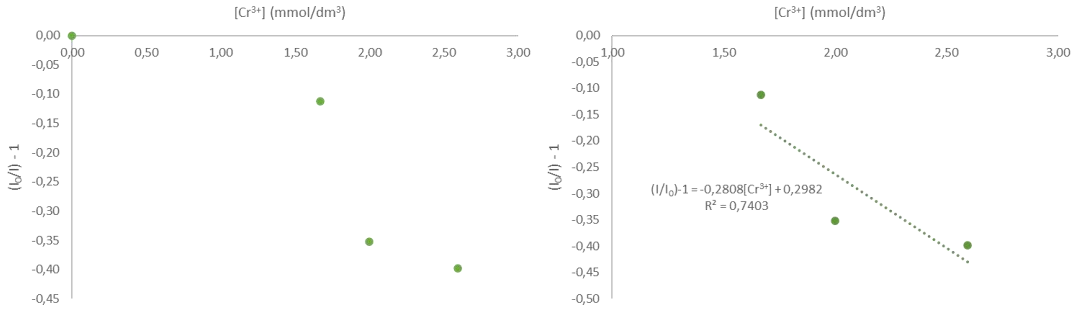

Figura 112 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ e a concentração de Cr^{3+} em solução aquosa.

Tendo em conta os dados obtidos na gama de concentrações de 1,67 a 2,59 mmol/L de crómio (III) verifica-se a inexistência de uma correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de crómio (III), tendo sido registado um baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,740$) em solução aquosa. Contudo, é possível que exista um efeito melhor para concentrações inferiores a 1,67 mmol/L.

A figura 113 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de ferro (III) em meio aquoso, para o compósito $Tb@Z_{ta,i}$.

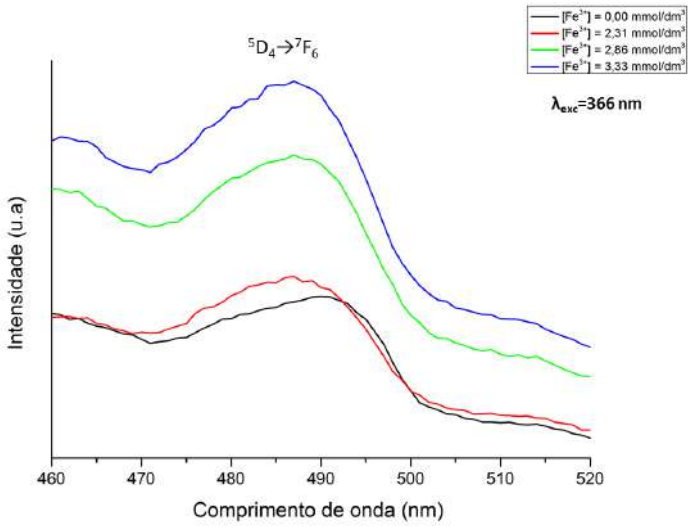

Figura 113 - Espetros de emissão de fluorescência do $Tb@Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de ferro (III).

Verifica-se para este compósito o mesmo efeito de aumento da intensidade de fluorescência para a presença do chumbo (II) em solução aquosa (transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$) como observado no espetro anterior. Neste ensaio também se efetuaram poucas medições de fluorescência pelo mesmo motivo já acima mencionado.

A figura 114 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de ferro (III) em meio aquoso, para o compósito $Tb@Z_{ta,i}$.

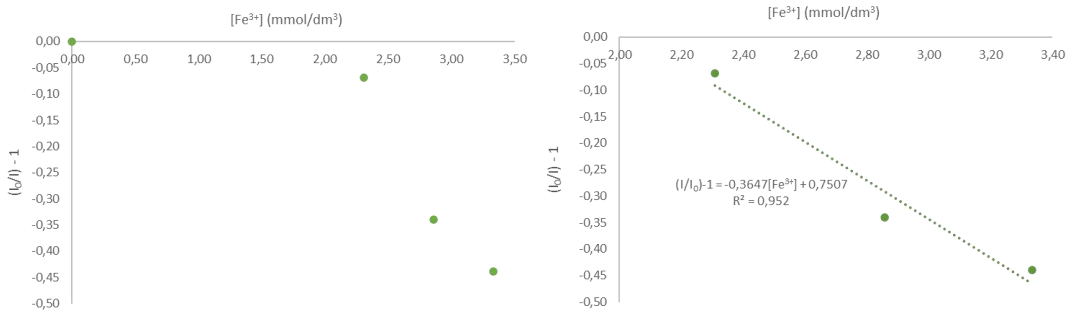

Figura 114 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ e a concentração de Fe^{3+} em solução aquosa.

Através dos dados obtidos na gama de concentrações de 2,31 a 3,33 mmol/L de ferro (III) verifica-se a existência de uma correlação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de Fe^{3+}, com um aceitável coeficiente de determinação (R^2 = 0,952) em solução aquosa. Contudo, é possível que exista alguma correlação para concentrações inferior a 2,31mmol/L.

Por último, na figura 115, estão representados os espetros de fluorescência obtidos para o material compósito $Tb@Z_{ta,i}$ em solução aquosa, na ausência e na presença de diferentes concentrações de chumbo (II).

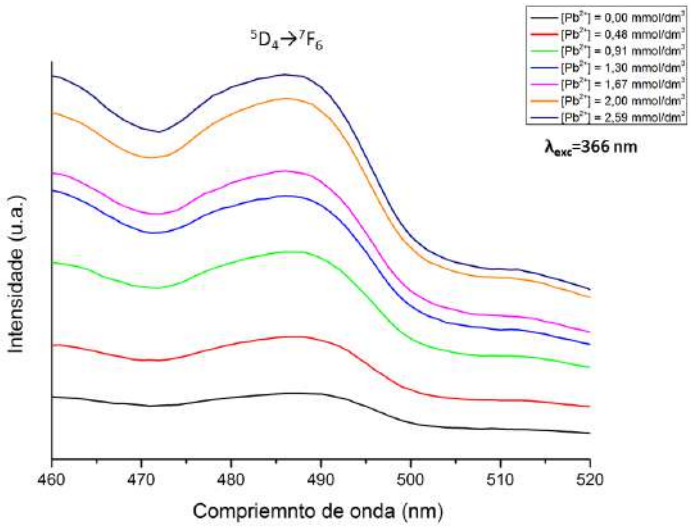

Figura 115 - Espetros de emissão de fluorescência do $Tb@Z_{ta,i}$ em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de chumbo (II).

Também para este compósito é observável o efeito do aumento da intensidade com o aumento da concentração de chumbo (II). Salientar que, para este ensaio foi possível efetuar mais medições de fluorescência e, consequentemente, obter uma linearidade com mais dados registados. A gama de concentrações de chumbo (II) medidas foi menos ampla tal como observado para os iões Cd^{2+} e Cr^{3+}, remetendo assim para uma variação de fluorescência mais acentuada.

A figura 116 mostra a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração de chumbo (II) em meio aquoso, para o compósito Tb@$Z_{ta,i}$.

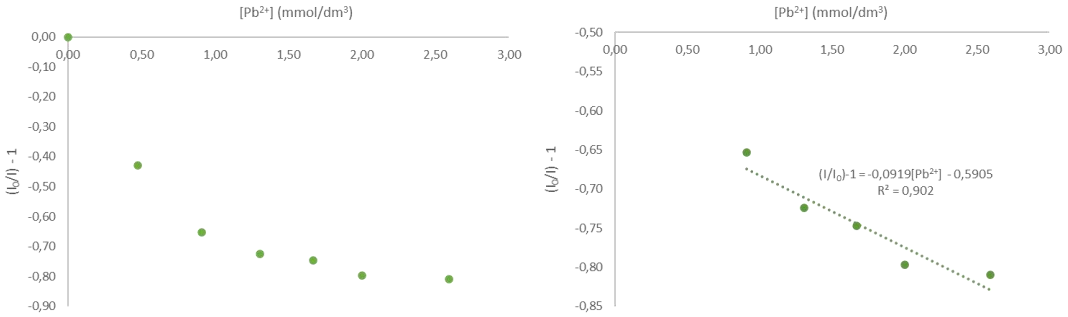

Figura 116 - Correlação entre a intensidade de fluorescência da transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ e a concentração de Pb^{2+} em solução aquosa.

Em solução aquosa, observa-se uma correlação linear na gama de concentrações de 0,91 a 2,59 mmol/L de chumbo (II). É possível que venha a existir alguma correlação para concentrações superiores, sendo que para concentrações mais reduzidas é um comportamento habitual na extinção de fluorescência. No entanto, o ajuste linear para a gama em estudo não é o melhor devido ao valor de coeficiente de determinação registado (R^2=0,902), tornando este compósito menos promissor para a quantificação de chumbo (II) a concentrações na gama em estudo.

A figura 117 representa a variação da extinção de fluorescência, à concentração de 2,00 mmol/L de analito em meio aquoso, para o material compósito Tb@$Z_{ta,i}$.

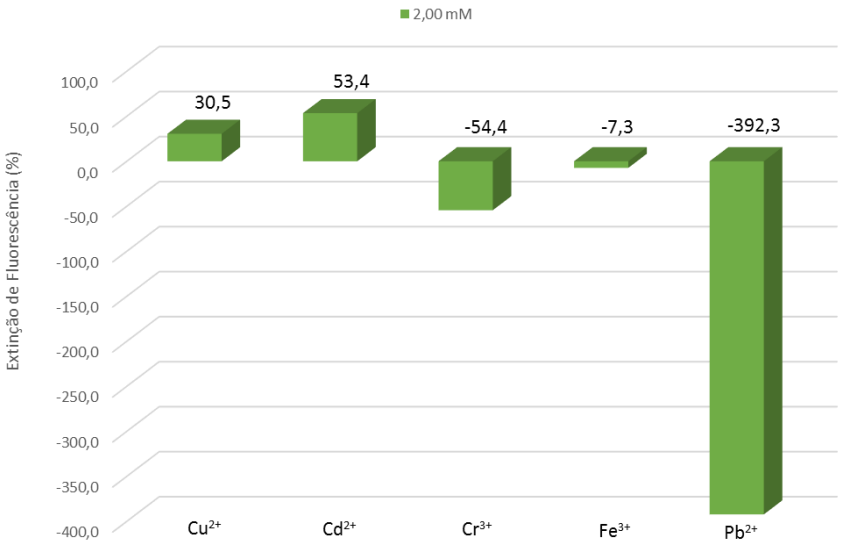

Figura 117 - Variação da extinção de fluorescência (em percentagem) em função do ião de metal pesado medido em meio aquoso, à concentração de 2,00 mmol/L. (1) Os dados para o presente ião foram obtidos para a concentração de 2,14 mmol/L. (2) Obtidos para a concentração de 2,31 mmol/L. (3) Obtidos para a concentração de 1,67 mmol/L.

Tal como foi observado para o compósito tb@$Z_{ta,i}$, também o compósito Tb@$Z_{ta,i}$ exibe seletividade para a deteção de metais como Cr^{3+}. Fe^{3+} e Pb^{2+}, visto que para os restantes metais existe um efeito de quenching com uma diminuição da intensidade de emissão, enquanto que para estes metais em questão, existe um aumento da intensidade de emissão, tendo neste caso havido um maior destaque para o ião Pb^{2+}. Desta forma, interações entre iões Pb^{2+} e ligandos tornaram de forma mais eficiente a transferência da energia quando comparado com os restantes metais e, posteriormente, aumentou a fluorescência do centro emissor de forma mais promissora.[107]

6. Conclusões finais

A sobrepopulação é a principal causa da maioria dos problemas mundiais resultando num aumento significativo das pressões exercidas sobre o meio ambiente, quer seja pela falta de água potável, falta de energia, emissões de óxidos de enxofre e CO_2 para a atmosfera, entre outros. A concentração da população em ambientes urbanos é cada vez maior, e portanto, é condicionante para um crescimento desordenado e acelerado, provocando uma série de mudanças no ambiente, a nível de espécies poluentes e contaminantes nocivas para a saúde da população. A água, um bem essencial para a vida, é afetada pela presença de poluentes/contaminantes, podendo estar envolvidas espécies orgânicas e inorgânicas. A deteção e posterior remoção destes contaminantes de águas assume um papel fundamental para assegurar a disponibilidade de água adequada para consumo. Sendo de um enorme interesse para os investigadores a remediação desta situação impactante, os sensores óticos surgem como uma alternativa viável e promissora para a deteção de contaminantes inorgânicos existentes em meios aquosos, devido às suas propriedades físico-químicas. Os materiais porosos, mais concretamente as redes metalo-orgânicas têm suscitado interesse e, consequentemente, o desenvolvimento destes materiais têm tido um aumento significativo nos últimos anos. Esta dissertação teve como objetivo a síntese e caraterização de novos materiais baseados em redes metalo-orgânicas, com a finalidade de serem aplicadas no âmbito da remediação ambiental, em particular, na deteção de espécies nocivas para o meio aquoso e para a saúde pública.

O trabalho de investigação teve início na síntese de redes metalo-orgânicas, em particular o ZIF-8 e MIL140-A, selecionados pela superior estabilidade térmica e química quando comparados com outros MOFs. As estruturas contendo estes centros metálicos apresentam caraterísticas promissoras e vantajosas para uma utilização eficiente e sustentável na monitorização ambiental. A síntese de redes metalo-orgânicas (do tipo LnBTC) contendo iões de lantanídeo (III), Eu^{3+} e Tb^{3+}, como centros metálicos também tem revelado propriedades promissoras para este tipo de estudo, uma vez que a presença de iões trivalentes de lantanídeo nas estruturas destes materiais confere propriedades óticas e magnéticas notáveis e tempos de vida mais longos. À parte destes, prepararam-se materiais compósitos (do tipo Ln@MOFS) pela incorporação de polioxometalatos nas cavidades dos MOFs, resultando assim em materiais que conjugam as propriedades de luminescência dos POMs e robustez por parte dos MOFs.

Após a preparação dos materiais em estudo, realizou-se a sua caraterização de forma a avaliar as propriedades físicas e químicas levando assim à confirmação estrutural dos respetivos materiais. Os diferentes métodos implementados, apontaram para o sucesso na preparação destas redes metalo-orgânicas pretendidas, que eram

cristalinas e com elevada porosidade. Da mesma forma, concluiu-se que os polioxometalatos preparados possuem as propriedades estruturais e de luminescência típica dos lantanídeos estudados (Eu^{3+} e Tb^{3+}). Relativamente aos materiais compósitos, verificou-se através de técnicas de caraterização, tais como FTIR, PXRD e SEM, que estes mantiveram a integridade das redes metalo-orgânicas e confirmou-se a incorporação dos complexos de lantanídeos nos suportes porosos, sendo que esta inserção evidenciou uma diminuição do tempo de vida dos lantanídeos como consequência do aumento da energia dissipada, observáveis através dos estudos de fotoluminescência resolvidas no tempo.

No âmbito do estudo da aplicação dos materiais na deteção de iões, onde o principal foco foi visualizar alterações das propriedades de luminescência na presença de cobre (II), cádmio (II), crómio (III), ferro (III) e chumbo (II). Iniciou-se o estudo na presença de cobre (II), tendo sido observado uma diminuição da intensidade de fluorescência. Posteriormente, os sensores mais seletivos foram selecionados para a deteção dos restantes iões, em solução aquosa. Os materiais $Eu@Z_{ta,d}$, $Eu@Z_{mw,d}$, $Tb@Z_{ta,d}$ e $Tb@Z_{ta,i}$ revelaram resultados muito promissores na deteção de cobre (II), na medida em que, conferem uma maior sensibilidade à deteção de Cu^{2+} e, consequentemente, quanto menor for o valor tomado pela razão I/I_0, mais sensível é o material, às concentrações estudadas. Também foi possível verificar que a estrutura do ZIF-8 confere uma maior sensibilidade e uma maior eficiência na dinâmica de transporte do analito no interior das cavidades deste MOF. Na deteção dos restantes iões, o compósito $Eu@Z_{ta,d}$, exibe uma maior sensibilidade na deteção de cádmio (II). . Para o compósito $Eu@Z_{mw,d}$, a deteção de chumbo (II) foi mais relevante, visto que, para os restantes metais existe um efeito de quenching, enquanto que para o ião Pb^{2+} existe um aumento da intensidade de emissão. Posto isto, o $Eu@Z_{mw,d}$ exibe caraterísticas excelentes para a deteção seletiva de Pb^{2+} em solução aquosa e em condições normais, podendo vir a afirmar-se que a presença de outros metais poderá não interferir na deteção seletiva de Pb^{2+}. O compósito $Tb@Z_{ta,d}$ exibe uma enorme seletividade para a deteção de Fe^{3+}, sendo que o ião Fe^{3+} possui uma enorme capacidade de ligação para átomos de N e O quando comparado com outros iões metálicos. Conclui-se então, que o compósito $Tb@Z_{ta,d}$ apresenta propriedades de luminescência promissoras para aplicação como sensor ótico com capacidade distinta de detetar de forma eficiente e seletivo iões de Fe^{3+}. Por último, relativamente ao estudo efetuado para o compósito $Tb@Z_{ta,i}$, as interações entre iões de Pb^{2+} e ligandos tornaram mais eficiente a transferência da energia quando comparado com os restantes metais e, posteriormente, aumentou a fluorescência do centro emissor de forma mais promissora. Tendo em

conta, a capacidade de extinção de fluorescência por parte da água é importante salientar que os resultados obtidos para os diferentes compósitos foram bastante promissores e, portanto, futuramente podem ser aplicados como sensores químicos quantitativos, nas gamas de concentrações mais baixas.

Os objetivos propostos para este trabalho de investigação foram cumpridos, comprovando-se não só a possibilidade de obtenção de materiais compósitos com propriedades de luminescência promissoras, como potenciais aplicações em remediação ambiental, particularmente, na deteção de contaminantes inorgânicos em águas. O trabalho desenvolvido permitiu angariar experiência a nível mais prático e autónomo, bem como adquirir conhecimentos fundamentais sobre a influência das propriedades estudadas, como forma a serem posteriormente projetados no desenvolvimento de outros materiais com base em redes metalo-orgânicas.

Como perspetiva futura, é possível desenvolver ainda mais este trabalho através da aplicação dos restantes materiais que não foram sujeitos à deteção de iões metais pesados, em particular dos metais ferro (III), crómio (III), cádmio (II) e chumbo (II). Uma vez concluída a aplicação de todos os materiais estudados na deteção ótica de contaminantes, o passo seguinte seria a avaliação do desempenho destes em amostras de águas reais, quer na deteção como na remoção de contaminantes inorgânicos. De forma a enriquecer ainda mais este trabalho, sugere-se a otimização do processo de lavagem utilizado durante a reciclagem e, posteriormente, proceder-se ao estudo de fotoluminescência com o intuito de verificar a reutilização destes materiais em novos ciclos de deteção.

Referências Bibliográficas

[1] Samanta, P.; Let, S.; Mandal, W.; Dutta, S.; Ghosh, S. Luminescent Metal–Organic Frameworks (Lmofs) As Potential Probes For The Recognition Of Cationic Water Pollutants, *Inorganic Chemistry Frontiers* 2020, *7*, 1801-1821.

[2] Heberer, T.; Feldmann, D.; Reddersen, K.; Altmann, H.; Zimmermann, T. Production Of Drinking Water From Highly Contaminated Surface Waters: Removal Of Organic, Inorganic, And Microbial Contaminants Applying Mobile Membrane Filtration Units, 2001. *Acta hydrochimica et hydrobiologica,* 2002, *30*, 24.

[3] Mohmood, I.; Lopes, C.; Lopes, I.; Ahmad, I.; Duarte, A.; Pereira, E. Nanoscale Materials And Their Use In Water Contaminants Removal—A Review, *Environmental Science and Pollution Research,* 2013, *20*, 1239-1260.

[4] Jin, Z.; Wang, X.; Sun, Y.; Ai, Y.; Wang, X. Adsorption Of 4-N-Nonylphenol And Bisphenol-A On Magnetic Reduced Graphene Oxides: A Combined Experimental And Theoretical Studies, *Environmental Science & Technology,* 2015, *49*, 9168-9175.

[5] Zheng, Y.; Zhu, B.; Chen, H.; You, W.; Jiang, C.; Yu, J. Hierarchical Flower-Like Nickel(II) Oxide Microspheres With High Adsorption Capacity Of Congo Red In Water, *Journal of Colloid and Interface Science,* 2017, *504*, 688-696.

[6] Ejeromedoghene, O.; Oderinde, O.; Kang, M.; Agbedor, S.; Faruwa, A.; Olukowi, O.; Fu, G.; Daramola, M. Multifunctional Metal-Organic Frameworks In Oil Spills And Associated Organic Pollutant Remediation. *Environmental Science and Pollution Research,* 2020, *27*, 42346-42368.

[7] Zhang, Q.; Peng, Y.; Deng, F.; Wang, M.; Chen, D. Porous Z-Scheme Mno2/Mn-Modified Alkalinized G-C3N4 Heterojunction With Excellent Fenton-Like Photocatalytic Activity For Efficient Degradation Of Pharmaceutical Pollutants, *Separation and Purification Technology,* 2020, *246*, 116890.

[8] Clifford, D.; Subramonian, S.; Sorg, T. Water Treatment Processes. III. Removing Dissolved Inorganic Contaminants From Water, *Environmental Science & Technology,* 1986, *20*, 1072-1080.

[9] Desai, A.; Manna, B.; Karmakar, A.; Sahu, A.; Ghosh, S. A Water-Stable Cationic Metal-Organic Framework As A Dual Adsorbent Of Oxoanion Pollutants, *Angewandte Chemie International Edition,* 2016, *55*, 7811-7815.

[10] Methneni, N.; Morales-González, J.; Jaziri, A.; Mansour, H.; Fernandez-Serrano, M. Persistent Organic And Inorganic Pollutants In The Effluents From The Textile Dyeing Industries: Ecotoxicology Appraisal Via A Battery Of Biotests, *Environmental Research,* 2021, *196*, 110956.

[11] Zou, Y.; Wang, X.; Khan, A.; Wang, P.; Liu, Y.; Alsaedi, A.; Hayat, T.; Wang, X. Environmental Remediation And Application Of Nanoscale Zero-Valent Iron And Its Composites For The Removal Of Heavy Metal Ions: A Review, *Environmental Science & Technology,* 2016, *50*, 7290-7304.

[12] A. S. Mohammed, A. Kapri and R. Goel, in Biomanagement of Metal-Contaminated Soils, eds. M. S. Khan, A. Zaidi, R. Goel and J. Musarrat, Springer Netherlands, Dordrecht, 2011, DOI: 10.1007/978-94-007-1914-9_1, pp. 1-28.

[13] Tumolo, M.; Ancona, V.; De Paola, D.; Losacco, D.; Campanale, C.; Massarelli, C.; Uricchio, V. Chromium Pollution In European Water, Sources, Health Risk, And Remediation Strategies: An Overview, *International Journal of Environmental Research and Public Health,* 2020, *17*, 5438.

[14] Yuan, X.; Setyawati, M.; Tan, A.; Ong, C.; Leong, D.; Xie, J. Highly Luminescent Silver Nanoclusters With Tunable Emissions: Cyclic Reduction–Decomposition Synthesis And Antimicrobial Properties, *NPG Asia Materials,* 2013, *5*, e39-e39.

[15] Li, M.; Gou, H.; Al-Ogaidi, I.; Wu, N. Nanostructured Sensors For Detection Of Heavy Metals: A Review, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering,* 2013, *1*, 713-723.

[16] Hoang, C.; Oyama, M.; Saito, O.; Aono, M.; Nagao, T. Monitoring The Presence Of Ionic Mercury In Environmental Water By Plasmon-Enhanced Infrared Spectroscopy, *Scientific Reports,* 2013, *3*.

[17] Kaur, B.; Srivastava, R.; Satpati, B. Ultratrace Detection Of Toxic Heavy Metal Ions Found In Water Bodies Using Hydroxyapatite Supported Nanocrystalline ZSM-5 Modified Electrodes, *New Journal of Chemistry,* 2015, *39*, 5137-5149.

[18] Borah, S.; Bora, T.; Baruah, S.; Dutta, J. Heavy Metal Ion Sensing In Water Using Surface Plasmon Resonance Of Metallic Nanostructures. *Groundwater for Sustainable Development*, 2015, *1*, 1-11.

[19] McDonagh, C.; Burke, C.; MacCraith, B. Optical Chemical Sensors. *Chemical Reviews* 2008, *108*, 400-422.

[20] Korent Urek, Š.; Frančič, N.; Turel, M.; Lobnik, A. Sensing Heavy Metals Using Mesoporous-Based Optical Chemical Sensors, *Journal of Nanomaterials,* 2013, *2013*, 1-13.

[21] Rudd, N.; Wang, H.; Fuentes-Fernandez, E.; Teat, S.; Chen, F.; Hall, G.; Chabal, Y.; Li, J. Highly Efficient Luminescent Metal–Organic Framework For The Simultaneous Detection And Removal Of Heavy Metals From Water, *ACS Applied Materials & Interfaces,* 2016, *8*, 30294-30303.

[22] Yin, H.; Truskewycz, A.; Cole, I. Quantum Dot (QD)-Based Probes For Multiplexed Determination Of Heavy Metal Ions, *Microchimica Acta,* 2020, *187*.

[23] Liu, J.; Lv, G.; Gu, W.; Li, Z.; Tang, A.; Mei, L. A Novel Luminescence Probe Based On Layered Double Hydroxides Loaded With Quantum Dots For Simultaneous Detection Of Heavy Metal Ions In Water, *Journal of Materials Chemistry C,* 2017, *5*, 5024-5030.

[24] L. Bouffier and N. Sojic, in Analytical Electrogenerated Chemiluminescence: From Fundamentals to Bioassays, The Royal Society of Chemistry, 2020, DOI: 10.1039/9781788015776-00001, pp. 1-28.

[25] Nguyen, T.; Ebrahim, F.; Stylianou, K. Photoluminescent, Upconversion Luminescent And Nonlinear Optical Metal-Organic Frameworks: From Fundamental Photophysics To Potential Applications, *Coordination Chemistry Reviews,* 2018, *377*, 259-306.

[26] J. R. Lakowicz, in Principles of Fluorescence Spectroscopy, ed. J. R. Lakowicz, Springer US, Boston, MA, 2006, DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4_1, pp. 1-26.

[27] S. G. Schulman, in Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy, ed. S. G. Schulman, Pergamon, 1977, vol. 59, pp. 1-44.

[28] Zimmermann, J.; Zeug, A.; Röder, B. A Generalization Of The Jablonski Diagram To Account For Polarization And Anisotropy Effects In Time-Resolved Experiments, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* 2003, *5*, 2964-2969.

[29] Aulsebrook, M.; Graham, B.; Grace, M.; Tuck, K. Lanthanide Complexes For Luminescence-Based Sensing Of Low Molecular Weight Analytes, *Coordination Chemistry Reviews,* 2018, *375*, 191-220.

[30] M. L. Cable, D. J. Levine, J. P. Kirby, H. B. Gray and A. Ponce, in *Advances in Inorganic Chemistry*, eds. R. v. Eldik and G. Stochel, Academic Press, 2011, vol. 63, pp. 1-45.

[31] J.-C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva, in Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects, eds. P. Hänninen and H. Härmä, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, DOI: 10.1007/4243_2010_3, pp. 1-45.

[32] Song, K.; Yeon, J. Spectroscopic Studies Of Lanthanides Ion In High-Temperature Molten Salt, *Applied Spectroscopy Reviews,* 2015, *50*, 654-669.

[33] Keefe, M. Luminescent Sensor Molecules Based On Coordinated Metals: A Review Of Recent Developments, *Coordination Chemistry Reviews,* 2000, *205*, 201-228.

[34] Lo, K.; Louie, M.; Zhang, K. Design Of Luminescent Iridium(III) And Rhenium(I) Polypyridine Complexes As In Vitro And In Vivo Ion, Molecular And Biological Probes, *Coordination Chemistry Reviews,* 2010, *254*, 2603-2622.

[35] Zinna, F.; Pasini, M.; Galeotti, F.; Botta, C.; Di Bari, L.; Giovanella, U. Design Of Lanthanide-Based Oleds With Remarkable Circularly Polarized Electroluminescence, *Advanced Functional Materials,* 2016, *27*, 1603719.

[36] Akman, E.; Akin, S.; Ozturk, T.; Gulveren, B.; Sonmezoglu, S. Europium And Terbium Lanthanide Ions Co-Doping In Tio2 Photoanode To Synchronously Improve Light-Harvesting And Open-Circuit Voltage For High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, *Solar Energy,* 2020, *202*, 227-237.

[37] Hasegawa, Y.; Kitagawa, Y.; Nakanishi, T. Effective Photosensitized, Electrosensitized, And Mechanosensitized Luminescence Of Lanthanide Complexes, *NPG Asia Materials,* 2018, *10*, 52-70.

[38] Brites, C.; Lima, P.; Silva, N.; Millán, A.; Amaral, V.; Palacio, F.; Carlos, L. Lanthanide-Based Luminescent Molecular Thermometers. *New Journal of Chemistry,* 2011, *35*, 1177-1183.

[39] X. Yang, S. Wang, C. Wang, S. Huang and R. A. Jones, in Recent Development in Clusters of Rare Earths and Actinides: Chemistry and Materials, ed. Z. Zheng, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017, DOI: 10.1007/430_2016_10, pp. 155-187.

[40] J.-C. G. Bünzli, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, eds. J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky, Elsevier, 2016, vol. 50, pp. 141-176.

[41] Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials, *Chemical Reviews,* 2009, *109*, 4283-4374.

[42] Ishikawa, N. Single Molecule Magnet With Single Lanthanide Ion, *Polyhedron,* 2007, *26*, 2147-2153.

[43] Kilbourn, B. The Role Of The Lanthanides In Applied Catalysis, *Journal of the Less Common Metals,* 1986, *126*, 101-106.

[44] Olaya-Castro, A.; Scholes, G. Energy Transfer From Förster–Dexter Theory To Quantum Coherent Light-Harvesting, *International Reviews in Physical Chemistry,* 2011, *30*, 49-77.

[45] Selvin, P. Lanthanide-Based Resonance Energy Transfer, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics,* 1996, *2*, 1077-1087.

[46] Duan J., Zhang Q., Wang S., Zhou B., Sun J., Jin W., Controlled flexibility of porous coordination polymers by shifting the position of -CH^3 group around coordination sites and their highly efficient gas separation, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5, 1780-1786.

[47] Ki tagawa S., Kitaura R., Noro S-I., Functional porous coordination polymers, *Angewandte Chemie*, 2004, 43, 2334-2375.

[48] Xu R., Pang W., Huo Q., Modern Inorganic Synthetic Chemistry. In *Assembly Chemistry of coordination Polymers*, Chen X-M., Elsevier, 2011, 207-225.

[49] Astruc D., Wang Q., State of the art and prospects in metal organic-framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis, *Chemical Reviews*, 2020, 120, 1438-1511.

[50] Zhou H-C., Long J R., Yaghi O M., Introduction to metal-organic-frameworks, *Chemical Reviews*, 2012, 112, 673-674.

[51] Jiao L., Seow J., Skinner W., Wang Z U., Jiang H-L., Metal-organic frameworks: structures and functional applications, *Materials Today*, 2019, 27, 43-68.

[52] Ban Y., Li Y., Liu X., Peng Y., Yang W., Solvothermal synthesis of mixed-ligand metal-organic framework ZIF-78 with controllable size and morphology, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 173, 29-36.

[53] Gangu, K.; Maddila, S.; Mukkamala, S.; Jonnalagadda, S. A Review On Contemporary Metal–Organic Framework Materials. *Inorganica Chimica Acta,* 2016, *446*, 61-74.

[54] Park, K.; Ni, Z.; Cote, A.; Choi, J.; Huang, R.; Uribe-Romo, F.; Chae, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. Exceptional Chemical And Thermal Stability Of Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences,* 2006, *103*, 10186-10191.

[55] Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P. et al. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, And Applications, *Advanced Materials,* 2018, *30*, 1704303.

[56] Kitagawa, S.; Uemura, K. Dynamic Porous Properties Of Coordination Polymers Inspired By Hydrogen Bonds, *Chemical Society Reviews,* 2005, *34*, 109.

[57] Millange, F.; Guillou, N.; Walton, R.; Grenèche, J.; Margiolaki, I.; Férey, G. Effect Of The Nature Of The Metal On The Breathing Steps In MOFs With Dynamic Frameworks. *Chemical Communications,* 2008, 4732.

[58] 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), $Al(OH)(Ndc)\cdot H_2O$. *Comptes Rendus Chimie,* 2005, *8*, 765-772.

[59] Elsaidi, S. K.; Mohamed, M. H.; Wojtas, L.; Cairns, A. J.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M. J., Two-step crystal engineering of porous nets from $[Cr_3(\mu_3\text{-}O)(RCO_2)_6]$ and $[Cu_3(\mu_3\text{-}Cl)(RNH_2)_6Cl_6]$ molecular building blocks, *Chemical Communications,* 2013, *49*, 8154.

[60] Fang, Z.; Bueken, B.; De Vos, D.; Fischer, R. Defect-Engineered Metal-Organic Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition,* 2015, *54*, 7234-7254.

[61] Xiang, W.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Liu, Chang-jun; Tu, Xin, Synthesis, characterization and application of defective metal–organic frameworks: current status and perspectives, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8, 21526-21546

[61] Kustov, L.; Isaeva, V.; Přech, J.; Bisht, K. Metal-Organic Frameworks As Materials For Applications In Sensors, *Mendeleev Communications,* 2019, 29, 361-368.

[62] Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K. Metal Organic Frameworks For Sensing Applications, *TrAC Trends in Analytical Chemistry,* 2015, *73*, 39-53.

[63] Kreno, L.; Leong, K.; Farha, O.; Allendorf, M.; Van Duyne, R.; Hupp, J. Metal–Organic Framework Materials As Chemical Sensors, *Chemical Reviews,* 2011, *112*, 1105-1125.

[64] Butova V., Budnik A., Bulanova E., Soldatov A., New microwave-assisted synthesis of ZIF-8, *Mendeleev Communications*, 2016, 26, 43-44.

[65] Voorde B. V., Stassen I., Bueken B., Vermoortele F., De Vos D. E., Ameloot R., Tan J., Bennett T. D., Improving the mechanical stability of zirconium-based metal-organic

frameworks by incorporation of acidic modulators, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3, 1737-1742.

[66] Xu B., Guo H., Wang S., Li Y., Zhang H., Liu C., Solvothermal synthesis of luminescente Eu(BTC)(H_2O)DMF hierarchical architectures, *CrysEngComm*, 2012, 2914-2919.

[67] Xia Y., He J., Chen S., Gao S., Wang W., Lu P., Yao Y., Magnetic Co-based carbon materials derived from core-shell metal-organic frameworks for organic contaminant elimination with peroxymonosulfates, *Dalton Transactions*, 2019, 48, 10251-10259.

[68] Isaeva V.I., Kustov L.M., Microwave activation as na alternative production of metal-organic frameworks, *Russian Chemical Bulletin*, 2016, 65, 2103-2114.

[69] Guillerm V., Ragon F., Dan-Hardi M., Devic T., Vishnuvarthan M., Campo B., Vimont A., Clet G., Yang Q., Maurin G., Férey G., Vittadini A., Gross S., Serre C., A series of isoreticular, highly stable, porous zirconium oxide based metal-organic frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51, 9267-9271.

[70] Liang W., Babarao R., D`Alessandro D., Microwave-assisted solvothermal synthesis and optical properties of tagged MIL-140A metal-organic frameworks, *Inorganic Chemistry*, 2013, 52, 12878-12880.

[71] Habimana F., Huo Y., Jiang S., Ji S., Synthesis of europium metal-organic framework (Eu-MOF) and its performance in adsorptive desulfurization, *Adsorption*, 2016, 22, 1147-1155.

[72] 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.

[73] Titus D., Samuel E. J. J., Roopan S. M., Nanoparticle characterization techniques. In Shukla A. K., Iravani S. – Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles. Elsevier 1ª edição, 2019, 303-319.

[74] Mohamed M. A., Jaafar J., Ismail A. F., Othman M. H. D., Rahman M. A., Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In Hilal N., Ismail A. F., Matsuura T., Oatley-Radcliffe D. – Membrane characterization. Elsevier 1ª edição, 2017, 3-29.

[75] Pope C., X-ray diffraction and the bragg equation, Journal of Chemical Education, 1997, 74, 129-131.

[76] Bottom R., Thermogravimetric analysis. In Gabbott P. – Principles and applications of termal analysis, Oxford, Wiley-Blackwell 1ª edição, 2008, 87-118.

[77] Cazes J., Analytical Instrumentation Handbook. Em *Molecular Fluorescence and Phosphorescence*, Third Edition, Florida, Ed. Taylor & Francis Ltd, 2004, 141-159.

[78] Edindurgh Instruments- FLS920 Upgrades [citado 2020 27/04/2020]; Disponível em https://www.edinst.com/products/fls920-upgrades/.

[79] Skoog D. A., Leary J. J., Instrumentelle Analytik, Springer-Lehrbuch, 1997.

[80] Kovachev N., Aguirre M. Á., Hidalgo M., Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Canals A., Elemental speciation by capillary electrophoresis with inductively coupled plasma spectrometry: a new approach by flow focusing nebulization, *Microchemical Journal*, 2014, 117, 27-33.

[81] Date A., Gray A., Plasma source mass spectrometry using na inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter, *The Analyst***, 1981**, 106, 1255-1267.

[82] Wu C., Xiong Z., Li C., Zhang J., Zeolitic imidazolate metal organic framework ZIF-8 with ultra-high adsorption capacity bound tetracycline in aqueous solution, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, 5, 82127-82137.

[83] Jeong H-M., Roshan R., Babu R., Kim H-J., Park D-W., Zirconium-based isoreticular metal-organic frameworks for CO_2 fixation via cyclic carbonate synthesis, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35, 438-444.

[84] Vieira Soares C., Damasceno Borges D., Wiersum A., Martineau C., Nouar F., Llewellyn P.L., Ramsahye N. A., Serre C., Maurin G., Leitão A. A., Adsorption of small molecules in the porous zirconium-based metal organic frameworks MIL-140A (Zr): a joint computational-experimental approach, *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120, 7192-7200.

[85] Bao Q., Lou Y., Xing T., Chen J., Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) in aqueous solution via microwave irradiation, *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, 37, 170-173

[86] Schulz M., Marquardt N., Scäfer M., Warwas D. P., Zailskas S., schaate A., A low-temperature approach for the phase-pure synthesis of MIL-140 strutured metal-organic frameworks, *Chemistry- A European Journal*, 2019, 25, 13598-13608.

[87] Yuan Q., Zhang D., Van Haandel L., Ye F., Xue T., Hensen E. J.M., Guan Y., Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 406, 58-64.

[88] Wang X., Chen W., Song Y., Directional self-assembly of exfoliated layered europium hydroxide nanosheets and $Na_9EuW_{10}O_{36}{\cdot}32H_2O$ for application in desulfurization, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, (17), 2779-2786.

[89] Qiu Y-F., Liu H., Liu J-X., Zhang C., Ma Z., Hu P-A., Gao G-G., Moisture-responsive films consisting of luminescente polyoxometalates and agarose, *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3, 6322-6328.

[90] Liu S-M., Zhang Z., Li X-H., J H-J., Liu S-X., Synthesis and photophysical properties of crystalline $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$ based polyoxometalates with lanthanide ions as counter cations, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 761, 52-57.

[91] Liu H., Lv Y., Li S., Yang F., Liu S., Wang C., Sun J-Q., Meng H., Gao G-G., Solar ultraviolet sensor based on fluorescent polyoxometalate and viologen, Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5, 9383-9388.

[92] Zhang H., Wang J-C., Jiang W., Zhao S-S., Three resorcin[4]arene-based lanthanide-coordination polymers with multifunctional photoluminescence sensing properties, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2019, 2, 3647-3652.

[93] Mandal P., Chowdhury S., Ghosh S., Spectroscopic characterization of Er^{3+} doped lead zinc phosphate glass via Judd-Ofelt analysis, *Bulletin of Materials Science*, 2019, 42, 1-6.

[94] Parchur A. K., Ningthoujam R. S., Behaviour of electric and magnetic dipole transitions of Eu^{3+}, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ and Eu-O charge transfer band in Li^+ co-doped $YPO_4:Eu^{3+}$, Royal Society of Chemistry Advances, 2012, 2, 10859-10868.

[95] Yi X., Sun J., Jiang X-F., Li Y., Xu Q-H., Zhang Q., Ye S., Variations in the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ transitions of Eu^{3+} and white light emissions in Ag-Eu exchanged zeolite-Y, Royal Society of Chemistry Advances, 2016, 6, 95925-95935.

[96] Devi T. P., Pengkiliya P., Rajkumari L., Interaction of 3-Hydroxypicolinamide with Tb^{III} and its sensitizing effect on terbium luminescence as a function of pH and medium, *South African Journal of Chemistry*, 67, 2014, 218-225.

[97] Liu X., Wang J., Li Q., Jiang S., Zhang T., Ji S., Synthesis of rare earth metal-organic frameworks (Ln-MOFs) and their properties of adsorption desulfurization, *Journal of* Rare *Earths*, 2014, 32, 189-194.

[98] Gustafsson M., Bartoszewicz B., Martín-Matute B., Sun J., Grins J., Zhao T., Li Z., Zhu G., Zou X., A family of highly stable lanthanide metal-organic frameworks: structural evolution and catalytic activity, *Chemistry of Materials*, 2010, 22, 3316-3322.

[99] Dang S., Song S., Feng J., Zhang H., Microwave-assisted synthesis of nanoscale Eu(BTC)(H_2O)·DMF with tunable luminescence, *Science China Chemistry*, 2015, 58, 973-978.

[100] Laurikenas A., Beganskiene A., Kareiva A., On the synthesis and characterization of lanthanide metal-organic frameworks, *ceramics*, 2018, 54-64.

[101] Lucena D. M., Oliveira M. F. L., Arouca A. M., Talhavini M., Ferreira E. A., Júnior S., A., Veiga-Souza F. H., Weber I. T., Application of the MOF [Eu(BTC)] as a luminescente marker for GSR: a synthesis, characterization and toxicity study, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9, 4684-4691.

[102] Gong C., Li Q., Liu R., Hou Y., Wang J., Dong X., Liu B., Yang X., Yao Z., Li D., Liu J., Chen Z., Zou B., Cui T., Liu B., Structural phase transition and photoluminescence properties of YF_3 and YF_3:Eu^{3+} under high pressure, Physical Chemistry Chemical Physics, 2013,15, 19925-19931.

[103] Yu H., Fan M., Liu Q., Su Z., Li X., Pan Q., Hu X., Two highly water-stable imidazole-based Ln-MOFs for sensing Fe^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$/CrO_4^{2-} in a water environment, Inorganic Chemistry, 2020, 59, 2005-2010.

[104] Gao L., Jiao C., Chai H., Ren Y., Zhang G., Yu H., Tang L., A highly sensitive multifunctional Eu-MOF sensor with pentacarboxylate for fluorescence detecting acetone, Cu^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$, and electrochemical detection of TNP, *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 284, 121199.

[105] Luo J., Liu B-S., Zhang X-R., Liu R-T., A Eu^{3+} post-functionalized metal-organic framework as fluorescent probe for highly selective sensing of Cu^{2+} in aqueous media, *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1177, 444-448.

[106] Rath B. B., Vittal J. J., Water stable Zn (II) metal-organic framework as a selective and sensitive luminescent probe for Fe (III) and chromate ions, *Inorganic Chemistry*, 2020, 59, 8818-8826.

[107] Li Z., Zhan Z., Hu M., A luminescent terbium coordination polymer as a multifunctional water-stable sensor for detection of Pb^{2+} ions, PO_4^{3-} ions, $Cr_2O_7^{2-}$ ions, and some amino acids, *CrystEngComm*, 2020, 22, 6727-6737.

[108] Zhang C., Luo J., Li W., Ou L., Yu G., Pan C., Selective recognition of Fe (III) in aqueous environment over covalently bonded Tb-complex-containing fluorescent porous copolymer microspheres, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2018, 219, 1-8.

[109] Liu Y., Feng F., Gao Z-S., Fluorescent Tb (III)-MOF for Fe (III) ion detection and treatment effect in aortic dissection by reducing β-receptor expression and D-Dimer production, *Journal of Fluorescence*, 2020, 30, 793-799.