



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL



THIAGO RODRIGO DA ROCHA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS E  
FOTOFÍSICAS DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE DUPLA EMISSÃO  
BASEADOS EM ZIF-8 DOPADO COM EURÓPIO**

Maceió – AL  
26 de Janeiro de 2021

THIAGO RODRIGO DA ROCHA

**ESTUDO DA PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS E  
FOTOFÍSICAS DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE DUPLA EMISSÃO  
BASEADOS EM ZIF-8 DOPADO COM EURÓPIO**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)  
apresentado ao Instituto de Química e  
Biotecnologia da Universidade Federal de  
Alagoas, como requisito parcial para  
obtenção do grau de bacharel em Química  
Tecnológica e Industrial.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cintya D'Angeles  
do Espirito Santo Barbosa

Coorientador: Dr. Rodrigo da Silva Viana

Maceió – AL  
26 de Janeiro de 2021

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

R672e Rocha, Thiago Rodrigo da.

Estudo das propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas de compostos de coordenação de dupla emissão baseados em ZIF-8 dopado com európio / Thiago Rodrigo da Rocha. – Maceió, 2021.

66 f. : il.

Orientadora: Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa.

Co-orientador: Rodrigo da Silva Viana.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica e Industrial) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 49-63.

Anexos: f. 64-66.

1. Estruturas metalorgânicas. 2. Európio - Dopagem. 3. Luminescência. I. Título.

CDU: 661.866.1

## FOLHA DE APROVAÇÃO

THIAGO RODRIGO DA ROCHA

### ESTUDO DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS E FOTOFÍSICAS DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE DUPLA EMISSÃO BASEADOS EM ZIF-8 DOPADO COM EURÓPIO.

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.



---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Cintya D'Angeles do Espirito Santo Barbosa, UFAL (Orientador)



---

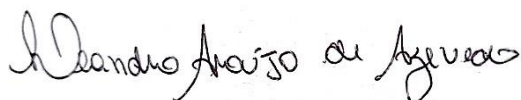
Dr<sup>º</sup> Rodrigo da Silva Viana, UFPE (Coorientador)

**Banca examinadora:**



---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Simoni Margareti Plentz Meneghetti, IQB - UFAL



---

Dr<sup>º</sup> Leandro Araújo De Azevedo, UFPE

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente, a Deus que guiou e abençoou meu caminho para que eu abrisse mão de coisas passadas e passasse a viver aquilo que eu realmente sonhava.

Aos meus pais, Marcos e Marluce, que me incentivaram a seguir o caminho ao qual eu realmente gostaria e estiveram ao meu lado tanto nas fases boas quanto ruins. Sem vocês, eu não teria chegado nem perto de concluir essa etapa. Minha dívida sempre será eterna com vocês.

A minha namorada, Laís, a qual conheci durante essa longa trajetória e que, desde então, deu-me força e apoio, dia após dia, para encarar as situações com um pouco mais de paciência e calma (sim, eu sou estressado). Obrigado por me aturar todo santo dia, porque eu sei que sou chato (muito).

Ao meu coorientador, Dr. Rodrigo da Silva Viana, que apesar de chegar com a carruagem já em movimento não foi menos importante, muito pelo contrário, teu auxílio foi imprescindível para o fechamento desse ciclo tanto em termos de conhecimento como em amadurecimento. Muito obrigado.

Aos grandes amigos que conheci na faculdade, Lavínia, Pedro (Pedrito), Laís, Anna Paula, Mariana e Maysa nomeados como quigoxtosos, que fizeram com que o trajeto na universidade não se tornasse algo tão monótono, e houvessem momentos que fossem possível compartilhar as alegrias.

A minha Orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cintya D'Angeles do Espirito Santo Barbosa, pela confiança e apoio desde do final de 2017, no qual me tornei aluno de iniciação científica e de lá até então você pôde vir contribuindo pra minha formação acadêmica, tanto no quesito sala de aula como na linhagem de pesquisa. Obrigado por acreditar no meu potencial.

A Universidade Federal de Alagoas e ao Instituto de Química e Biotecnologia e todo o seu corpo docente.

## RESUMO

As estruturas metalorgânicas (MOFs) têm recebido muita atenção da comunidade científica devido às suas propriedades únicas as quais promovem o uso desta classe de materiais nas mais diversas aplicações, tais como catálise, agentes de liberação de drogas, células solares, dentre outras. Dentro desse universo, as MOFs contendo íons lantanídeos (Ln-MOFs) vêm ganhando cada vez mais espaço no âmbito da química principalmente em virtude de seus atributos e aplicações ópticas, tais como na composição de sondas fluorescentes. Diante desta realidade, uma série de MOFs com tamanho de poros atraentes, a ZIF-8 contendo íons de európio (ZIF-8: x% Eu em que,  $x = 1, 3$  ou  $7\%$ ) foram preparadas por um método de cristalização simples e rápido em temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e foram avaliadas as suas propriedades estruturais, morfológicas e fotofísicas. Os resultados mostraram que o grau de cristalinidade diminuiu de  $71\%$  para ZIF-8 para  $67\%$ ,  $54\%$  e  $32\%$  para ZIF-8:  $1\%$  Eu, ZIF-8:  $3\%$  Eu e ZIF-8:  $7\%$  Eu, respectivamente, a partir da introdução de íons európio em sua composição. Contudo, a estrutura cristalina do ZIF-8 original é mantida e apenas pequenos deslocamentos nos planos cristalográficos foram observados, o que está atrelado à permutação de íons európio nos sítios de zinco da estrutura MOF. De forma geral, os materiais apresentaram uma melhora na estabilidade térmica em virtude da presença de íons európio em comparação com o ZIF-8 não dopado. Os espectros de emissão para o ZIF-8 dopado com európio revelam um sinal na região azul relacionado à emissão do ZIF-8 e perfis de linha do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no polímero de coordenação, que estão de acordo com a formação de um material heteroestruturado com emissão dupla. Outrossim, as transições  $f-f$  do európio cresciam em intensidade à medida que se aumentava a quantidade  $\text{Eu}^{3+}$ , indicando um incremento na eficiência dessa transferência de energia. Diante disso, o trabalho fornece um entendimento detalhado sobre as características da ZIF-8 contendo íons európio, trazendo um exemplo de progresso no desenvolvimento de MOFs com dupla emissão.

**Palavras-chaves:** MOFs, európio, dopagem, raciométrico, luminescência.

## ABSTRACT

Metal-organic structures (MOFs) have received much attention from the scientific community due to their unique properties which promote the use of this class of materials in the most diverse applications, such as catalysis, drug delivery agents, solar cells, among others. Within this universe, MOFs containing lanthanide ions (Ln-MOFs) have been gaining more and more space in the field of chemistry mainly due to their attributes and optical applications, such as in the composition of fluorescent probes. In view of this reality, a series of highly porous MOFs, the ZIF-8 containing europium ions (ZIF-8: x% Eu where, x = 1, 3 or 7%) were prepared by a simple and rapid crystallization method at room temperature (25°C) and their structural, morphological and photophysical properties were evaluated. The results showed that the degree of crystallinity decreased from 71% for ZIF-8 to 67%, 54% and 32% for ZIF-8: 1% Eu, ZIF-8: 3% Eu and ZIF-8: 7% Eu, respectively, from the introduction of europium ions into their composition. However, the original ZIF-8 crystalline structure is maintained and only small displacements in the crystallographic planes have been observed, which is linked to the permutation of europium ions at the zinc sites of the MOF structure. In general, the materials showed an improvement in thermal stability due to the presence of europium ions compared to the non-doped ZIF-8. The emission spectra for the europium doped ZIF-8 reveal a signal in the blue region related to the emission of ZIF-8 and line profiles of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion in the coordinating polymer, which are in accordance with the formation of a dual-emission heterostructured material. Furthermore, the  $f-f$  transitions of the europium grew in intensity as the  $\text{Eu}^{3+}$  quantity increased, indicating an increase in the efficiency of this energy transfer. In light of this, the work provides an in-depth understanding of the characteristics of the ZIF-8 containing europium ions, bringing an example of progress in the development of dual-emission MOFs.

**Keywords:** MOFs, europium, doped, ratiometric, luminescence.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura dos polímeros de coordenação: (a) $\text{Cu}(\text{ADI})_2\text{NO}_3$ (b) $\text{Cu}(2,5\text{-DM-DCNQI})_2$ (c) $\text{Cu}(\text{TCTPM})$ (d) $\text{Zn}(\text{BIPY})_2(\text{SiF}_6)$ (e) $\text{Cu}(\text{TPP})\text{CuBF}_4$ ...	13
Figura 2 - Representação das estruturas de MOFs sintetizadas a partir das SBU's e ligantes orgânicos. ....	15
Figura 3 - Representação das Unidade de Construção Secundárias (SBU's) mais encontradas nas MOFs: I) haste-roda bi nuclear, II) ampulheta trinuclear, III) prisma trinuclear, IV) cuboide tetranuclear, V) octaedro tetranuclear. ....	16
Figura 4 - Gráfico ilustrativo da nucleação e crescimento das nanopartículas.....	17
Figura 5 - Representação de diferentes estruturas obtidas para as Zeolitic Imidazole Frameworks .....	19
Figura 6 - Ilustração das ligações envolvidas na estruturação da ZIF-8.....	20
Figura 7 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da Zif-8 sintetizada na temperatura de a) 120 °C e b) 140 °C.....	21
Figura 8 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cristais de ZIF-8 sintetizados por Worrall e colaboradores via eletroquímica b) área coberta de ZIF-8 com vários quadrados micrometros no ânodo e c) a morfologia nítida dos cristais constituinte .....	22
Figura 9 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cristais de ZIF-8 sintetizados por LAI e colaboradores via hidrotermal sob diferentes condições: (a) e (b), $T = 45\text{ °C}, 85\text{ °C}$ ; (c) – (e) $t = 5\text{ min}, 60\text{ min e }360\text{ min}$ ; (f) – (h) $\text{H}_2\text{O}/\text{Hmim} = 15 : 1$ ,	23
Figura 10 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cristais de ZIF-8 sintetizados por Cravillon colaboradores. ....	24
Figura 11 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cristais de ZIF-8 sintetizados por Pan colaboradores via método de cristalização espontânea .....	25
Figura 12 - Esquema reacional da síntese da Zif-8. ....	29
Figura 13 - Síntese da Zif-8 dopada com nanopartículas de Európio.....	30
Figura 14 - Difratoograma para os materiais ZIF-8, ZIF-8:x% Eu ( $x = 1, 3 \text{ e } 7$ ) e ZIF-8 simulado obtido dos dados cristalográficos (KARAGIARIDI et al., 2012).....	33
Figura 15 - Microscopia Eletrônica de Varredura da Zif-8 (A-B-C), Zif-8 1%Eu (D-E-F), Zif-8 3%Eu (G-H-I) e Zif-8 7%Eu (J-K-L).....	35



Figura 16 - Isotermas de adsorção (esferas coloridas) e dessorção (esferas vazadas) para a ZIF-8 e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7). .....	37
Figura 17 - Análise Termogravimétrica para os compostos ZIF-8 e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7). .....	39
Figura 18 - Espectro de FTIR da ZIF-8 ( linha preta) e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7) (linhas azul, verde e vermelho, respectivamente ). .....	41
Figura 19 - Espectros de excitação ( $\lambda_{Em} = 440 \text{ nm}$ ) e emissão ( $\lambda_{Ex} = 340 \text{ nm}$ ) para a ZIF-8. ....	42
Figura 20 - Espectro de emissão dos compostos ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7). .....	44
Figura 21 - Medidas de decaimento fotoluminescência para ZIF-8 e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7). .....	45
Figura 22 - Composição espectral de emissão para ZIF-8 1%Eu, ZIF-8 3%Eu e ZIF-8 7%. .....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quadro comparativo dos tamanhos de partículas de Zif-8 a partir de diferentes quantidades de volume de solvente .....	36
Tabela 2: Valores de área superficial específica BET (SBET), volume de poro (V) e diâmetro médio de poro (DBJH) para a ZIF-8 e ZIF-8:x% Eu (x = 1, 3 e 7).....	38
Tabela 3: Eventos Térmicos e Massa Residual associados a cada material avaliado no trabalho. ....	40
Tabela 4: Razão entre as intensidades $R_{02/01}$ para a ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7).....	43
Tabela 5: Tempos de vida experimentais ( $\tau_1$ , $\tau_2$ e $\tau_{avg}$ ), fatores pré-exponenciais (A1 e A2) e coeficiente de determinação da regressão linear ( $r^2$ ) para ZIF-8 e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7). ....	45

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>12</b>
2.1	Objetivo Geral .....	12
2.2	Objetivos Específicos .....	12
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
3.1.	<i>Metal Organic Framework</i> - Alicerce Histórico .....	13
3.2	Nomenclatura de Polímeros de coordenação (PCs) e Metal-Organic Frameworks (MOFs) .....	14
3.3	Características Estruturais .....	14
3.4	Ligantes Orgânicos e a relação com as Unidades de Construção Secundárias (SBU) e os Blocos de Construção Moleculares baseado em um Único íon metálico (MBBs) 15	
3.5.	Mecanismos envolvidos na formação das nanopartículas das MOF's nanoestruturadas .....	16
3.6.	<i>Zeolitic Imidazole Framework – 8 (ZIF-8)</i> .....	18
3.7.	Rotas de Síntese para ZIF-8 .....	20
3.8	ZIF-8 contendo Metais. ....	25
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>29</b>
4.1	Reagentes.....	29
4.2	Síntese da ZIF-8.....	29
4.3	Síntese do Eu-ZIF-8 (1%, 5%, 10%).....	30
4.4	Caracterização dos Materiais .....	30
4.4.1	Difração de Raio-x (DRX).....	31
4.4.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	31
4.4.3	Miscroscopia Eletrônica de Varredura .....	31
4.4.4	Espectroscopia de luminescência.....	31
4.4.5	Fisissorção de N <sub>2</sub> pelo método de BET .....	32
<b>5</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>33</b>
5.1	Difração de Raios-x (DRX).....	33
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	34
5.3	Porosimetria.....	36
5.4	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	38
5.5	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	40
5.6	Espectroscopia de Fotoluminescência .....	41

<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>48</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>	<b>49</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Com o passar dos tempos, a tecnologia vem inovando no que se refere ao desenvolvimento de materiais luminescentes com maior eficiência e aplicações em diversas áreas, a exemplo da saúde, segurança e tecnologia. Nesse âmbito, uma classe de materiais tem se mostrado promissor: As *Metal Organic Frameworks* (MOFs) que é uma subclasse dos polímeros de coordenação, e apresentam uma série de propriedades, como uma porosidade e área superficial relevantes, além de sua capacidade de funcionalização (GANGU *et al.*, 2016; SAFAEI *et al.*, 2019). Além disso, os campos de aplicações tornaram-se mais expansivos em detrimento as suas características, como é o caso do uso em transporte de fármacos, armazenamento de gases, catálise, sensores, imobilização de enzimas e outros (WANG *et al.*, 2019).

Esses materiais chamam atenção pela sua elevada porosidade e área superficial (1100 – 1800 m<sup>2</sup>/g) que fazem parte de suas propriedades texturais e exercem um papel essencial nas aplicações. Outrossim, a versatilidade desses materiais por meio de diferentes rotas de sínteses e condições experimentais permitiram a obtenção de materiais com tamanhos de poros e área superficiais ajustáveis (macroporosas, microporosas e nanoporosas). Por estes motivos, as MOFs mostraram-se bastante versáteis quando comparadas a outros materiais que sempre foram conhecidos por suas particularidades superficiais, por exemplo, as zeólitas, o carvão ativado, sílicas modificadas e alguns biomateriais (STUDART, *et al.*, 2006; MOHAMMAD-KHAH *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2017; NARAYAN *et al.*, 2018).

Atualmente, a comunidade científica vem aproveitando-se das particularidades das MOFs, juntamente a outros materiais como metais, compósitos e até funcionalizantes na tentativa de unir atributos e criar novos componentes mais versáteis tais quais dispositivos eletrônicos, ímãs permanentes, catalisadores e outros. A luminescência é uma propriedade bastante estudada na literatura, a utilização de íons lantanídeos chama atenção devido suas propriedades espectroscópicas oriundas de transições *4f-4f* do íon metálico, que apresentam perfis espectrais característicos com linhas finas e bem delimitadas, além de possuírem tempos de vida longo ( $> 10^{-4}$ s), fazendo com que sua fotoluminescência seja bem explorada na elaboração de dispositivos emissores de luz (NASSAR *et al.*, 1998; LAHOUD, 2016).

A *Zeolitic Imidazole Framework – 8* (ZIF-8) é uma subfamília das MOFs bastante difundida no meio científico dado as vantagens das redes metalorgânicas já citadas anteriormente, com o advento de uma relevante estabilidade térmica e química das zeólitas, o

que tem atraído grande interesse e direcionado a uma gama de aplicações às quais podem ser submetidas (AMARANTE *et al.*, 2016).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve por objetivo sintetizar a rede de coordenação (ZIF-8) dopada com íons európio a fim de avaliar suas propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas, através da rota de síntese por precipitação espontânea.

### 2.2 Objetivos Específicos

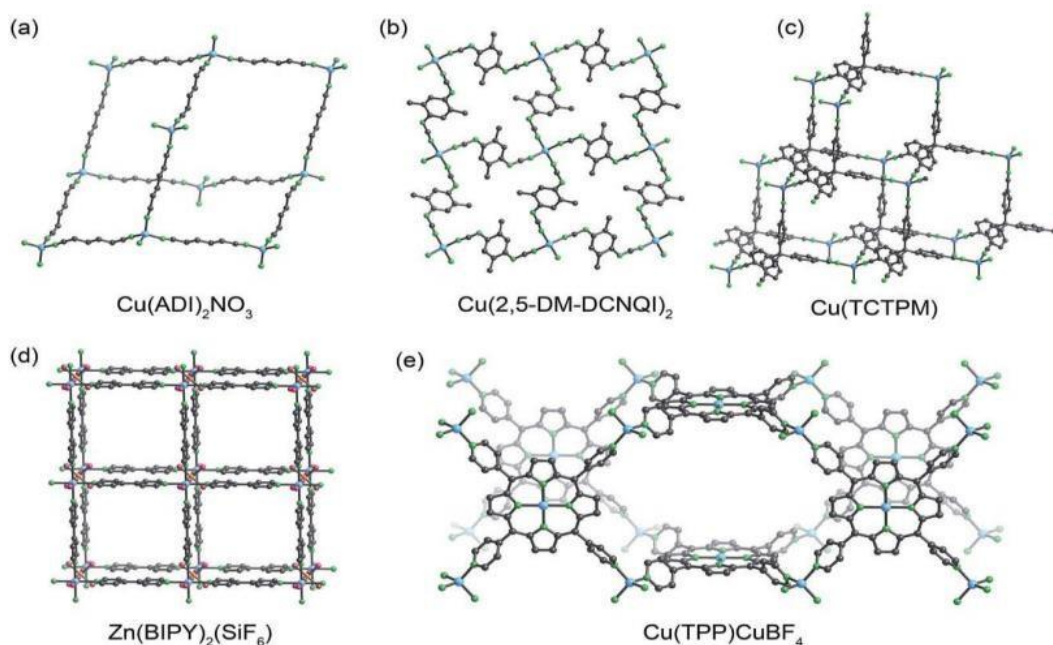
- Sintetizar o composto de coordenação ZIF-8 com diferentes dopagens de íon európio trivalente ZIF-8 X%Eu (X= 1%, 3% e 7%) utilizando a metodologia de precipitação espontânea.
- Caracterizar os compostos obtidos através de técnicas de difração de raios-x de pó, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica e fississorção de N<sub>2</sub> pelo método de BET.
- Avaliar as propriedades fotofísicas dos compostos ZIF-8 e ZIF-8 X%Eu (X= 1%, 3% e 7%)

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. *Metal Organic Framework - Alicerce Histórico*

Em 1959, os estudos apresentados por Kinoshita *et al* remeteram historicamente às primeiras propostas para a arquitetura de estruturas extensas a partir de unidades de construção bem definidas. O trabalho em especial descreveu a síntese e determinação da estrutura cristalina do complexo  $[Cu(ADI)_2](NO_3)$ , isso resultou em uma rede polimérica que se assemelhava a do diamante. Desde então, uma gama de estudos foi realizada e outras estruturas híbridas surgiram, consolidando-se na literatura e culminando na origem do termo polímeros de coordenação (Figura 1).

**Figura 1 - Representação da estrutura dos polímeros de coordenação: (a)  $Cu(ADI)_2NO_3$  (b)  $Cu(2,5-DM-DCNQI)_2$  (c)  $Cu(TCTPM)$  (d)  $Zn(BIPY)_2(SiF_6)$  (e)  $Cu(TPP)CuBF_4$ .**



Fonte: Autor 2018 adaptada

É importante salientar que os estudos mais primitivos não apontam a presença de registros diante da capacidade porosa desses materiais (FAUSTINI, M *et al.*, 2018). Somente na década de 90, com a descoberta de Hoskins e Robson constatou-se a existência das chamadas ‘cavidades’ nas redes poliméricas (HOSKINS, B. F. e ROBSON, R, 1989). Já em meados de 95, a partir de estudos elucidados por Yaghi e Li, houve a síntese de um material com



características porosa, cristalino e bem definido, e desde de então foi que o termo “*Metal-Organic Framework*” começou a tomar força e ser introduzido no meio científico.

### **3.2 Nomenclatura de Polímeros de coordenação (PCs) e Metal-Organic Frameworks (MOFs)**

A diversidade dos polímeros de coordenação e das redes de coordenação metal-orgânicas junto as bases científicas destes componentes conduziram a uma variedade de terminologias utilizadas para essas classes de compostos, e de vários de seus subgrupos (BATTEN *et al.*, 2013). É importante elucidar as diferenças presentes nas definições entre PCs e MOFs no que se refere a área de compostos de coordenação, através das definições apresentadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e a literatura científica.

Inicialmente, tomemos partido do que se trata um composto de coordenação, que é, por definição, qualquer composto que possui uma entidade de coordenação. Esta entidade é uma espécie constituída de um átomo central, o qual tipicamente é um metal, que é ligado a um átomo ou grupo de átomos nomeados de ligantes conectados entre si através de ligações de coordenação (N, CONNELLY; T., DAMHUS; R. M., 2005). Com esse conceito inicial já delimitado, podemos analisar a definição das entidades de coordenação. O primeiro deles é o de polímero de coordenação, que é um composto que dispõe de entidades de coordenação que se repetem e se estendem de forma unidimensional, bidimensional e tridimensional (1D, 2D e 3D) (BATTEN *et al.*, 2013). Já ao se falar sobre as Redes de Coordenação-Metalorgânicas (MOFs) tem-se que são ditas como redes de coordenação que apresentam unidades de caráter orgânico como ligantes, junto a unidades inorgânicas como íons ou *clusters* metálicos, e espaços vazios em potencial (BATTEN *et al.*, 2013).

### **3.3 Características Estruturais**

As *Metal-Organic Frameworks* (MOF's) ou redes porosas de coordenação são materiais cristalinos híbridos constituídos de uma unidade orgânica (ligantes orgânicos) e uma unidade inorgânica (íons metálicos ou cluster metálicos) contendo espaços vazios em potencial (BATTEN *et al.*, 2013; GANGU *et al.*, 2016; BARROS *et al.*, 2018). Estes materiais emergiram como uma extensa classe de materiais cristalinos de expressiva porosidade por natureza, assim como outros materiais porosos como Zeólitas, carbono ativado e complexos-metálicos porosos por exemplo (GANGU *et al.*, 2016). As MOFs constituem uma classe de materiais com

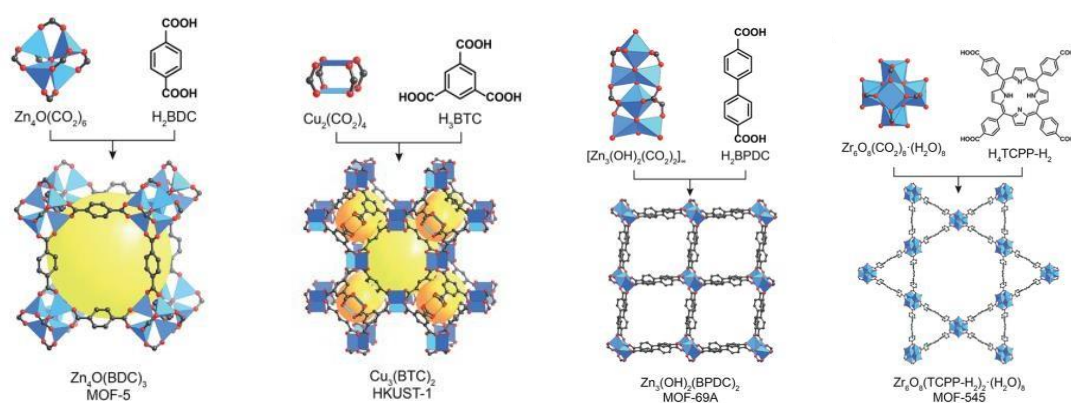
características marcantes como estabilidade térmica, estruturas distintas ordenadas, densidade muito reduzida, áreas superficiais internas ampliadas além de  $6000 \text{ m}^2/\text{g}$ , fáceis rotas de síntese, além de permitir, baseado na sua diversidade estrutural e química, o controle sobre o tamanho, forma e funcionalidade dos poros (GANGU *et al.*, 2016; BARROS *et al.*, 2018; SAFAEI *et al.*, 2019).

### 3.4 Ligantes Orgânicos e a relação com as Unidades de Construção Secundárias (SBUs) e os Blocos de Construção Moleculares baseado em um Único íon metálico (MBBs)

Topologicamente, as MOF's abrangem as unidades de construção secundária ou os blocos de construção moleculares baseado em um único íon metálico, e nesses casos os ligantes orgânicos são uma parte importante na conexão com as SBU's e os MBBs para construção da MOF (YAGUI *et al.*, 2003; GANGU *et al.*, 2016; RUNGTAWEEVORANIT *et al.*, 2017).

O conceito de SBUs foi empregado por Yagui e Brant para descrever a estrutura dos mais diversos tipos de nós inorgânicos e suas possíveis formas de conexão com o ligante orgânico (Figura 2). Por definição, são fragmentos baseados em *clusters*, os quais exibem sítios geometricamente favoráveis para a coordenação de possíveis *linkers* (ligantes) (EDDAOUDI *et al.*, 2001). Por outro lado, quando os nós inorgânicos se baseiam apenas em íon metálicos, a terminologia utilizada passa a ser Blocos de Construção Moleculares Baseados em um Único Íon Metálico (MBBs) (BRANT, *et al.*, 2006).

**Figura 2 - Representação das estruturas de MOFs sintetizadas a partir das SBU's e ligantes orgânicos.**

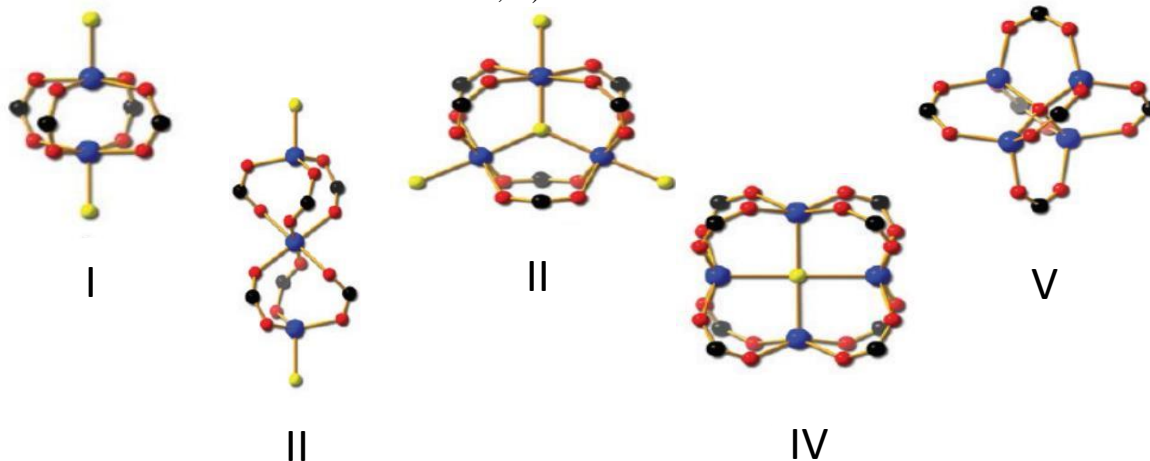


FONTE: RUNGTAWEEVORANIT *et al.*, 2017 (adaptada)

Diante disso, uma série de SBU's são utilizadas, juntos aos ligantes orgânicos, na

construção das MOF's, de modo a gerar diferentes topologias e funcionalidades que influenciarão o material como um todo, a ponto de modificar suas propriedades, além de direcionar suas funções a aplicações mais específicas (Figura 3).

**Figura 3** - Representação das Unidade de Construção Secundárias (SBU's) mais encontradas nas MOFs: I) haste-roda bi nuclear, II) ampulheta trinuclear, III) prisma trinuclear, IV) cuboide tetranuclear, V) octaedro tetranuclear.



FONTE: ZHAO *et al.*, 2011 (adaptada)

Segundo Yaghi, os íons contêm uma pequena informação de direcionalidade, e isso resulta na flexibilidade ao redor do íon metálico, multiplicidade de estruturas possíveis e uma falta de controle geral, em termos de eixos cristalográficos (YAGHI *et al.*, 1995).

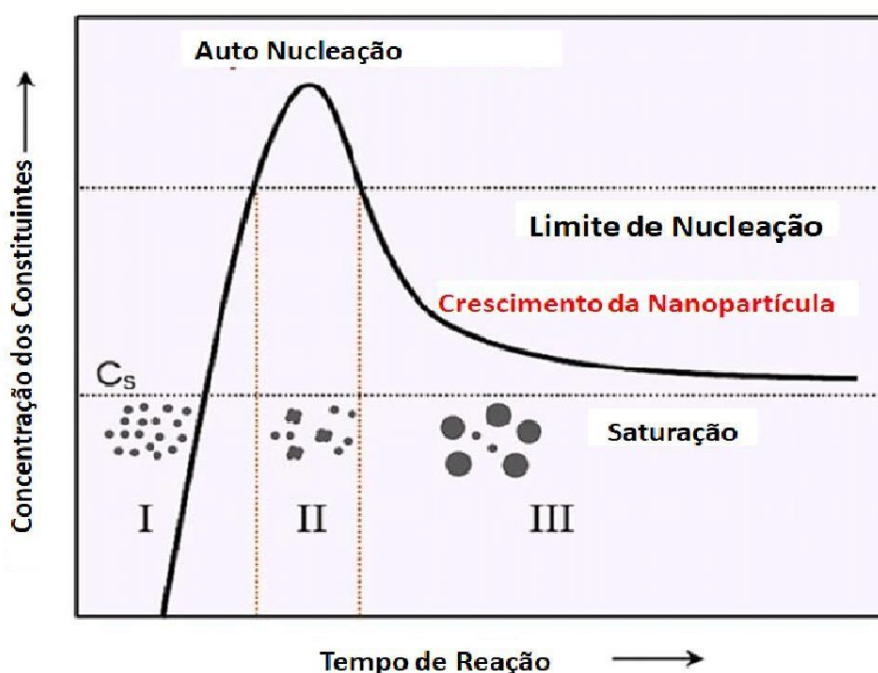
### 3.5. Mecanismos envolvidos na formação das nanopartículas das MOF's nanoestruturadas

Por definição, os materiais nanométricos são aqueles que possuem no mínimo uma dimensão em uma escala aproximadamente entre 1 e 100 nm, (JEEVANANDAM *et al.*, 2018) Algumas MOF's nanométricas possuem diferentes e aprimoradas propriedades como, por exemplo, a capacidade de íons metálicos interagirem com elétrons, exibindo uma luminescência e adsorção mais eficientes, assim, promovendo propriedades óptico-magnéticas, o que torna o material muito mais funcional a determinadas aplicações como é o caso da área catalítica ou a de equipamentos de raio-x (CARNÉ, A *et al.*, 2011). Além disso, a possibilidade de tornar os poros adaptáveis a algum propósito, como o caso de algumas aplicações como: Transporte de fármacos, Encapsulamento de matrizes, Sensores, dentre outras (CARNÉ, A *et al.*, 2011; SINDORO *et al.*, 2013). Diante disso, uma boa compreensão acerca do mecanismo envolvido

na formação dos nanocristais é de extrema importância. Basicamente, dois processos são envolvidos, a nucleação, amparada pela teoria clássica como o primeiro estágio e responsável por formar as chamadas “sementes” que são um grupo de íons e moléculas, e o crescimento. Nesse contexto, dois mecanismos são bastante levados em consideração: o mecanismo de LaMer e a maturação de Ostwald, na tentativa de descrever tais mudanças no tamanho das partículas (XIA *et al.*, 2008; BARROS *et al.*, 2018).

LaMer *et al* 2014 propôs de maneira conceitual a separação entre esses dois processos, a partir de três passos. O primeiro, relata que é considerada a dissolução dos componentes (íons e moléculas orgânicas), e em consequência a concentração aumenta com o tempo. Uma vez que a concentração chega ao ponto de supersaturação, inicia-se a interação entre estes componentes por via de auto-nucleação gerando os “núcleos”, essa etapa é dita como o segundo passo. Por fim, o terceiro e último se refere ao fato de que uma vez formado os núcleos, estes crescem de uma forma acelerada e a concentração dos componentes iniciais decrescem na solução, fazendo com que os eventos de nucleação cessem e a etapa de crescimento tome a frente. Dessa forma, os núcleos crescem, desenvolvendo-se em nanocristais, até que o equilíbrio seja atingido entre os constituintes da reação na superfície do nanocristal e os presentes em solução (XIA *et al.*, 2008; THANH *et al.*, 2014; BARROS *et al.*, 2018) (Figura 4).

**Figura 4 - Gráfico ilustrativo da nucleação e crescimento das nanopartículas.**



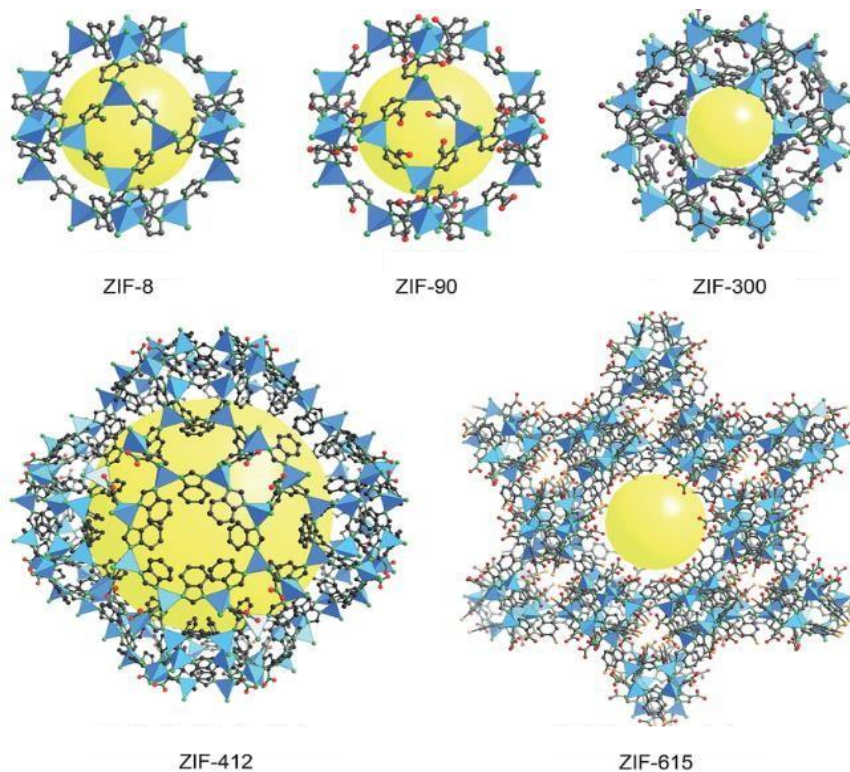
FONTE: CHANG e WACLAWIK, 2014.

Ostwald, com o ideal da maturação (envelhecimento) na expressão de mecanismo como tentativa de explicação para o que ocorre durante o processo de formação dos nanocristais, considera que tal crescimento é baseado na de solubilidade dos nanocristais em função do seu tamanho. Cristais menores com alta energia livre de superfície redissolvem e liberam seus constituintes dentro da solução. Por vez, esses componentes permitem que os nanocristais cresçam ainda mais. Por outro lado, em alguns casos, o efeito contrário pode ser observado, quando pequenas partículas crescem da dissolução de partículas maiores, essa situação oposta é chamada de maturação digestiva (GENTRY *et al.*, 2011; THANH *et al.*, 2014)

### 3.6. Zeolitic Imidazole Framework – 8 (ZIF-8)

As Zeolitic Imidazole Framework (ZIFs) são uma subclasse das MOF's com uma topologia isomórfica de zeolitas (materiais aluminosilicatos cristalinos microporosos, provenientes de origem natural ou sintética, sendo constituídos por unidades primárias em forma de tetraedros  $TO_4 \rightarrow T= Si \text{ ou } Al$ ), e uma coordenação natural de um *linker* (ligante). Sua produção acontece, como ocorre para as MOFs em geral, por meio de auto-organização dos íons metálicos e dos ligantes orgânicos promovendo ambientes de coordenação com conformação tetraédrica. Além disso, possuem um ângulo estrutural de  $145^\circ$  entre os átomos de nitrogênio, que é o mesmo encontrado nas zeólitas, o que garante algumas características morfológicas e estruturais diferenciadas, tais como o fato do ligante ser flexível e passível de rotacionar ao redor do eixo Zn, alterando o tamanho da abertura do poro (SCHEJN, 2018; ZOU *et al.*, 2018) (Figura 5). Nesse contexto, nos últimos anos se intensificaram os estudos sobre ZIFs, em especial a ZIF-8, diante de suas excepcionais propriedades, como notável estabilidade térmica e de umidade, assim como poros mais volumosos, quando comparada com outras MOFs (MOF – 2, MOF – 520) (MGBEMERE *et al.*, 2017; ZOU *et al.*, 2018; KHALEQUE *et al.*, 2020).

**Figura 5 - Representação de diferentes estruturas obtidas para as *Zeolitic Imidazole Frameworks*.**

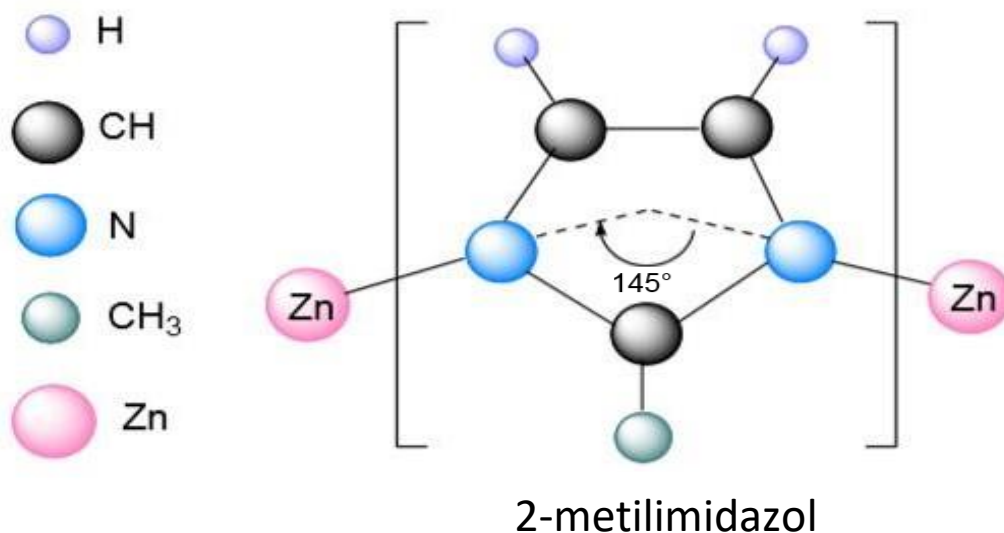


FONTE: RUNGTAWEEVORANIT *et al.*, 2017 (adaptada).

Essa subclasse de MOF's surgiu em meados dos anos 2000 e tem ganhando espaço recentemente e sido amplamente investigada por muitos estudiosos no campo da ciência (SUTRISNA *et al.*, 2019; TROYANO *et al.*, 2019). Tudo isso se dá ao fato da flexibilidade que rede de coordenação possui, além de uma estabilidade térmica (até 550 °C), química e mecânica diferenciada juntamente a fáceis rotas de síntese. Além disso, conta com uma porosidade elevada, servindo como plataforma para ensaios experimentais e simulados de absorção molecular de gases como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (PÉREZ-PELLITERO *et al.*, 2010; KAJIWARA *et al.*, 2014; SCHEJN, 2018; ZOU *et al.*, 2018). Basicamente, sua estrutura é formada por ligações entre os ânions imidazolato e os cátions de zinco (ZnMeIM)<sub>4</sub>, produzindo estruturas com diâmetro de 11,6 Å e aberturas de 3,4 Å. A posição do íon zinco é rígida, porém a do 2-metilimidazol é que permite uma flexibilidade e rotação em relação ao eixo L – Zn – L que possui também um ângulo característico de 145° (SCHEJN, 2018) (Figura 6).

**Figura 6 - Ilustração das ligações envolvidas na estruturação da ZIF-8.**

Legenda:



FONTE: SCHEJN, 2018 (adaptada)

### 3.7. Rotas de Síntese para ZIF-8

Muitas vezes, o uso de rotas alternativas para a síntese das MOF's atua como um caminho viável na busca por esses materiais, simplesmente pelo fato do seu uso comercial. Reações de curta duração junto a temperaturas reduzidas são um bom exemplo diante de uma produção em larga escala, visto que haverá uma maior eficiência de energia no processo, além de demandar menos equipamentos de síntese. Dentro desse contexto, com essas diferentes rotas, ainda é possível obter compostos com diferentes tamanhos e distribuições de partículas tal qual morfologias que atuam diretamente nas propriedades dos materiais (STOCK *et al.*, 2011; BARROS *et al.*, 2018).

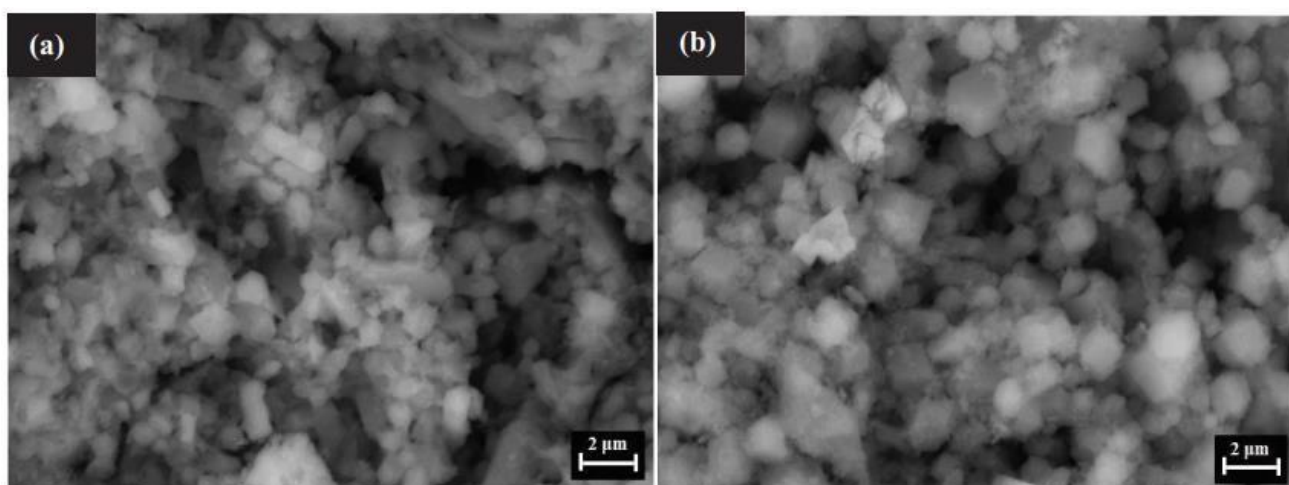
Diversas rotas são reportadas pela literatura para a ZIF-8, desde métodos de síntese via hidrotermal/solvotermal, precipitação espontânea, até aquelas de caráter alternativo como micro-ondas, eletroquímica e outras (SCHEJN *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019). A seguir serão detalhados aspectos importantes para a descrição de algumas técnicas mais importantes para síntese de ZIF-8.

Na síntese utilizando micro-ondas, dois mecanismos, rotação de dipolo e condução iônica, são responsáveis pela transferência de energia (LINDSTROM *et al.*, 2001). Visto isso, a elevação rápida da temperatura causa um superaquecimento local, promovendo um grande número de áreas de tensão que servem como cristais de nucleação para o crescimento do cristal (BARROS *et al.*, 2018)

No passado, foi prioritariamente usado em sínteses orgânicas, mas com o passar dos tempos ganhou espaço em reações envolvendo as MOF's e outros materiais. Nessa rota de síntese é um tanto difícil o controle da morfologia, o qual possui uma influência direta com a concentração e temperatura, porém, de outro ponto de vista, permite monitorar e controlar as temperaturas e pressões durante o processo de reação, o que confere uma viabilidade mais precisa em termos de condições reacionais (STOCK *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2015; BARROS *et al.*, 2018).

Lai *et al* realizou um estudo sobre os efeitos da síntese da ZIF-8 pelo método solvotermal (metanol) assistido por micro-ondas e como resultados obteve um material com morfologia de um dodecaedro rômbo e um tamanho de partícula de 175 nm e 100 nm a temperaturas de 140 °C e 120 °C, por meia hora, respectivamente, os quais se encontravam de acordo com a literatura para essa MOF (Figura 7). A análise de Fisissorção de N pelo método de BET mostrou para a ZIF-8 preparada a temperatura de 120 °C uma área superficial de 690,75 m<sup>2</sup>/g e um volume de microporo de 0,32 cm<sup>3</sup>/g enquanto que a preparada a 140 °C obteve valores para os mesmos critérios analisados de 975,55 m<sup>2</sup>/g e 0,45 cm<sup>3</sup>/g, nessa ordem.

**Figura 7 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da Zif-8 sintetizada na temperatura de a) 120 °C e b) 140 °C**



FONTE: LAI *et al.*, 2016

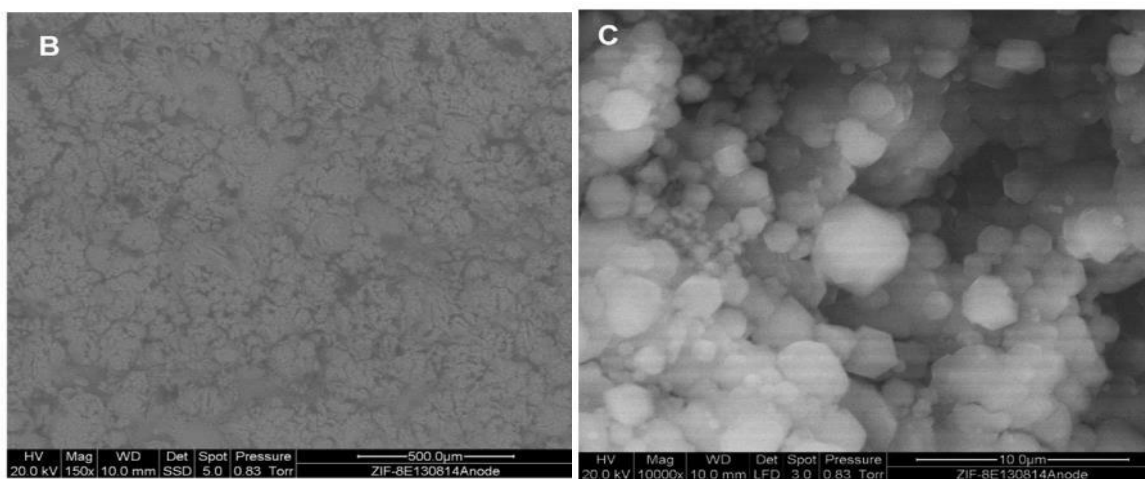


A síntese via eletroquímica é descrita por dois principais métodos, catódico e aniônico. Nesta, encontra-se o ligante dissolvido na solução eletrolítica e os cátions metálicos são fornecidos pela oxidação do material no eletrodo (SHEKHAH *et al.*, 2011). A partir disso, quando o potencial é aplicado promove uma dissolução rápida e aumenta a concentração do íon metálico o que permite uma nucleação rápida e conseqüentemente cristais menores (SHEKHAH *et al.*, 2011; BARROS *et al.*, 2018).

Esta rota permite a capacidade de influenciar a reação diretamente em tempo real, oferecendo uma maior performance e habilidade em desempenho na síntese de maneira contínua, mas alguns ensaios mostraram que o método apresenta como característica uma baixa cristalinidade e produção do material (MARTINEZ JOARISTI *et al.*, 2012).

Já Worrall *et al* sintetizou a ZIF-8 por via eletroquímica, tais resultados mostraram um sólido cristalino, uma morfologia dodecaédrica rômica, porém, diante de uma análise de BET, ao qual a área superficial foi de 1730 m<sup>2</sup>/g e volume de poro de 0,33 cm<sup>3</sup>/g, constatou-se que esse valor de área superficial era 10% inferior a outros valores encontrados para esse material quando obtidos por vias padrões solvotermiais (Figura 8).

**Figura 8 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cristais de ZIF-8 sintetizados por Worrall e colaboradores via eletroquímica b) área coberta de ZIF-8 com vários quadrados micrometros no ânodo e c) a morfologia nítida dos cristais constituinte**



FONTE: WORRAL *et al.*, 2016.

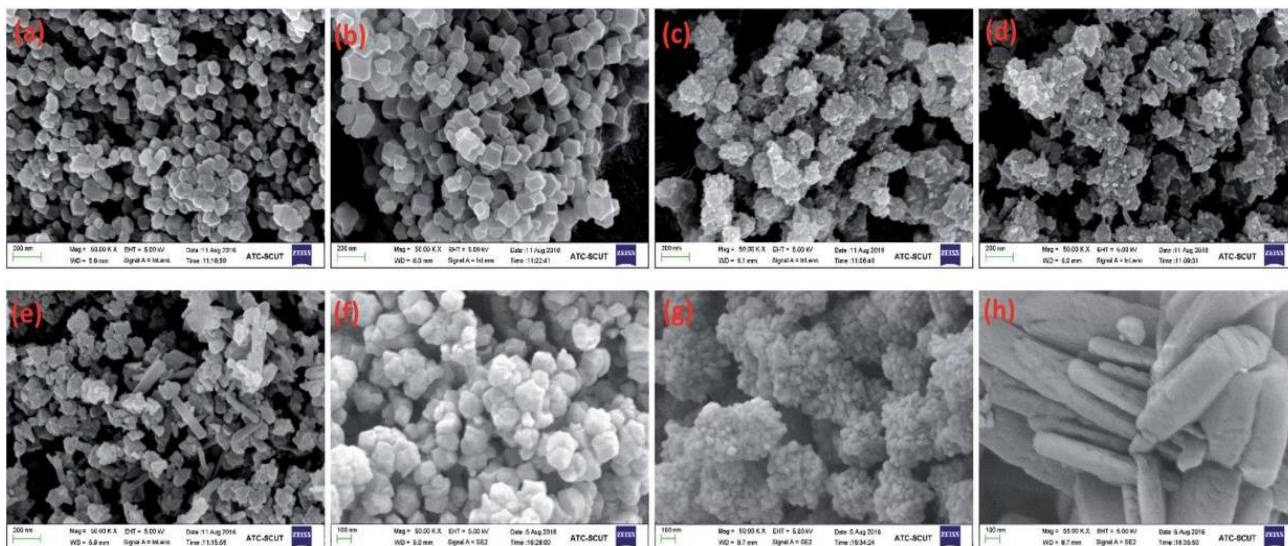
A síntese hidrotermal/solvotermal tipicamente adota elevadas temperaturas comparada aos outros métodos, pelo fato de ser necessário uma transferência de energia da

fonte quente para a mistura reacional, o que depende diretamente da condução térmica oriunda, geralmente, de um reator laboratorial, que são os mais utilizados (BIEMMI *et al.*, 2009). Tais condições tendem a formar microcristais ao invés de nanocristais principalmente devido a lenta nucleação atrelado com o rápido crescimento dos cristais, em especial para os casos com temperaturas mais elevadas (BIEMMI *et al.*, 2009; BARROS *et al.*, 2018).

Uma série de rotas de síntese por via hidrotermal/solvotermal tem sido utilizadas segundo a literatura (SHENG *et al.*, 2017; TANAKA *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019). Apesar da praticidade dessas rotas, é importante levar em conta que o uso de solventes orgânicos gera contratempos com relação a toxicidade, custo e problemas ambientais (SCHEJN, 2018).

Shi *et al* elaborou um material pelo método hidrotermal que respondeu muito bem à literatura em termos estruturais para a ZIF-8, o qual apresentou uma cristalinidade equiparável aos padrões do material, além de fazer um estudo com relação a alguns parâmetros como pH, que possui um impacto na influência dos estados de protonação do 2-metilimidazol, e o tempo de reação, o qual demonstrou que maiores tempos conduziram os experimentos a maiores áreas superficiais, assim como volumes de poros de dimensões melhoradas (Figura 9).

**Figura 9 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cristais de ZIF-8 sintetizados por LAI e colaboradores via hidrotermal sob diferentes condições: (a) e (b), T = 45 °C, 85 °C; (c) – (e) t = 5 min, 60 min e 360 min; (f) – (h) H<sub>2</sub>O/Hmim = 15 : 1,**

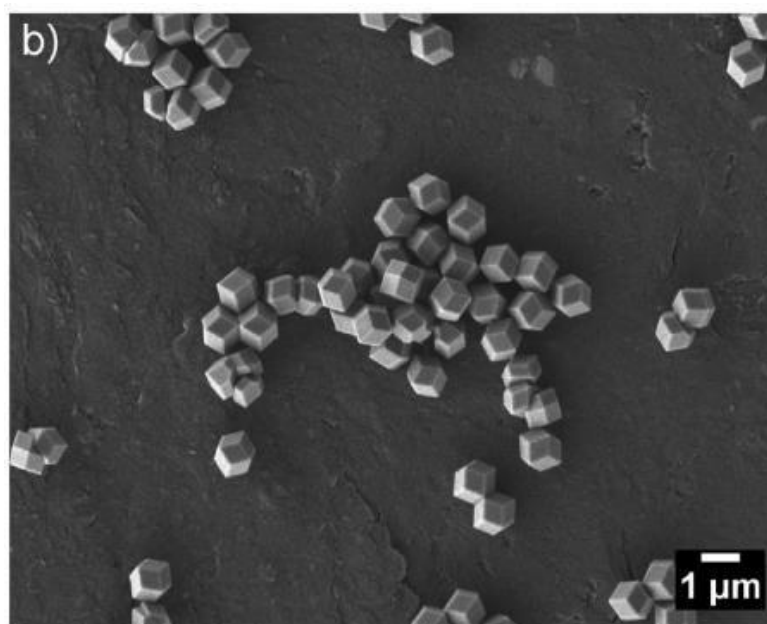


FONTE: SHI *et al.*, 2017 (adaptada)

Por outro lado, Cravillon *et al* utilizou metanol como solvente durante a síntese e os materiais finais apresentaram tamanho entre 10 nm – 1 µm, em função da variação de alguns

componentes como o metanol, n-butilamina, e o ligante (Hmim), e que atingiu a forma final cristalina do dodecaedro rômico, validando também a ideia do uso do(s) solvente(s) (Figura 10).

**Figura 10 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cristais de ZIF-8 sintetizados por Cravillon colaboradores.**



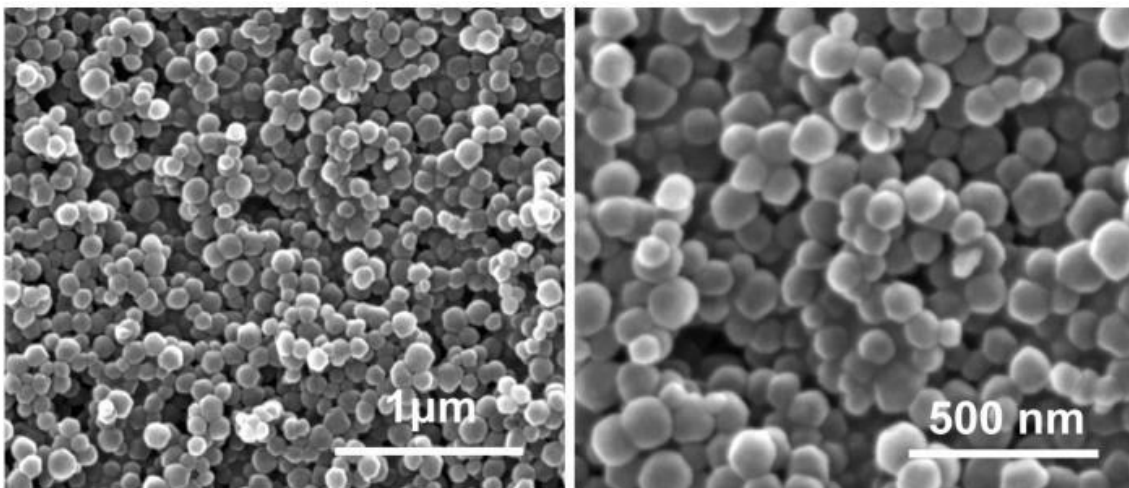
FONTE: Cravillon *et al.*, 2011.

O método que envolve a precipitação espontânea é tido como um dos mais simples para a síntese de MOFs, inclusive é a rota adotada neste trabalho. A partir dessa metodologia não é fácil determinar quais processos influenciam como um todo o material final, tendo em vista que há uma soma de fatores, tais quais a nucleação, o crescimento da partícula, as agregações, além da própria precipitação (NABIKA *et al.*, 2019). Em geral, o tempo de nucleação é lento, mas também pode ser suficientemente rápido, o que dependerá de outros parâmetros atrelados ao processo, como é o caso do crescimento da partícula e as agregações, que podem influenciar na formação de grandes quantidades de partículas difusas que ocorrerão em regiões as quais estão ocorrendo a nucleação, alterando a formação da partícula (BARROS *et al.*, 2018; NABIKA *et al.*, 2019).

Pan *et al* produziu uma ZIF-8 a partir do método de precipitação espontânea, levando em consideração que foi realizada a temperatura ambiente sob um tempo de agitação de 5 min. Como resultados, obteve um material coerente, em termos estruturais, com os parâmetros presentes na literatura, já o tamanho de partícula nanocristalinas foi de 500 nm com faces

hexagonais pronunciadas, e área superficial de  $1173 \text{ m}^2/\text{g}$  junto a um volume de poro de  $0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Figura 11).

**Figura 11 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cristais de ZIF-8 sintetizados por Pan colaboradores via método de cristalização espontânea.**



FONTE: Pan *et al.*, 2011 (adaptada)

### 3.8 ZIF-8 contendo Metais.

As estruturas das MOFs permitem a incorporação de outros tipos de estruturas macrocíclicas ou nanoestruturadas, permitindo que as características de cada componente de forma isolada atuem em conjunto exibindo novas propriedades, e isso faz com que o campo de aplicações se expanda ainda mais (SHARSHEEVA *et al.*, 2019; XIA *et al.*, 2019; CHENG *et al.*, 2020). O *design* de ZIF-8 combinada a íons metálicos vem sendo bastante difundido, pelo fato de serem materiais com a capacidade de exibir funcionalidades sinérgicas como por exemplo, evitando aglomeração de partículas, elevando a seletividade e eficiência de reações, e atuando no transporte de substâncias em meios biológicos (YANG *et al.*, 2016; CARRILLO *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020).

Diversos trabalhos na literatura evidenciam os usos e aplicações do compósito ZIF-8 contendo Metais. Em seguida, serão detalhados diversos trabalhos com o intuito de tomar-se partido do que a literatura apresenta com relação ao tema ZIF-8 contendo metais.

Liu *et al* (2020) sintetizaram um compósito (Zif-8/EGaIn; liga eutética de Gálio e Índio) e realizaram um estudo sobre suas propriedades, tais quais estruturais e morfológicas. Os autores avaliaram que o material se mostrou fototermicamente mais estável, e não mostrou alterações estruturais comparadas aos padrões de ZIF-8. Dessa forma, o que o torna promissor

para aplicações que envolvam estabilidade térmica, a administração de fármacos, além de propriedades de peneira molecular.

Outro nanomaterial a base de ZIF-8 com propriedades relevantes é descrito no trabalho de Thanh *et al* (2017) que reportaram um trabalho sobre um material contendo Ferro (Fe-ZIF-8) para degradação do corante Remazol black B por fotocatalise. Neste trabalho, constatou-se que o material híbrido exibiu uma eficiência na degradação do corante, pelo fato das nanopartículas de Fe introduzirem outros níveis eletrônicos no *bandgap* da ZIF-8. Assim, gerando um material promissor, e que é suscetível a outras aplicações fotocatalíticas com outros possíveis corantes.

Ainda dentro do contexto de nanomateriais, Stephenson *et al* (2015) prepararam um nanocompósito (Pt@Zif-8) para atuar como catalisador na hidrogenação regioseletiva de insaturações terminais 1,3-dienos e alquinos na conversão em 3-hexeno, 1-hexeno e n-hexano. O estudo exibiu que a taxa de conversão foi elevada, indicando uma alta regioseletividade do material frente a insaturações terminais de alquenos lineares, o que acaba dando suporte para que sejam elaborados outros catalisadores com a mesma natureza de aplicação.

Já Lu *et al* (2020) desenvolveram um nanocompósito (Au@ZIF-8/GCE) que atuou como sensor eletroquímico para a determinação de dopamina. Em suma, o trabalho apresentou uma melhor sensibilidade para o material proposto quando comparado ao outro compósito teste (ZIF-8/GCE), além de uma elevada seletividade e estabilidade a longo prazo, mostrando assim uma performance promissora como um potencial sensor de dopamina.

Por outro lado, Jiang *et al* (2019) propuseram um material (Au@Ag-nanorod@ZIF-8) para bioimageamento e administração de uma droga anticâncer (DOx; Doxorubicina). O híbrido demonstrou viabilidade na aplicação diante da possibilidade de identificar as células que recebiam o fármaco, além de mostrar uma capacidade do transporte do medicamento e ter biocompatibilidade. Desse modo, os resultados confirmaram a viabilidade do nanocompósito de modo a aplicá-lo em diagnósticos biomédicinas.

Guo *et al* (2018) sintetizaram um heteroestruturado (Ag@ZIF-8) com utilidade no melhoramento de atividades antibacterianas. O ensaio apresentou eficácia com relação a inibição do crescimento de dois tipos de bactérias (*Bacillus subtilis* e *Escherichia coli*). As propriedades antibacterianas foram comparadas com os componentes do material (Au; ZIF-8) e demonstraram que o compósito obteve uma superioridade na aplicação e que possui um vasto potencial para a área.

Além dos metais de transição, outro grupo de metais que vem sendo utilizado em conjunto com a ZIF-8 na produção de materiais avançados, são os conhecidos como “terras

raras”, que são os elementos constituintes do grupo dos Lantanídeos na tabela periódica. Alguns desses compósitos são bastante usados diante de suas únicas e distintas vantagens, como por exemplo o fato de gerar simultaneamente emissões no espectro de diferentes íons lantanídeos, ou até mesmo tais emissões poderem ser precisamente moduladas pelo comprimento de onda de excitação, assim como a quantidade relativas de certos componentes na rede de coordenação. Além disso, atraentes rendimentos quânticos, longos tempos de vida de emissão, e até porosidade permanente e processabilidade em escala nanométrica são consideradas propriedades importantes que tornam a ZIF-8 com íons terras raras um material promissor (DANG *et al.*, 2012; CUI *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2017).

Vários trabalhos são referenciados na literatura, demonstrando determinadas aplicações desses heteroestruturados. De modo a exemplificar, certos artigos serão citados de modo a trazer conhecimento acerca do contexto enquadrado como ZIF-8 com íons Lantanídeos.

Em dado momento, Wang *et al.* (2019) sintetizaram um compósito (La@ZIF-8) para averiguar estabilidade térmica do lantanídeo na MOF e aplicá-lo na adsorção de CO<sub>2</sub>. O estudo concluiu que dentre os materiais analisados (0% La-ZIF-8; 1% La-ZIF-8; 2% La-ZIF-8; 3% La-ZIF-8), a estrutura mais estável termicamente e que demonstrou maior adsorção do gás CO<sub>2</sub> foi a que continha 2% de Lantânio. Sendo assim, um material que poderia servir como base para novos ensaios com outros gases.

Outro bom exemplo foi reportado por Hao *et al.* (2019) que elaboraram uma série de diferentes materiais (ZIF-8-La; ZIF-8-Ce; ZIF-8-Nd; ZIF-8-Tb) para uma plataforma de sensores ratiométricos fluorescentes na detecção do DNA e microRNA. Os autores inferiram que os compósitos responderam bem aos ensaios por melhorar o *quenching* de fluorescência para a detecção dos analitos, alavancando a ideia do uso nos campos de sensores biomoleculares. Dentro da mesma linha de estudo, Gao *et al.* (2017) reportaram um compósito contendo *carbon dots* (CDs) e íons Tórbio (CDs@ZIF-8/Tb) como um sensor ratiométrico para detecção de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) em amostras de soro. A partir dos resultados, os mentores do trabalho observaram que o material não só exibia uma interessante seletividade ao H<sub>2</sub>S contra outros ânions, tióis e espécies biológicas, mas também possuía uma característica de sensor reversível, mostrando que o estudo seria útil para o desenvolvimento de novos sensores baseados em (Ln-Mofs) com a mesma funcionalidade.

Li *et al.* (2019) desenvolveram um compósito contendo íons Cério (Ce-ZIF-8) que tinha uma dupla ação de possuir funções anti-bacterianas e anti-inflamatórias contra Periodontite, que é uma infecção gengival. A conclusão dos autores foi que dentre os materiais com diferentes quantidades de Cério (1%; 5%; 10%), o que possuía o conteúdo de 10% apontou

melhores resultados por elevar o potencial anti-inflamatório e reduzir efeitos bacterianos, proporcionando um balanço imunológico mais efetivo aos pacientes. Dessa forma, salientando que o nanocompósito fornece um duplo benefício durante o recurso terapêutico em pacientes portadores da doença.

Em especial, dentro da classe dos lantanídeos, um metal que cada vez ganha mais espaço em aplicações é o európio. O Európio é um dos metais pertencentes ao grupo dos lantanídeos bastante conhecido por sua luminescência com emissão no vermelho. Além disso, uma de suas principais propriedades é apresentar transições  $f - f$ , representadas na forma de linhas finas e bem definidas no espectro de emissão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0 - 6$ ), cuja transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é a mais intensa e principal responsável pela cor de emissão vermelha (BINNEMANS, 2015; AL-SHERI *et al.*, 2019). Com tais características, sistemas híbridos inorgânicos-orgânicos contendo íons európio vem sendo pouco a pouco sendo utilizados nos mais diferentes campos do conhecimento.

Um exemplo disso é reportado por Gao *et al* (2017) que investiga um potencial compósito a base de esferas de poliestireno dopadas com európio (EuPS@AnC/ZIF-8; AnC = Ácido antraceno-9-carboxílico) para detecção ratiométrica de oxigênio singlete. Os autores concluíram que o material obteve uma resposta satisfatória do  $\text{Eu}^{3+}$  na detecção do analito, mostrando uma atraente seletividade e sensibilidade, além de evidenciar a Zif-8 como uma entidade molecular interessante para a aplicação. Assim, fornecendo um perspicaz compósito a ser usado no âmbito analisado. Baseado na mesma linha de pesquisa, Li *et al* (2018) sintetizaram uma sonda contendo nanopartículas de ferro (Eu- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Zif-8) na detecção e monitoramento de  $\text{ClO}^-$  e  $\text{SCN}^-$  em água de torneira. Os resultados obtidos mostraram que a presença do  $\text{ClO}^-$  induziu a um significante diminuição de intensidade de fluorescência do  $\text{Eu}^{3+}$ , e era recuperado pela adição de  $\text{SCN}^-$ , assim como, o material exibiu uma seletividade melhorada quando comparado a outros materiais com propriedades similares, o que evidenciou bons resultados para o desenvolvimento de sondas a serem empregadas nessa área.

## 4 METODOLOGIA

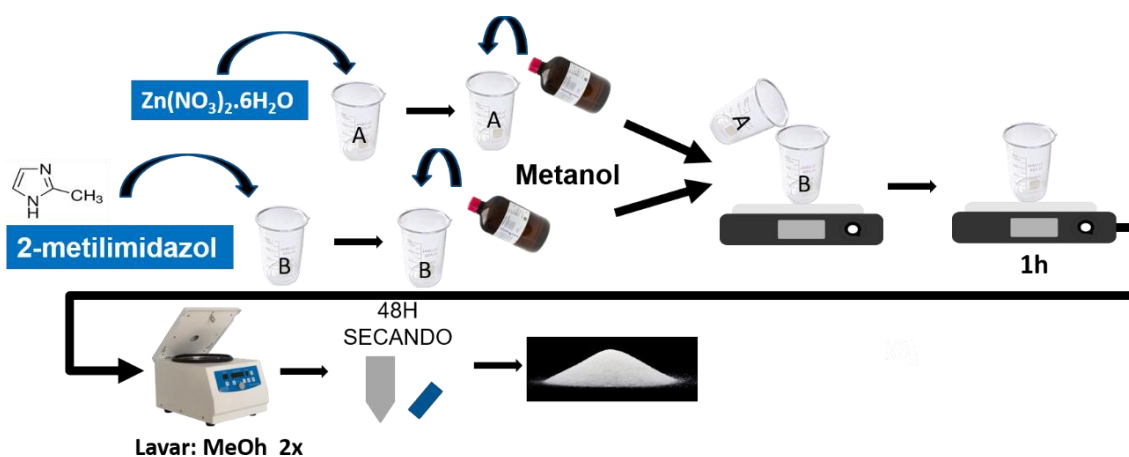
### 4.1 Reagentes

Os precursores usados no processo de bem feitoria dos materiais foram:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Dinâmica P.A.), 2-metilimidazol (Sigma Aldrich), Álcool Metílico (Dinâmico P.A.) e o  $Eu(NO_3)_3$ .

### 4.2 Síntese da ZIF-8

A ZIF-8 foi preparada seguindo a metodologia descrita por Amarante e colaboradores, com algumas adaptações. O esquema reacional está descrito na Figura 12 a seguir.

Figura 12 - Esquema reacional da síntese da Zif-8.



Fonte: Autor, 2021.

Na síntese utilizada, 1,46g (4,93 mmol) de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  foram dissolvidos em 100mL de metanol em um béquer de 100mL (solução A) e 3,22g (32,46 mmol) de 2-metilimidazol foram dissolvidos em 100mL de metanol em um béquer de 250mL (solução B). A solução A foi vertida na solução B e mantida sob agitação durante 1h. Passado esse tempo, houve a formação de um líquido branco leitoso de aspecto coloidal, assim os cristais de zif-8 foram coletados por meio de centrifugação à 12.000 RPM e lavados 2 vezes com metanol e, finalmente, deixados para secar durante dois dias a temperatura ambiente.

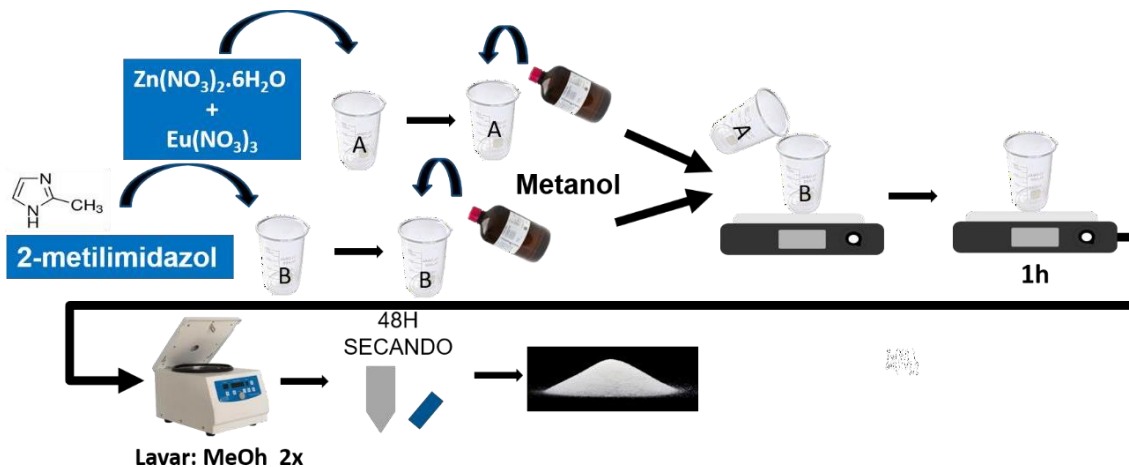


### 4.3 Síntese do Eu-ZIF-8 (1%, 3%, 7%)

Para esta etapa, foi usado o  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como fonte de íons Európio. Brevemente, 1%, 3% e 7% da massa inicial de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi substituída pelo sal de Európio, assim como mostra o esquema de reação da **Figura 13**.

Logo, uma solução contendo  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $4,93 - y$  mmol),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $y=0,05, 0,15, 0,34$  mmol) e 2-metilimidazol ( $32,46$  mmol,  $3,24\text{g}$ ) junto a MeOH ( $100$  mL) foi preparada. Após agitação durante  $1\text{h}$  a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), as amostras foram centrifugadas à  $12.000$  RPM/ $10$  min) e lavadas com metanol por três vezes e deixados para secar durante dois dias a temperatura ambiente.

**Figura 13 - Síntese da Zif-8 dopada com nanopartículas de Európio.**



Fonte: Autor, 2021.

### 4.4 Caracterização dos Materiais

Após os materiais serem elaborados, foram submetidos a caracterizações a fim de elucidar parâmetros estruturais, morfológicos, térmicos e fotofísicos, tais quais: Difração de Raio-x (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), assim como a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Fisissorção de  $\text{N}_2$  pelo método de BET pelo Grupo de Catálise e Reatividade

Química (GCaR), e, por fim, a Espectroscopia de Fotoluminescência e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Instituto de física da UFAL pelo Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON).

#### **4.4.1 Difração de Raio-x (DRX)**

A estrutura da ZIF-8 e Eu-ZIF-8 foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX) em um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni utilizando o método de pó. Os difratogramas foram obtidos na faixa de  $2\theta$  na faixa de 5 a 50 °, com velocidade de goniômetro de 2°/min e passo angular de 0,02 °.

#### **4.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com auxílio de uma termobalança da Shimadzu DTG-60H, sob atmosfera de ar sintético de 100 mL.min<sup>-1</sup>, com taxa de aquecimento 10 °C.min<sup>-1</sup> até 1000 °C.

#### **4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As imagens de microscopia foram adquiridas em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução por emissão de campo da TESCAN modelo Mira3 FEG- SEM, com tensão de aceleração de 10 kV. As amostras foram previamente secas em estufa (90°C) e trituradas em cadinho de porcelana, sendo por fim fixadas sobre fita de carbono. As imagens foram coletadas com magnificação entre 2 e 50 kV, a depender da amostra.

#### **4.4.4 Espectroscopia de luminescência**

As respectivas propriedades espectroscópicas dos materiais foram investigadas através de um Espectrofluorímetro da Horiba Jobin Yvon modelo Fluorog-3 com uma lâmpada contínua de xenônio (450 W) e um monocromador de dupla grade na excitação e posição de emissão no ultravioleta-visível (UV-VIS). Todos os dados ópticos foram obtidos usando materiais no estado sólido a 273K. Além disso, o espectro de emissão foi corrigido para uma resposta dependente do comprimento de onda do sistema de detecção. Um detector de referência fotodiodo de silicone foi utilizado para monitorar e compensar a variação produzida pela lâmpada de xenônio, usando uma correção típica no espectro proveniente do próprio fabricante. As curvas de decaimento (nanosegundos) foram

adquiridas no dado instrumento operando no modo de contagem de fóton único correlacionado no tempo (TCSPC) e usando um sistema de pulso NanoLED (pulsos a 339nm) como fonte de excitação. As análises de tempo de vida foram efetuadas a partir de um software (DAS6) com o intuito de adequar os modelos de funções para os dados experimentais.

#### **4.4.5 Fisissorção de N<sub>2</sub> pelo método de BET**

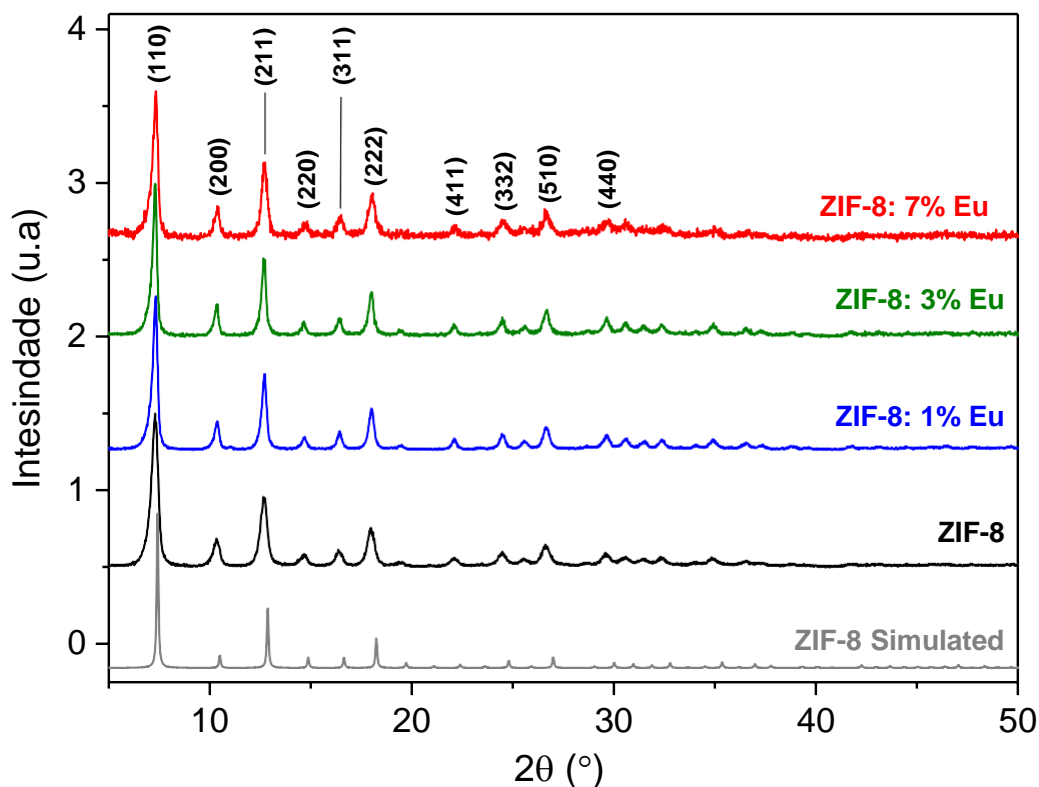
As isotermas de adsorção de nitrogênio e dessorção a 77K foram obtidas por meio de um Quantachrome NOVA porosímetro (modelo 2200E). As amostras foram desgaseificadas a 150 °C sob vácuo por 12h antes das medidas

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Difração de Raios-x (DRX)

As propriedades estruturais foram investigadas através da caracterização de Difração de Raios-x de pó (DRX), visando identificar a fase cristalográfica e averiguar se houve modificações na estrutura cristalina dos materiais sintetizados (Figura 14). Os resultados de DRX para os materiais ZIF-8 X% Eu (X = 1, 3 e 7) revelaram que os picos de difração apresentam uma congruência com o simulado obtido da literatura para a ZIF-8 (KARAGIARIDI *et al.*, 2012), tais quais (110), (200), (211), (220), (311) e (222), o que indica que todos os compostos arranjam-se num sistema isométrico com grupos espacial I -4 3m sem fases adicionais (KARAGIARIDI *et al.*, 2012). Observou-se que houve alargamentos e deslocamentos no pico (110), como ilustra o Anexo B.

**Figura 14 - Difratoograma para os materiais ZIF-8, ZIF-8:x% Eu (x = 1, 3 e 7) e ZIF-8 simulado obtido dos dados cristalográficos (KARAGIARIDI *et al.*, 2012).**



Fonte: Autor, 2021.

A partir dos dados de DRX foi possível também determinar o grau de cristalinidade para a ZIF-8 e ZIF-8 X% Eu (X = 1, 3 e 7) (FENG *et al.*, 2016). Os resultados apresentaram valores que foram diminuindo conforme ia se adicionando diferentes quantidades de Európio, indo de 71,40% a 31,72%, o que torna o contexto bem próximo de um resultado obtida pela literatura, no qual o autor obteve valores de 69,80% a 24,51% para grau de cristalinidade de ZIF-8 (FENG *et al.*, 2016) (Tabela 1), visto que o lantanídeo pode ter induzido a perturbações parciais na coordenação, além de promover deformações por acomodação nos novos sítios de coordenação, dessa forma, sugerindo que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estaria substituindo os íons  $\text{Zn}^{2+}$  (LIN *et al.*, 2015; DE ASSIS *et al.*, 2019). O motivo para isso ocorrer deve estar relacionado com a diferença entre o raio iônico, e número de coordenação, mais estável, do  $\text{Eu}^{3+}$  (1.07 Å) serem mais elevados em relação ao  $\text{Zn}^{2+}$  (0.60 Å) (DE ASSIS *et al.*, 2019), o que deve dificultar a substituição do Európio no sítio cristalográfico do Zinco.

**Tabela 1 - Grau de cristalinidade das amostras ZIF-8 e ZIF-8:x% Eu (x = 1, 3 e 7).**

Amostras	Grau de Cristalinidade
ZIF-8	71,40%
ZIF-8 1%Eu	66,89%
ZIF-8 3%Eu	54,16%
ZIF-8 7%Eu	31,72%

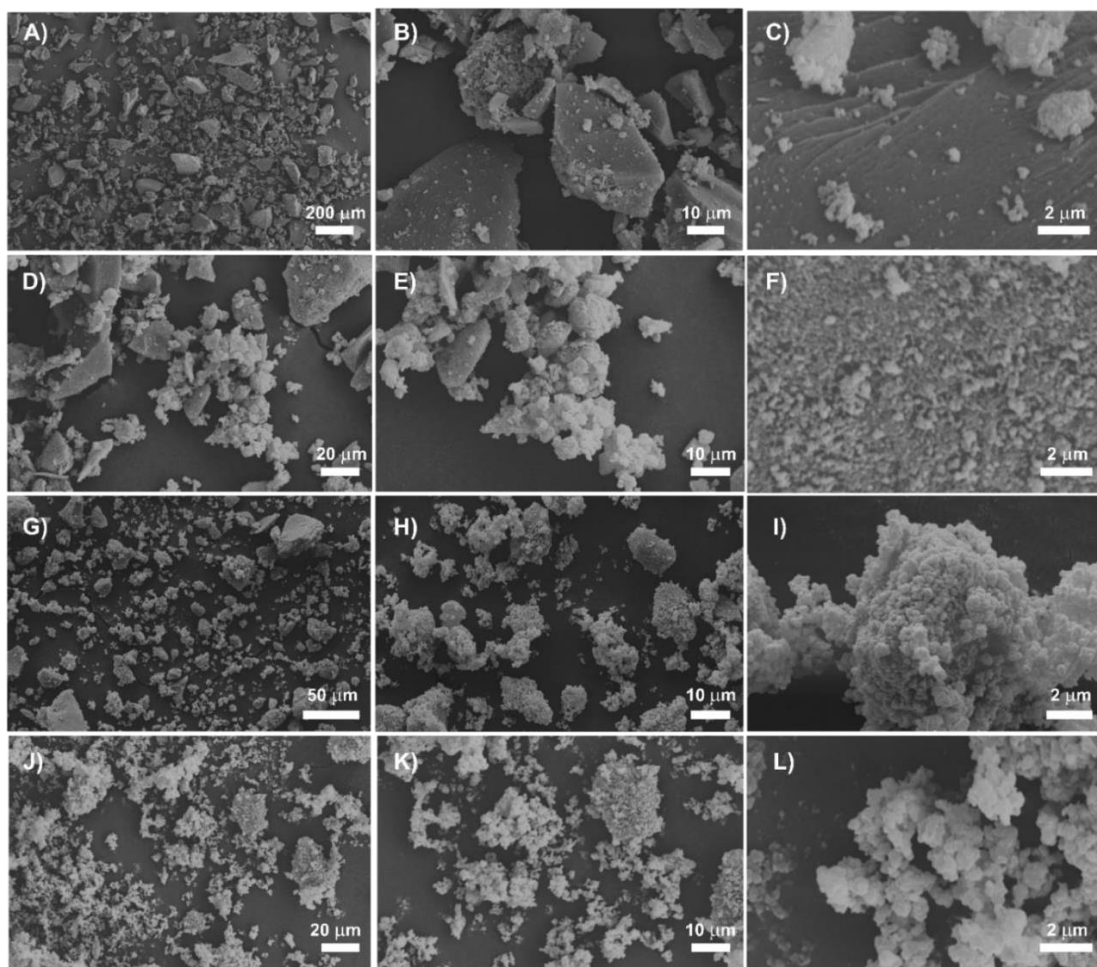
Fonte: Autor, 2021.

## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no visando avaliar o tamanho e a morfologia dos materiais (Figura 15) (Anexo C). A ZIF-8 sintetizada apresentou uma morfologia similar a outra alcançada por meio de uma diferente rota de síntese (Mecanoquímica) reportada na literatura, que seria de blocos quasi-retangulares micrométricos cobertos com pequenas partículas como tamanho entre 300 e 400 nm na superfície (LEE *et al.*, 2015) (Figura 2 A – C), diferentemente dos materiais contendo Európio (ZIF-8 1%;3%;7%) que tiveram sua morfologia alterada, junto a uma elevada aglomeração, semelhante a alguns exemplos reportados na literatura (LINDER-PATTON *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018)(Figura 13 D – F, G – I, J – L). Apesar disso, analisou-se que ao passo que houve a elevação do teor de európio dopado na formação da ZIF-8, observou-se a alteração significativa da morfologia, a partir da diminuição das partículas quasi-retangulares (< 200nm) e

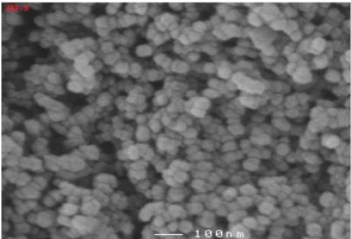
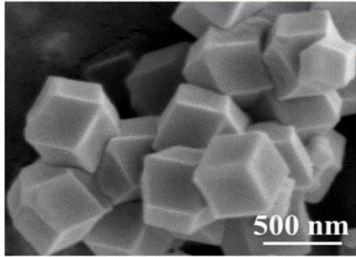
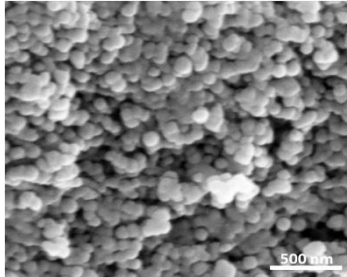
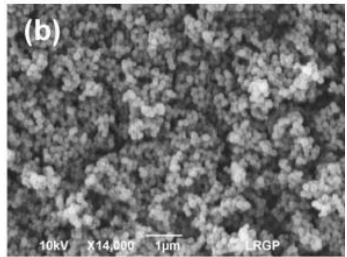
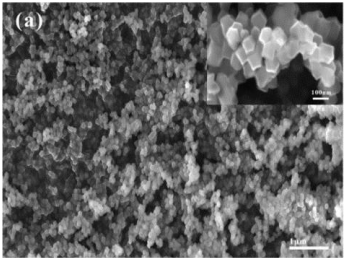
aparecimento de pequenas partículas irregulares na ZIF-8 1%Eu até o aparecimento de partículas quase-esféricas ( $\approx 200\text{nm}$ ) com uma morfologia mais homogênea no caso da ZIF-8 7%Eu, o que é corroborado por outros trabalhos reportados na literatura que demonstram mudanças morfológicas a partir da presença de metais na ZIF-8 (THI THANH *et al*, 2017; AWADALLAH-F *et al*, 2018; TAHERI *et al.*, 2020). Adicionalmente, foi possível observar também que o tamanho médio de partícula diminuiu de 200 nm para 20 nm, para a ZIF-8 0%Eu e ZIF-8: 7% respectivamente (Figura 15). Tal diminuição do tamanho médio de partícula se deu pelo fato do uso de maiores volumes de solvente na síntese, visto que determinado evento faz com que a taxa de nucleação seja relativamente maior que a taxa de crescimento do cristal a uma baixa concentração dos reagentes, o qual há um sistema ligeiramente supersaturado, o que é descrito através de um comparativo de sínteses presentes na literatura de Zif-8 com diferentes volumes de solvente (Tabela 2) (ZHANG *et al*, 2018).

**Figura 15 – Microscopia Eletrônica de Varredura da Zif-8 (A-B-C), Zif-8 1%Eu (D-E-F), Zif-8 3%Eu (G-H-I) e Zif-8 7%Eu (J-K-L).**



Fonte: Autor, 2021.

**Tabela 2: Quadro comparativo dos tamanhos e morfologias de partículas de Zif-8 a partir de diferentes quantidades de volume de solvente utilizando o método de precipitação espontânea a temperatura ambiente e razão molar (Hmim)/(Zn) = 8.**

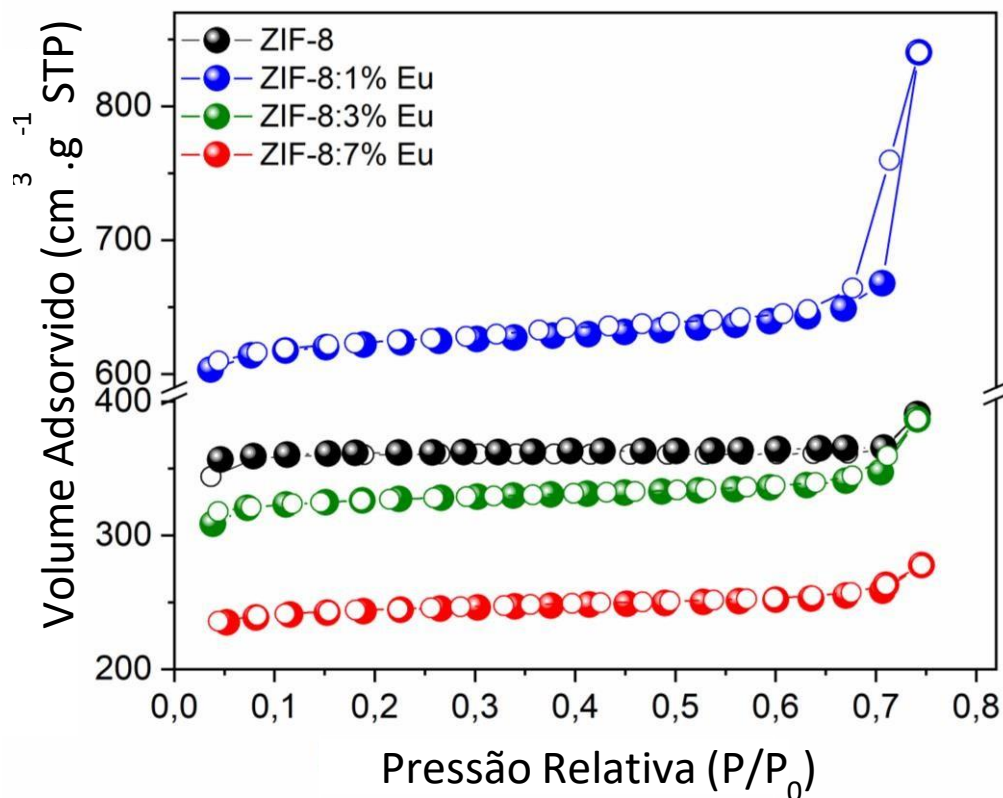
Referências	Tamanho	MeOH(Volume)	Morfologia
Yang <i>et al.</i> , 2014.	100 nm	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O = 30 mL 2-metilimidazol = 30 mL	
TANG <i>et al.</i> , 2019.	500 nm	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O = 50 mL 2-metilimidazol = 50 mL	
VENNA e CARREON <i>et al.</i> , 2010.	500 nm	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O = 14 mL 2-metilimidazol = 14 mL	
SCHEJN <i>et al.</i> , 2014.	1 μm	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O = 11 mL 2-metilimidazol = 11 mL	
ZHOU <i>et al.</i> , 2017.	100 nm	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O = 30 mL 2-metilimidazol = 30 mL	

Fonte: Autor, 2021.

### 5.3 Porosimetria

A área superficial dos materiais junto ao volume de poro e o diâmetro de poro foram investigados através da técnica de BET (Figura 16). Ao analisar a ZIF-8, os valores obtidos para área superficial e volume de poro foram  $1080,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $0,010 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Para os materiais contendo íons európio houve um acréscimo para a de 1% e posteriormente uma diminuição para 3% e 7% desses valores ( $1870,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $0,359 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  para  $735,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $0,056 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (Tabela 3). Além disso, foi possível ver que quase não houveram alterações significativas no quesito diâmetro de poro quando se compara a ZIF-8 com as ZIF-8 dopadas. Tais resultados indicam que a introdução dos íons európio influenciaram ligeiramente na estrutura cristalina da ZIF-8, de modo a afetar, por exemplo, a organização dos microporos no material. Outro detalhe a ser notado é que houve um incremento na área superficial e porosidade na amostra de ZIF-8 1% Eu quando equiparado à ZIF-8.

**Figura 16 - Isotermas de adsorção (esferas coloridas) e dessorção (esferas vazadas) para a ZIF-8 e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7).**



Fonte: Autor, 2021.



**Tabela 1: Valores de área superficial específica BET (SBET), volume de poro (V) e diâmetro médio de poro (DBJH) para a ZIF-8 e ZIF-8:x% Eu (x = 1, 3 e 7).**

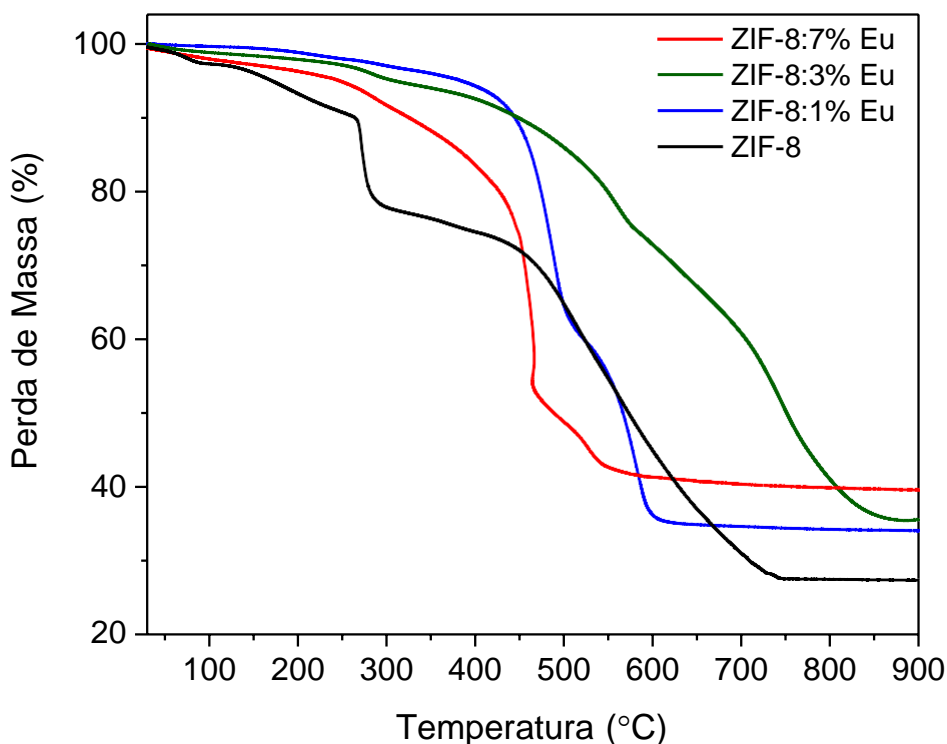
<b>Amostras</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>BJH</sub> (Å)</b>
<b>Zif-8</b>	1080,7	0,010	40,1
<b>Zif-8 1% Eu</b>	1870,4	0,359	36,2
<b>Zif-8 3% Eu</b>	985,9	0,116	40,4
<b>Zif-8 7% Eu</b>	735,1	0,056	36,1

Fonte: Autor, 2021.

#### **5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)**

O perfil e a estabilidade dos materiais foram analisados por meio da Análise Termogravimétrica (TGA) (Figura 17). No primeiro momento, foi possível observar que a ZIF-8 obteve uma perda de massa (3%) próxima a 100 °C decorrente da presença de água adsorvida (XU *et al.*, 2017). Entre 100 – 200 °C, equivalente a 4%, tal evento térmico é provocado e correspondente à remoção de moléculas (MeOH) nas cavidades e algumas espécies (Hmim) na superfície dos nanocristais de Zif-8, como reportam alguns trabalhos (CRAVILLON *et al.*, 2009; JAMES *et al.*, 2016; MISRAN *et al.*, 2018). O intervalo de 200 – 320 °C, correspondente a 16% de perda de massa, dá-se pela ocorrência principalmente da saída parcial de grupos metilas (HUANG *et al.*, 2001; XU *et al.*, 2017). Por fim, o último evento térmico em 50% demonstra a transformação da ZIF-8 em óxido de zinco (ZnO), especialmente afetando a parcela orgânica da estrutura metal-orgânica (YIN *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2017).

Figura 17 - Análise Termogravimétrica para os compostos ZIF-8 e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7).



Fonte: Autor, 2021.

Ao investigar a estabilidade térmica dos materiais, os resultados mostraram que a presença dos íons Európio fizeram surgir um novo material a base de ZIF-8, pois apresentaram padrões térmicos superiores quando observados os eventos iniciais de perda de massa entre 5% e 15% comparados ao material não dopado (Tabela 4). É importante salientar também que dentre esses compostos os que obtiveram melhor resposta, em termos de estabilidade térmica, foram a ZIF-8 1% e 3%, visto que como mostra a Tabela 3, foram necessárias maiores temperaturas para degradar a amostra nos respectivos intervalos térmicos iniciais, com um destaque para a ZIF-8 3% que mostrou a melhor estabilidade térmica, especialmente no intervalo de 15% a 50%, além de promover uma porcentagem residual muito próxima a ZIF-8 7% que foi a maior. É possível notar que a ZIF-8 7%, entre os materiais dopados, possui um comportamento diferente termicamente, visto que a presença do lantanídeo em maior quantidade pode ter causado algum tipo de influência no sistema, alterando assim a estabilidade.

Resultados como esse, com relação a diferentes quantidades de um metal influenciar sua estabilidade térmica, foram reportados por Wang *et al* (2019) que demonstraram que a medida que ia se dopando determinado metal na ZIF-8, os resultados de TGA demonstravam crescimento na estabilidade térmica. Outro ponto é a questão da massa residual dos materiais, que foi aumentando conforme uma maior quantidade de Európio, o que implica, de certa forma, a levar em consideração que a presença do metal, mais uma vez, surtiu um efeito positivo na estabilidade. Tendências similares, quanto a uma maior porcentagem de massa residual, foram observadas por Thanh *et al* (2017).

**Tabela 2: Eventos Térmicos e Massa Residual associados a cada material avaliado no trabalho.**

Amostras	Eventos Térmicos (°C)				Massa Residual (%)
	5%	15%	30%	50%	
<b>ZIF-8</b>	170,2	273,1	468,5	570,9	27
<b>ZIF-8 1%</b>	383,2	463,2	490,0	566,2	34
<b>ZIF-8 3%</b>	307,6	509,5	625,0	750,8	36
<b>ZIF-8 7%</b>	246,0	387,0	455,7	488,6	40

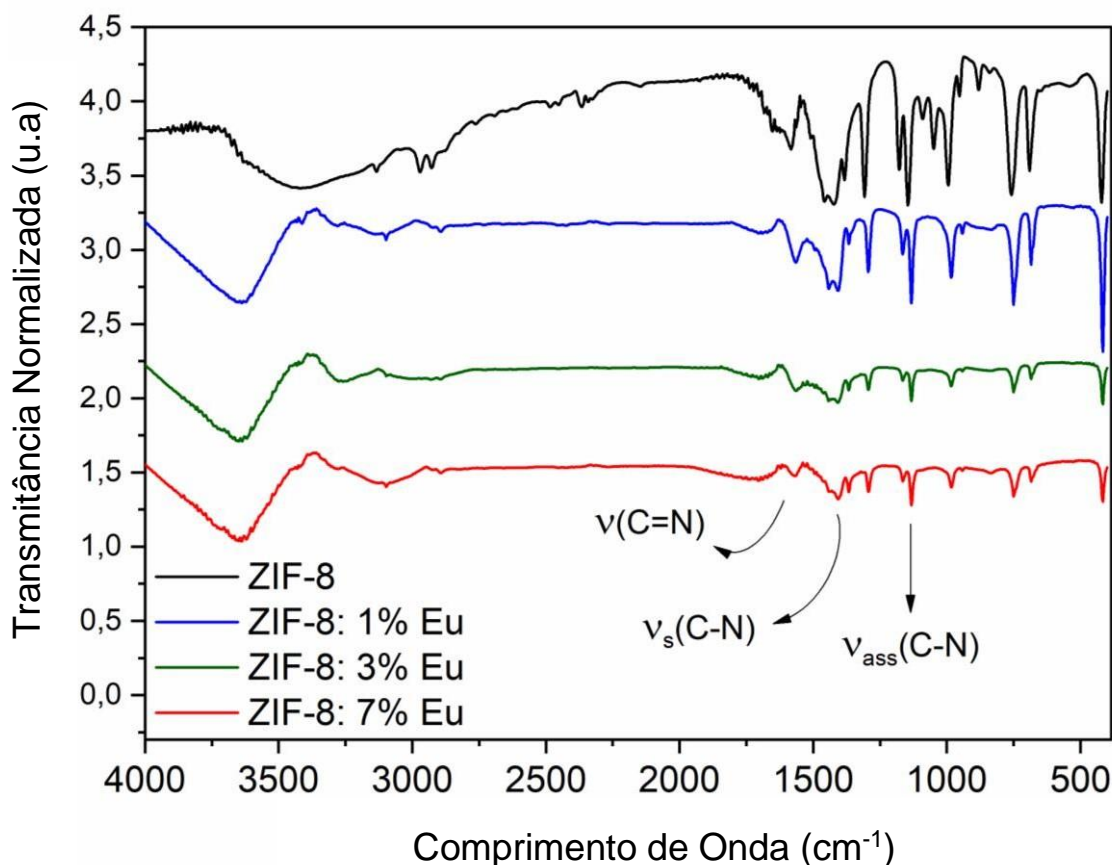
Fonte: Autor, 2021.

### 5.5 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura química dos materiais investigados foi determinada utilizando o FTIR (Figura 18). Para a ZIF-8 são apresentados sinais característicos e condizentes com as relatadas anteriormente por Zhang *et al.* (2018). Atribui-se o sinal em  $3455\text{ cm}^{-1}$  à vibração de alongamento N-H e ao alongamento O-H da água. Os sinais em  $3135$  e  $2929\text{ cm}^{-1}$  são associadas as vibrações de alongamento aromáticas e alifáticas C-H assimétricas, respectivamente. Os sinais em  $1635$  e  $1585\text{ cm}^{-1}$  são relacionados ao alongamento C-C e C=N, respectivamente. Além disso, os sinais em  $1300$  a  $1460\text{ cm}^{-1}$  são associados ao alongamento do anel e o surgimento de uma banda larga em  $1146\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao alongamento C-N aromático. Nesse contexto, as vibrações em  $995$  e  $760\text{ cm}^{-1}$  são associadas a flexão da ligação C-N e os modos de flexão C-H, respectivamente. A vibração típica do alongamento Zn-N foi observada na posição de  $426\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo que os íons de zinco combinados quimicamente com átomos de nitrogênio dos grupos metilimidazol para formar o imidazolato. Já com a ZIF-8 contendo íons európio, observou-se que as dopagens promoveram uma baixa do sinal entre  $1550 - 1246$

$\text{cm}^{-1}$ , o que indica que uma quantidade de ligações Eu-N induziram a mudanças químicas na estrutura da MOF.

**Figura 18 - Espectro de FTIR da ZIF-8 (linha preta) e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7) (linhas azul, verde e vermelho, respectivamente).**



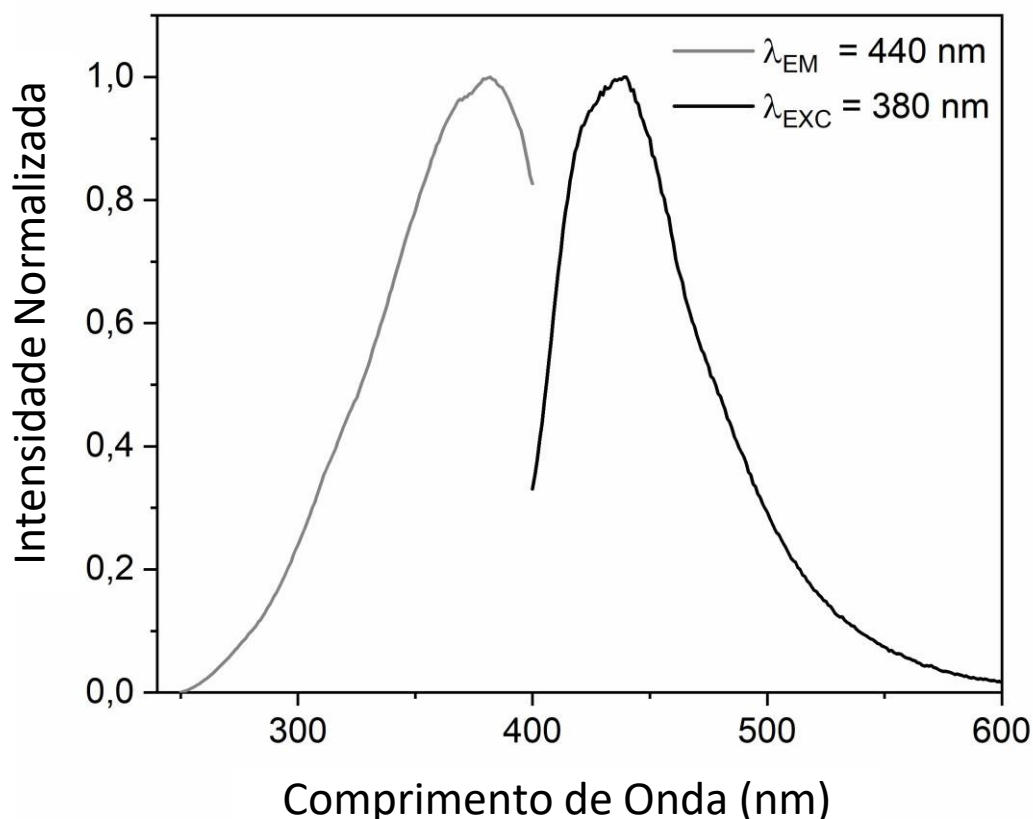
Fonte: Autor, 2021.

## 5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

As propriedades ópticas da ZIF-8 foram investigadas usando o espectro de excitação ( $\lambda_{\text{Em}} = 440 \text{ nm}$ ) e emissão ( $\lambda_{\text{Ex}} = 340 \text{ nm}$ ) no estado sólido a temperatura ambiente (Figura 19). O espectro de excitação revela uma banda larga centrada em 380 nm relacionada as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  (BAI *et al.*, 2010). O relaxamento radioativo dessa

transição é destacado pelo espectro de emissão com comprimento de centrado em 440 nm.

**Figura 19 - Espectros de excitação ( $\lambda_{EM} = 440$  nm) e emissão ( $\lambda_{EX} = 380$  nm) para a ZIF-8.**



Fonte: Autor, 2021.

O espectro de fotoluminescência dos materiais (ZIF-8 X; X = 1%; 3%; 7%) foi estudado no intuito de avaliar seus padrões de emissão (Figura 20). As análises do espectro revelaram mudanças consideráveis nos perfis de linhas dos materiais com base no aumento da dopagem do íon lantanídeo na MOF, especialmente para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  (J = 0, 1, 2, 3 e 4), o que propõe mudanças no centro de simetria. É importante analisar também que o espectro mostra a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , o que indica que o íon Európio ocupa sítios com baixa simetria ( $C_{nv}$ ,  $C_s$ ,  $C_n$ ), o qual não há presença de um centro de inversão, e baseado na regra de seleção de Laporte que antes

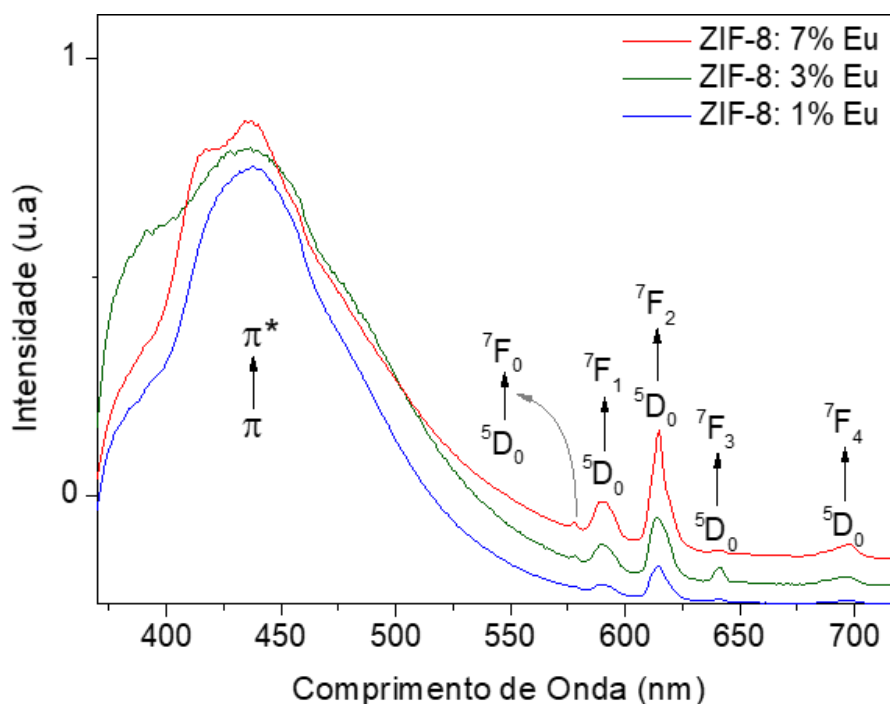
se apresentava proibida, é factível notar o relaxamento da mesma (NIEUWPOORT *et al.*, 1966; NASSAR *et al.*, 1998). Importante destacar que as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , que possui pouca influência nas alterações do ambiente de coordenação, e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , o qual, diferentemente, possui muito influência, são governadas pelos mecanismos de dipolo magnético (DM) e dipolo elétrico (DE), respectivamente, e tipicamente a relação entre as duas pode ser utilizada como um parâmetro para o material ser validado com uma sonda estrutural (RAMBABU *et al.*, 2013; BINNEMANS 2015; AL-SHERI *et al.*, 2019). A intensidade relativa dessas duas transições ( $R_{02/01} = \frac{I_{5D_0 \rightarrow 7F_2}}{I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}}$ ), que pode ser calculada em termos de área integrada sob as linhas de emissão, indicam que menores valores atribuídos a essa razão evidenciam materiais com maiores simetrias (NASSAR *et al.*, 1998). No caso das amostras sintetizadas, os resultados obtidos mostraram que o material dopado com maior simetria foi a ZIF-8 1%Eu ( $R_{02/01} = 3,80$ ). Por outro lado, ZIF-8:3%Eu e ZIF-8:7%Eu, com  $R_{02/01} = 2,84$  e 2,91, respectivamente, revelaram valores muito próximos para a razão das transições, o que indica que não devem ocorrer alterações significativas na simetria entorno do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (Tabela 4). Outrossim, o espectro de emissão também mostra uma banda larga que vai de 370 – 550 nm atrelado às transições  $\pi^* \rightarrow \pi$  do ligante imidazolato presentes na MOF).

**Tabela 3: Razão entre as intensidades  $R_{02/01}$  para a ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7).**

<b>Amostras</b>	<b><math>R_{02/01}</math></b>
<b>ZIF-8 1%Eu</b>	3,80
<b>ZIF-8 3%Eu</b>	2,84
<b>ZIF-8 7%Eu</b>	2,91

Fonte: Autor, 2021.

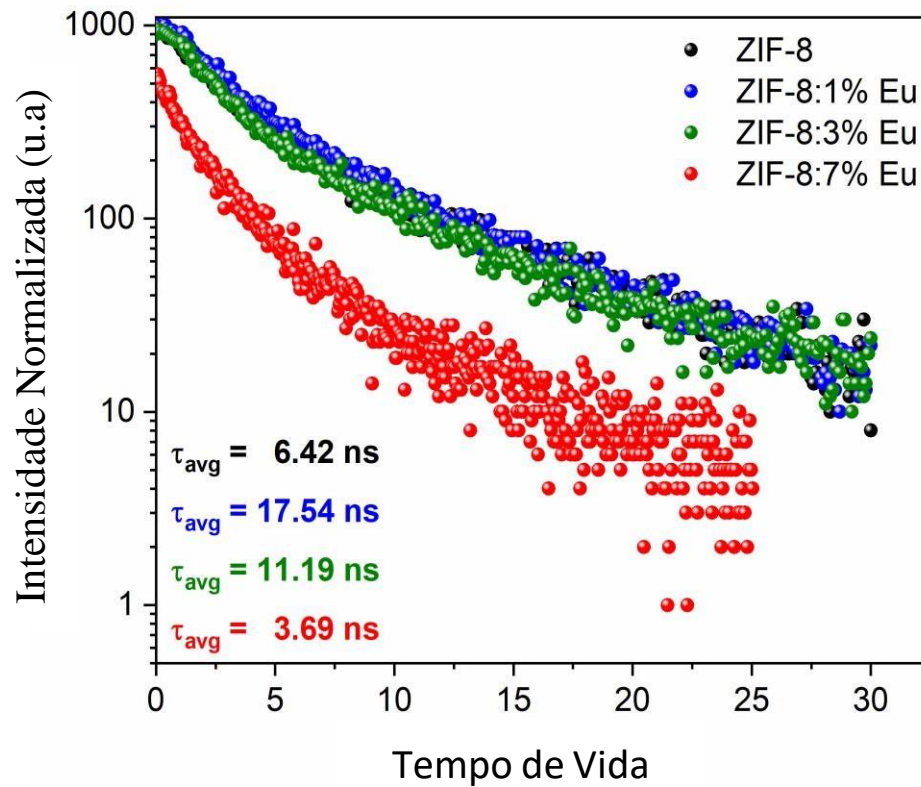
Figura 20 - Espectro de emissão dos compostos ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7).



Fonte: Autor, 2021

Os valores para os decaimentos exponenciais de fotoluminescência ( $\lambda_{exc} = 399$  nm e  $\lambda_{em} = 440$  nm) foram realizados para a ZIF-8 e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7) (Figura 21). É notável que as curvas apresentaram um comportamento bi-exponencial para todos os compostos, o que sugere que o európio está em dois ambientes químicos, revelando, assim, dois tempos de vida em nanosegundos (Tabela 5). Tais resultados demonstram que o aumento da dopagem de európio conduz a uma diminuição do tempo de vida médio ( $\tau_{avg} = \frac{\sum_{i=1}^2 A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^2 A_i \tau_i}$ ). Isso sugere que a incorporação do íon  $\text{Eu}^{+3}$  como um emissor, principalmente para o caso da ZIF-8 3%Eu e ZIF-8 7%, faz com que parte da emissão do ligante imidazolato coordenado possa ser convertida no processo de transferência de energia para o metal, o que acaba resulta em uma redução no processo de emissão radiativa do ligante e uma elevação na intensidades das linhas *f-f* para os íons európio.

Figura 21 - Medidas de decaimento fotoluminescência para ZIF-8 e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7).



Fonte: Autor, 2021.

Tabela 4: Tempos de vida experimentais ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$  e  $\tau_{avg}$ ), fatores pré-exponenciais ( $A_1$  e  $A_2$ ) e coeficiente de determinação da regressão linear ( $r^2$ ) para ZIF-8 e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7).

Amostras	$\tau_1$ (ms)	$A_1$	$\tau_2$ (ms)	$A_2$	$\tau_{avg}$ (ms)	$r^2$
ZIF-8	2.68	688.84	8.82	326.80	6.42	0.996
ZIF-8 1%Eu	3.50	840.92	26.64	171.54	17.54	0.995
ZIF-8 3%Eu	2.87	737.79	17.30	166.71	11.19	0.994

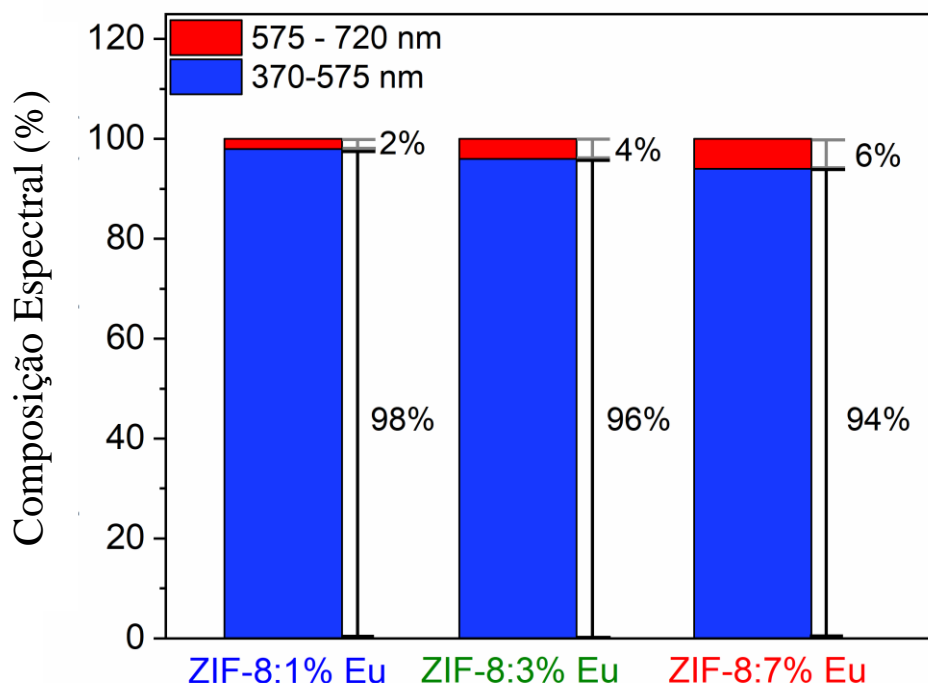


ZIF-8 7%Eu	1.39	510.89	5.45	169.91	3.69	0.994
------------	------	--------	------	--------	------	-------

Fonte: Autor, 2021.

A partir dos espectros de emissão dos materiais e ZIF-8:x%Eu (x= 1, 3 e 7), diagramas de composição espectral foram obtidos em função da emissão proveniente do ligante imidazolato (azul; 370-575 nm) e as linhas de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  (vermelho; 575-720 nm), como mostrado na Figura 22. Uma análise detalhada dos diagramas de composição espectral revela que os materiais contendo maior teor de íons európio exibem acréscimo de cor da emissão gerada, com predominância na região vermelha, o que resulta na produção de um material avançado promissor com características de dupla emissão luminescente.

**Figura 22 - Composição espectral de emissão para ZIF-8 1%Eu, ZIF-8 3%Eu e ZIF-8 7%.**



Fonte: Autor, 2021.

## 6 CONCLUSÃO

Com base na abordagem deste trabalho, foi possível realizar a síntese da ZIF-8 contendo íons európio e avaliar os parâmetros estruturais, morfológicos e fotofísicos deste material. Os difratogramas mostraram similaridade dos materiais sintetizados (ZIF-8 e ZIF-8 x%Eu; x= 1%, 3% e 7%) com o simulado de ZIF-8, o que indica que não houveram distorções no campo cristalino ou fases adicionais. Ademais, a dopagem de európio na matriz da ZIF-8 causou uma diminuição da cristalinidade de 71% (ZIF-8) – 67% (ZIF-8 1%Eu) – 54% (ZIF-8 3%Eu) – 32% (ZIF-8 7%Eu), o que está atribuído à acomodação do íon lantanídeo na MOF. A microscopia eletrônica de varredura exibiu mudanças morfológicas de blocos quase-retangulares para a ZIF-8 para pequenas partículas esféricas no caso das amostras contendo európio. A análise termogravimétrica ilustrou que o comportamento térmico dos materiais foi alterado em função da presença dos íons európio, de modo a melhorar a estabilidade térmica. A isoterma de BET apontou uma alteração no volume de poro área específica a partir do acréscimo da dopagem de európio, indo de 1080.7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 0.010 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> no caso da ZIF-8 para 1870.4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 0.359 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (ZIF-8:1%Eu), 985.9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 0.116 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (ZIF-8:3%Eu), e 735.1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 0.056 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (ZIF-8:7%Eu). A fotoluminescência demonstrou que o material formado possui a característica de dupla emissão para ZIF-8 e Eu<sup>3+</sup>, entretanto o aumento do teor de Eu<sup>3+</sup> causou a diminuição do tempo de vida, o que está relacionado ao mecanismo de transferência do ligante para o íon lantanídeo. Diante do exposto, o trabalho traz um avanço em sistemas de dupla emissão baseados em MOFs e íons lantanídeos através de uma abordagem sintética rápida e simples com potencial aplicação em sensores biológicos, químicos e de temperatura.

## 7 PERSPECTIVAS

- Sintetizar os compostos (ZIF-8 e ZIF-8 x%Eu; x= 1%, 3% e 7%) em escala nanométrica.
- Aplicar os materiais como sensores químicos, biológicos e de temperatura.
- Realizar a síntese utilizando como solvente água, com o intuito de abordar uma metodologia de síntese mais verde.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-KUTUBI, H., GASCON, J., SUDHÖLTER, E. J. R., RASSAEI, L. Electrosynthesis of Metal-Organic Frameworks: Challenges and Opportunities. *ChemElectroChem*, v. 2, n. 4, p. 462–474, 2015.

AL-SHERI, B. M et al. Effect of europium loading on the photoluminescence property of europium incorporated 3D-Mesoporous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 515, p. 68–74, 2019.

AMARANTE, S. F.; RAMOS, A. L. D.; FREIRE, M. A.; MENDES, D. T. S. L. Síntese e caracterização de redes metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67. *Scientia Plena*, v. 12, n. 5, 2016.

AWADALLAH-F, A., HILLMAN, F., AL-MUHTASEB, S. A., & JEONG, H.-K. Influence of doped metal center on morphology and pore structure of ZIF-8. *MRS Communications*, p. 1–4, 2018.

BAI, H.-Y., MA, J-F., YANG, J., Zhang, L-P., Ma, J-C., Liu., Y-Y. Eight Two-Dimensional and Three-Dimensional Metal-Organic Frameworks Based on a Flexible Tetrakis(imidazole) Ligand: Synthesis, Topological Structures, and Photoluminescent Properties. *Crystal Growth & Design*, 10(4), 2010.

BARROS, B. S., de LIMA NETO, O. J., de OLIVEIRA FRÓS, A. C., KULESZA, J. Metal-Organic Framework Nanocrystals. *ChemistrySelect*, v. 3, n. 26, p. 7459–7471, 2018.

BATTEN, Stuart R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

BIEMMI, E., CHRISTIAN, S., STOCK, N., & BEIN, T. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, n. 1-2, p. 111–117, 2009.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 295, p. 1–45, 2015.

BRANT, J. A., LIU, Y., SAVA, D. F., BEAUCHAMP, D., EDDAOUDI, M. Single-metal-ion-based molecular building blocks (MBBs) approach to the design and synthesis of metal–organic assemblies. *Journal of Molecular Structure*, v. 796, n. 1-3, p. 160–164, 2006.

CARNÉ, A., CARBONELL, C., IMAZ, I., & MASPOCH, D. Nanoscale metal–organic materials. *Chem. Soc. Rev.*, v. 40, n. 1, p. 291–305, 2011.

CARRILLO, C., MARTÍNEZ, R., NAVARRO, M., PELAZ, B., POLO, E., ARENAS, A., DEL PINO, P. Aqueous Stable Gold Nanostar/ZIF-8 Nanocomposites for Light Triggered Release of Active Cargo Inside Living Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, p. 1 – 6, 2019.

CHANDRA, R., MUKHOPADHYAY, S., & NATH, M. TiO<sub>2</sub>@ZIF-8: A novel approach of modifying micro-environment for enhanced photo-catalytic dye degradation and high usability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Letters*, v. 164, p. 571–574, 2016.

CHANG, J., WACLAWIK, E. R. Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media. *RSC Adv.*, v. 4, n. 45, p. 23505–23527, 2014.

CHENG, L., YAN, P., YANG, X., ZOU, H., YANG, H., LIANG, H. High conductivity, percolation behavior and dielectric relaxation of hybrid ZIF-8/CNT composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 825, n. 154132, p. 1 – 8, 2020.

CRAVILLON, J., MÜNZER, S., LOHMEIER, S.-J., FELDHOFF, A., HUBER, K., & WIEBCKE, M. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 8, p. 1410–1412, 2009.

CRAVILLON, J., NAYUK, R., SPRINGER, S., FELDHOFF, A., HUBER, K., & WIEBCKE, M. Controlling Zeolitic Imidazolate Framework Nano- and Microcrystal Formation: Insight into Crystal Growth by Time-Resolved In Situ Static Light Scattering. *Chemistry of Materials*, v. 23, n. 8, p. 2130–2141, 2011.

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

DANG, S., ZHANG, J.-H., SUN, Z.-M. Tunable emission based on lanthanide(III) metal-organic frameworks: an alternative approach to white light. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 18, p. 8868 – 8873, 2012.

DE ASSIS, S. G. F., SANTOS, G. C., SANTOS, A. B. S., FALCÃO, E. H. L., DA SILVA VIANA, R., & Junior, S. A. Design of new europium-doped luminescent MOFs for UV radiation dosimetric sensing. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 276, 2019.

DE SOUSA, F. J., DE LIMA, G. P. A., ÁVILA, L. R., CIUFFI, K. J., CALEF, P. S., NASSAR, E. José. Incorporation of europium III complex into nanoparticles and films obtained by the sol-gel methodology, *Materials Research*, v. 13, n. 1, p. 71 – 75, 2010.

EDDAOUDI, M., MOLIER, D. B., LI, H., CHEN, B., REINEKE, T. M., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, v. 34, n. 4, p. 319–330, 2001.

FAUSTINI, M., NICOLE, L., RUIZ-HITZY, E., & SANCHEZ, C. History of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Advanced Functional Materials*, v. 28, n. 27, p. 1-30, 2018.

FENG, X., WU, T., & CARREON, M. A. Synthesis of ZIF-67 and ZIF-8 crystals using DMSO (Dimethyl Sulfoxide) as solvent and kinetic transformation studies. *Journal of Crystal Growth*, v. 455, p. 152–156, 2016.

FLORES, M., CALDIÑO, U., CÓRDOBA, G., & ARROYO, R. Luminescence enhancement of Eu<sup>3+</sup>-doped poly(acrylic acid) using 1,10-phenanthroline as antenna ligand. *Optical Materials*, v. 27, n. 3, p. 635–639, 2004.

GANGU, K. K., MADDILA, S., MUKKAMALA, S. B., JONNALAGADDA, S. B. (2016). A review on contemporary Metal–Organic Framework materials. *Inorganica Chimica Acta*, v. 446, p. 61–74, 2016.

GAO, J., LI, Q., WANG, C., TAN, H. Copper (II)-mediated fluorescence of lanthanide coordination polymers doped with carbon dots for ratiometric detection of hydrogen sulfide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 253, p. 27–33, 2017.

GAO, J., WANG, C., TAN, H. Dual-emissive polystyrene@zeolitic imidazolate framework-8 composite for ratiometric detection of singlet oxygen. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 5, n. 46, p. 9175–9182, 2017.

GENTRY, S. T., KENDRA, S. F., BEZPALKO, M. W. Ostwald Ripening in Metallic Nanoparticles: Stochastic Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 26, p. 12736–12741, 2011.

GUO, Y.-F., FANG, W.-J., FU, J.-R., WU, Y., ZHENG, J., GAO, G.-Q., WANG, C.-C. Facile synthesis of Ag@ZIF-8 core-shell heterostructure nanowires for improved antibacterial activities. *Applied Surface Science*, v. 435, p. 149–155, 2018.

HAO, Y.-B., SHAO, Z.-S., CHENG, C., XIE, X., ZHANG, J., SONG, W.-J., WANG, H. Regulating Fluorescent Aptamer-sensing Behavior of Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-8) Platform via Lanthanide Ions Doping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, p. 31755–31762, 2019.

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

HUANG, H., ZHANG, W., LIU, D., LIU, B., CHEN, G., & ZHONG, C. Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8: A combined experimental and molecular simulation study. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 23, p. 6297–6305, 2001.

IUPAC. *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005 (the “Red Book”)*. Prepared for publication by N. Connelly, T. Damhus, R. M. Harshorn, RSC Publishing, Cambridge, UK (2005).

JAMES, J. B., & LIN, Y. S. Kinetics of ZIF-8 Thermal Decomposition in Inert, Oxidizing, and Reducing Environments. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 26, p. 14015–14026, 2016.

JEEVANANDAM, J., BARHOUM, A., CHAN, Y. S., DUFRESNE, A., & DANQUAH, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 9, p. 1050–1074, 2018.

JIANG, P., HU, Y., LI, G. Biocompatible Au@Ag nanorod@ZIF-8 core-shell nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering imaging and drug delivery. *Talanta*, v. 200, p. 212 – 217, 2019.

KAJIWARA, T., HIGUCHI, M., WATANABE, D., HIGASHIMURA, H., YAMADA, T., KITAGAWA, H. A Systematic Study on the Stability of Porous Coordination Polymers against Ammonia. *Chemistry. A European Journal*, v. 20, n. 47, p. 15611–15617, 2014.

KARAGIARIDI, O., LALONDE, M. B., BURY, W., SARJEANT, A. A., FARHA O, K., HUPP, J. T. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 18790, 2012.



KHALEQUE, A., ALAM, M. M., HOQUE, M., MONDAL, S., HAIDER, J. B., XU, B. MONI, M. A. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. *Environmental Advances*, 2, 100019, 2020.

KINOSHITA, Y., MATSUBARA, I., Higuchi, T., SAITO, Y. The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper(I) Nitrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 32, n. 11, p.1221–1226, 1959.

LAHOUD, M. G. **Síntese e investigação da potencialidade de aplicação como material molecular de espécies discretas e Metal Organic Frameworks (MOFs) baseados em íons terras raras.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, 2016.

LAI, L. S., YEONG, Y. F., LAU, K. K., SHARIFF, A. Effect of Synthesis Parameters on the Formation of ZIF-8 Under Microwave-assisted Solvothermal. *Procedia Engineering*, v. 148, p. 35–42, 2016.

LEE, Y.-R., JANG, M.-S., CHO, H.-Y., KWON, H.-J., KIM, S., & AHN, W.-S. ZIF-8: A comparison of synthesis methods. *Chemical Engineering Journal*, v. 271, p. 276–280, 2015.

LI, C., HAI, J., LI, S., WANG, B., YANG, Z. Luminescent magnetic nanoparticles encapsulated in MOFs for highly selective and sensitive detection of ClO<sup>-</sup>/SCN<sup>-</sup> and anti-counterfeiting. *Nanoscale*, p. 10, n. 18, p. 8667–8676, 2018.

LI, G., LV, N., ZHANG, J., & Ni, J. MnO<sub>2</sub>. In situ formed into the pores of C-dots/ZIF-8 hybrid nanocomposites as an effective quencher for fluorescence sensing ascorbic acid. *RSC Advances*, 7(27), 16423–16427, 2017.

LI, H., FU, F., YANG, W., DING, L., DONG, J., YANG, Y., PAN, Q. A simple fluorescent probe for fast and sensitive detection of inorganic phosphate based on uranine@ZIF-8 composite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 127110, p. 1 – 6, 2019.

LI, X., QI, M., LI, C., DONG, B., WANG, J., WEIR, M. D., XU, H. Novel nanoparticles of cerium-doped zeolitic imidazolate frameworks with dual benefits of antibacterial and anti-inflammatory functions against periodontitis. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 7, p. 6955 – 6971, 2019.

LI, Y., LI, L., & YU, J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. *Chem*, v. 3, n. 6, p. 928–949, 2017.

LIDSTROM, P., TIERNEY, J., WATHEY, B., WESTMAN, J. Microwave Assisted Organic Synthesis – A Review. *Tetrahedron*, v. 57, n. 589, p. 9225 – 9283, 2001.

LIN, Y., WANG, C., PAN, Y., XIANG, L., & LIU, Y. Preparation of Y<sup>3+</sup>- and La<sup>3+</sup>-doped ZIF-8 Crystals and the Fluorescence Sensing of Amines. *Chemistry Letters*, v. 44, n. 7, p. 887–889, 2015.

LINDER-PATTON, O. M., DE PRINSE, T. J., FURUKAWA, S., BELL, S. G., SUMIDA, K., DOONAN, C. J., SUMBY, C. J. Influence of nanoscale structuralisation on the catalytic performance of ZIF-8: a cautionary surface catalysis study. *CrystEngComm*, v. 20, n. 34, p. 4926–4934, 2018.

LIU, C., & YAN, B. Highly effective chemosensor of a luminescent silica@lanthanide complex@MOF heterostructured composite for metal ion sensing. *RSC Advances*, v. 5, n. 123, p. 101982–101988, 2015.

LIU, L., YANG, W., GU, D., ZHAO, X., PAN, Q. In situ Preparation of Chitosan/ZIF-8 Composite Beads for Highly Efficient Removal of U(VI). *Frontiers in Chemistry*, v. 7, p. 1 – 10, 2019.

LIU, Y., WANG, Q., DENG, J., ZHANG, W. A liquid metal composite by ZIF-8 encapsulation. *Chemical Communications*, p. 1 – 4, 2020.

LU, S., HUMMEL, M., CHEN, K., ZHOU, Y., KANG, S., GU, Z. Synthesis of Au@ZIF-8 nanocomposites for enhanced electrochemical detection of dopamine. *Electrochemistry Communications*, v. 106715, 2020.

MARTINEZ JOARISTI, A., JUAN-ALCAÑIZ, J., SERRA-CRESPO, P., KAPTEIJN, F., GASCON, J. Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Al<sup>3+</sup> Metal Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design*, v. 12, n. 7, p. 3489–3498, 2012.

MGBEMERE, H. E., EKPE, I. C., LAWAL, G. I. Zeolite Synthesis, Characterization and Application Areas: A Review. *International Research Journal of Environmental Sciences*, v. 6, n. 10, p. 45 – 59, 2017.

MISRAN, H., MAHADI, S. Z., OTHMAN, Z., LOCKMAN, N., AMIN., MATSUMOTO, A. Room Temperature Synthesis and Characterizations of ZIF-8 Formation at Water-Fatty Alcohols Interface, *Journal of Physics: Conference Series*, n. 1082, p. 1 – 7, 2018.

MOHAMMAD-KHAH, A., ANSARI, R. Activated Charcoal: Preparation, characterization and applications: A review article. *International Journal of ChemTech*, v. 1, n. 4, p. 859 – 864, 2009.

NABIKA, H., ITATANI, M., & LAGZI, I. Pattern Formation in Precipitation Reactions: the Liesegang Phenomenon. *Langmuir*, v. 36, p. 481 – 497, 2019.

NARAYAN, R., NAYAK, U., RAICHUR, A., & GARG, S. Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances. *Pharmaceutics*, v. 10, n. 3, p. 1 – 49, 2018.

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; AGUIAR, E. F. S. Troca iônica no estado sólido de európio<sup>3+</sup> em zeólita y: influência do tempo de reação. *Química Nova*, n. 21, p. 121-124, 1998.

NIEUWPOORT, W. C., & BLASSE, G. Linear crystal-field terms and the  $5D_0 - 7F_0$  transition of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion. *Solid State Communications*, v. 4, n. (5), p. 227–229, 1966.

NUNE, S. K., THALLAPALLY, P. K., DOHNALKOVA, A., WANG, C., LIU, J., EXARHOS, G. J. Synthesis and properties of nano zeolitic imidazolate frameworks. *Chemical Communications*, v. 46, n. 27, p. 4878, 2010.

OLANIYAN, B., & SAHA, B. Comparison of Catalytic Activity of ZIF-8 and Zr/ZIF-8 for Greener Synthesis of Chloromethyl Ethylene Carbonate by  $\text{CO}_2$  Utilization.

PAN, Y., LIU, Y., ZENG, G., ZHAO, L., & LAI, Z. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chemical Communications*, v. 47, n. 7, p. 2071 – 2079, 2011.

PARK, K. S., NI, Z., COTE, A. P., CHOI, J. Y., HUANG, R., URIBE-ROMO, F. J. YAGHI, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 103, n. 27, p. 10186–10191, 2006.

PÉREZ-PELLITERO, J., AMROUCHE, H., SIPERSTEIN, F. R., PIRNGRUBER, G., NIETO-DRAGHI, C., CHAPLAIS, G. BATS, N. Adsorption of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{N}_2$  on Zeolitic Imidazolate Frameworks: Experiments and Simulations. *Chemistry - A European Journal*, v. 16, n. 5, p. 1560–1571, 2010.

PHAM, T. T., LE, L. N., NGUYEN, H. N., LUONG, T. T. K., PHAM, T. N., NGUYEN, H. L., NGUYEN, T. K. Encapsulating gold nanoparticles in zeolitic imidazolate framework crystal for novel optical response. *Polyhedron*, v. 148, p. 171–177, 2018.

RAMBABU, U., & Han, S.-D. Luminescence optimization with superior asymmetric ratio (red/orange) and color purity of  $\text{MBO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}$  and  $\text{Al}$ ) nano down-conversion phosphors. *RSC Adv.*, v. 3, n. 5, p. 1368–1379, 2013.

RUNGTAWEEVORANIT, B., DIERCKS, C. S., KALMUTZKI, M. J., YAGHI, O. M. Spiers Memorial Lecture: Progress and prospects of reticular chemistry. *Faraday Discussions*, v. 201, p. 9–45, 2017.

SAFAEI, M., FOROUGH, M. M., EBRAHIMPOOR, N., JAHANI, S., OMIDI, A., KHATAMI, M. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and Applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 118, p. 401 – 425, 2019.

SCHEJN, A. M. et al. **Síntese e Atividades Catalíticas dos Cristais de ZIF-8 e ZIF-8 dopada: Avaliação da Estabilidade e Citotoxicidade**. Dissertação (Dissertação em Engenharia) – Université de Lorraine. França. P. 33, 2018.

SCHEJN, A., BALAN, L., FALK, V., ARANDA, L., MEDJAHDI, G., & SCHNEIDER, R. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. *CrystEngComm*, v. 16, n. 21, p. 4493–4500, 2014.

SHARSHEEVA, A., IGLIN, V., NESTEROV, P., KUCHUR, O., GARIFULLINA, E., HEY-HAWKINS, E. MOROZOV, M. I. Light-controllable systems based on TiO<sub>2</sub>-ZIF-8 composites for targeted drug release: communicating with tumour cells. *Journal of Materials Chemistry B*. 2019.

SHEKHAH, O., LIU, J., FISCHER, R. A., & WÖLL, C. MOF thin films: existing and future applications. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 2, p. 1081 – 1116, 2011.

SHENG, L., YANG, F., WANG, C., YU, J., ZHANG, L., PAN, Y. Comparison of the hydrothermal stability of ZIF-8 nanocrystals and polycrystalline membranes derived from zinc salt variations. *Materials Letters*, v. 197, p. 184–187, 2017.

SHI, Z., YU, Y., FU, C., WANG, L., LI, X. Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 for CO<sub>2</sub> capture. *RSC Advances*, v. 7, n. 46, p. 29227–29232, 2017.

SILVA, I. G. N., CUNHA, C. S., MORAIS, A. F., BRITO, H. F., & MUSTAFA, D. Eu<sup>3+</sup> or Sm<sup>3+</sup>-Doped terbium-trimesic acid MOFs: Highly efficient energy transfer anhydrous luminophors. *Optical Materials*, v. 84, p. 123–129, 2018.

SINDORO, M., YANAI, N., JEE, A.-Y., & GRANICK, S. Colloidal-Sized Metal–Organic Frameworks: Synthesis and Applications. *Accounts of Chemical Research*, v. 47, n. 2, p. 459–469, 2013.

STEPHENSON, C. J., HUPP, J. T., FARHA, O. K. Pt@ZIF-8 composite for the regioselective hydrogenation of terminal unsaturations in 1,3-dienes and alkynes. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 2, n. 5, p. 448–452, 2015.

STOCK, N., BISWAS, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2011.

STUDART, A.R.; GONZENBACH U.T.; TERVOORT E.; GAUCKLER L.J. Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

SUN, Y., ZHOU, H.-C. (2015). Recent progress in the synthesis of metal–organic frameworks. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 16, n. 5, p. 1 – 11, 2015.

SUTRISNA, P. D., SAVITRI, E., HIMMA, N. F., PRASETYA, N., WENTEN, I. G. Current Perspectives and Mini Review on Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Membranes on Organic Substrates. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 703, n. 012045, p. 1 – 6, 2019.

TAHERI, M., ENGE, T. G., & TSUZUKI, T. Water stability of cobalt doped ZIF-8: a quantitative study using optical analyses. *Materials Today Chemistry*, v. 16, n. 100231, p. 1 – 11, 2020.

TANAKA, S., TANAKA, Y. A Simple Step toward Enhancing Hydrothermal Stability of ZIF-8. *ACS Omega*. 2019

TANG, Y., DUBBELDAM, D., GUO, X., ROTHENBERG, G., TANASE, S. Efficient separation of ethanol-methanol and ethanol-water mixtures using ZIF-8 supported on a

hierarchical porous mixed-oxide substrate. *Acs Applied Materials & Interfaces*, v. 11, p. 21126 – 21136, 2019.

THANH, M. T., THIEN, T. V., DU, P. D., HUNG, N. P., KHIEU, D. Q. Iron doped zeolitic imidazolate framework (Fe-ZIF-8): synthesis and photocatalytic degradation of RDB dye in Fe-ZIF-8. *Journal of Porous Materials*, v. 25, n. 3, p. 857–869, 2017.

THANH, N. T. K., MACLEAN, N., MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014.

THI THANH, M., VINH THIEN, T., THI THANH CHAU, V., DINH DU, P., PHI HUNG, N., & QUANG KHIEU, D. Synthesis of Iron Doped Zeolite Imidazolate Framework-8 and Its Remazol Deep Black RGB Dye Adsorption Ability. *Journal of Chemistry*, p. 1–18, 2017.

TROYANO, J., CARNÉ-SÁNCHEZ, A., AVCI, C., IMAZ, I., MASPOCH, D. Colloidal metal–organic framework particles: the pioneering case of ZIF-8. *Chemical Society Reviews*, v. 48, n. 23, p. 5529 – 5618, 2019.

VENNA, S. R., CARREON, M. A. Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 1, p. 76–78, 2010.

WANG, S., ZHANG, S., DU, X., SHEN, Y., & MA, Z. Effect of Lanthanum Doping on the Microstructure, Thermal Stability, and CO<sub>2</sub> Adsorption Property of ZIF-8. *Advances in Materials Science and Engineering*, p. 1–7, 2019.

WANG, Q., & ASTRUC, D. State of the Art and Prospects in Metal–Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis. *Chemical Reviews*, 2019.

WORRALL, S. D., MANN, H., ROGERS, A., BISSETT, M. A., ATTFIELD, M. P., DRYFE, R. A. W. Electrochemical deposition of zeolitic imidazolate framework electrode coatings for supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 197, p. 228–240, 2016.

XIA, Y., SHANG, S., ZENG, X., ZHOU, J., LI, Y. A Novel Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/ZIF-8 Composite for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Nanomaterials*, v. 9, n. 545, p. 1 – 8, 2019.

XIA, Y., XIONG, Y., LIM, B., SKRABALAK, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 1, p. 60–103, 2008.

XU, B., MEI, Y., XIAO, Z., KANG, Z., WANG, R., & SUN, D. Monitoring thermally induced structural deformation and framework decomposition of ZIF-8 through in situ temperature dependent measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 40, p. 27178–27183, 2017.

YAGHI, O. M., LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 41, p. 10401–10402, 1995.

YAGHI, O. M., O'KEEFFE, M., OCKWIG, N. W., CHAE, H. K., EDDAOUDI, M., KIM, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, v. 423, n. 6941, p. 705–714, 2003.

YANG, Q., XU, Q., YU, S.-H., JIANG, H.-L.). Pd Nanocubes@ZIF-8: Integration of Plasmon-Driven Photothermal Conversion with a Metal-Organic Framework for Efficient and Selective Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 55, n. 11, p. 3685–3689, 2016.

YANG, Y., CHEN, L., JIANG, F., YU, M., WAN, X., ZHANG, B., HONG, M. A family of doped lanthanide metal–organic frameworks for wide-range temperature



sensing and tunable white light emission. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 5, n. 8, p. 1981–1989, 2017.

YANG, Y., GE, L., RUDOLPH, V., & ZHU, Z. In situ synthesis of zeolitic imidazolate frameworks/carbon nanotube composites with enhanced CO<sub>2</sub> adsorption. *Dalton Transactions*, v. 43, n. 19, p. 7028 – 7036, 2014.

YIN, H., KIM, H., CHOI, J., & YIP, A. C. K. Thermal stability of ZIF-8 under oxidative and inert environments: A practical perspective on using ZIF-8 as a catalyst support. *Chemical Engineering Journal*, v. 278, p. 293–300, 2015.

YING, W., MAO, Y., WANG, X., GUO, Y., HE, H., YE, Z., PENG, X. Solid Confinement of Quantum Dots in ZIF-8 for Efficient and Stable Color-Conversion White LEDs. *ChemSusChem*, v. 10, n. 7, p. 1346–1350, 2017.

ZHANG, Y., JIA, Y., LI, M., HOU, L. Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 1 – 7, 2018.

ZHAO, D., TIMMONS, D. J., YUAN, D., ZHOU, H.-C. Tuning the Topology and Functionality of Metal–Organic Frameworks by Ligand Design. *Accounts of Chemical Research*, v. 44, n. 2, p. 123–133, 2011.

ZHOU, K., MOUSAVI, B., LUO, Z., PHATANASRI, S., CHAEMCHUEN, S., & VERPOORT, F. Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(3), 952–957, 2017.

ZOU, D., LIU, D., ZHANG, J. From Zeolitic Imidazolate Framework-8 to Metal-Organic Frameworks (MOFs): Representative Substance for the General Study of Pioneering MOF Applications. *Energy & Environmental Materials*. v. 0, p. 1 – 12, 2018.

WANG, Q., & ASTRUC, D. State of the Art and Prospects in Metal–Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis. *Chemical Reviews*, 2019.



Contents lists available at ScienceDirect

## Optical Materials

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/optmat>

## Study of the morphological, structural and photophysical properties of dual emission europium-doped ZIF-8 particles

Thiago Rodrigo da Rocha<sup>a</sup>, Thatiane Veríssimo dos Santos<sup>a</sup>, Rodrigo da Silva Viana<sup>b,\*</sup>,  
Simoni Margareti Plentz Meneghetti<sup>a</sup>, Cintya D' Angeles do Espírito Santo Barbosa<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Institute of Chemistry and Biotechnology, Federal University of Alagoas, Campus A.C. Simões, Tabuleiro dos Martins, Maceió, Alagoas, 57072-970, Brazil

<sup>b</sup> Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife, Pernambuco, 50670-901, Brazil

## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Metal-organic framework  
Dual emission  
Europium doping

## ABSTRACT

The development of functional materials with synergistic properties, including fluorescent probes based on a metal-organic framework (MOFs) and lanthanide ions with dual emission, has attracted interest from the scientific community. In this regard, a series of ZIF-8 materials containing europium ions (ZIF-8:*x*% Eu where, *x* = 1, 3 or 7%) was prepared by a simple and fast method at room temperature (25 °C) and the structural, morphological and photophysical properties were evaluated. The results showed that the insertion of europium ions decreases the degree of crystallinity from 71% for ZIF-8 to 67%, 54% and 32% for ZIF-8:1% Eu, ZIF-8:3% Eu and ZIF-8:7% Eu, respectively. Nevertheless, the crystalline structure of ZIF-8 is maintained and only a small displacement in the planes was observed, which can be attributed to the substitution of europium ions in the zinc sites of the MOF structure. In general, the presence of europium ions improved the thermal stability and decreased the surface area compared to undoped ZIF-8. The emission spectra for the Eu-doped ZIF-8 reveal a signal in the blue region related to ZIF-8 emission and line profiles of the Eu<sup>3+</sup> ion in the coordination polymer, which are in accordance with the formation of a heterostructured material with dual emission. In addition, the europium *f-f* transitions increased in intensity with the amount Eu<sup>3+</sup>, indicating an increment in the efficiency of this energy transfer. This study provides an example of progress in developing dual-emission MOFs based on the synergy properties of ZIF-8 and europium ions, leading to a material which can act as an efficient and stable dual-emission sensor.

## 1. Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) are versatile materials that play an important role in several fields, including catalysis, optoelectronics, environment, energy and biomedicine [1–3]. MOFs are a subclass of coordination polymers that can be characterized for their high porosity and surface area. They have a wide structural diversity resulting from the extensive combination of metals (or metal clusters) and different types of organic ligands [2,4,5].

A type of MOFs known the zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) enables the incorporation of various species, including metal ions, allowing the characteristics of each individual component to be combined to give new and superior properties. Thus, the areas of application can be extended [6–8]. The synthesis of MOFs containing ZIF-8 and lanthanide ions has proven to be a useful strategy. In this way, the

known properties of ZIF-8, such as biocompatibility, high surface area and thermal stability, are combined with the characteristic blue emission of lanthanide [9,10]. In particular, the europium trivalent ion (Eu<sup>3+</sup>) shows visible light emission in a wide range of the spectral window (550–720 nm), <sup>3</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>*J*</sub> transitions (*J* = 0, 1, 2, 3, and 4), where the red emission (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, around 614 nm) is predominant [11, 12].

Previous studies have shown that the combination of ZIF-8 with europium compounds (ZIF-8/europium) provides materials with a wide range of potential applications, such as the development of luminescent sensors. In this regard, a dual-emission biocompatible material was obtained using ZIF-8 as a support material for the encapsulation of fluorescent compounds, such as 9-anthracenecarboxylic acid (AnC) and polystyrene spheres doped with the Eu(TTA)<sub>3</sub>phen complex (EuPS). The heterostructured material EuPS@AnC/ZIF-8 has been applied for the

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

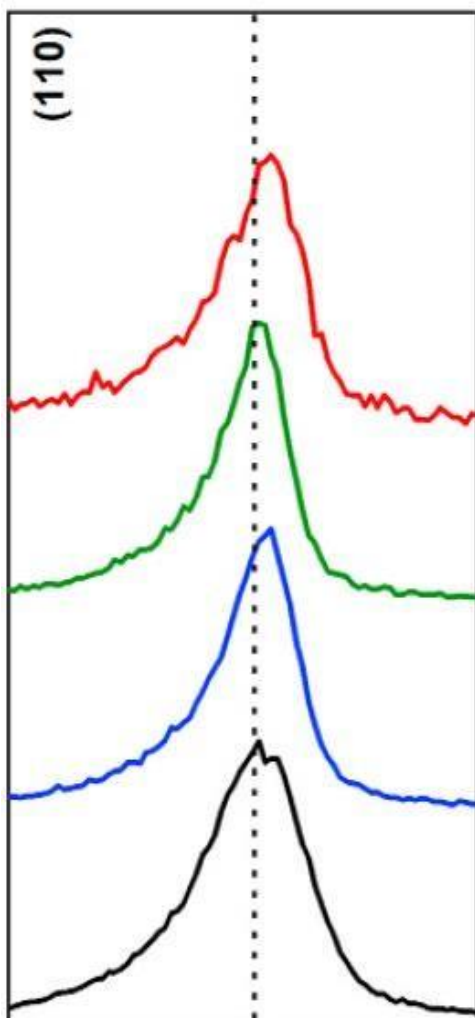
E-mail addresses: [rodrigossilva.viana@yahoo.com.br](mailto:rodrigossilva.viana@yahoo.com.br) (R.S. Viana), [cintya.barbosa@iqb.ufal.br](mailto:cintya.barbosa@iqb.ufal.br) (C.D.A.E.S. Barbosa).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110581>

Received 29 September 2020; Received in revised form 19 October 2020; Accepted 24 October 2020

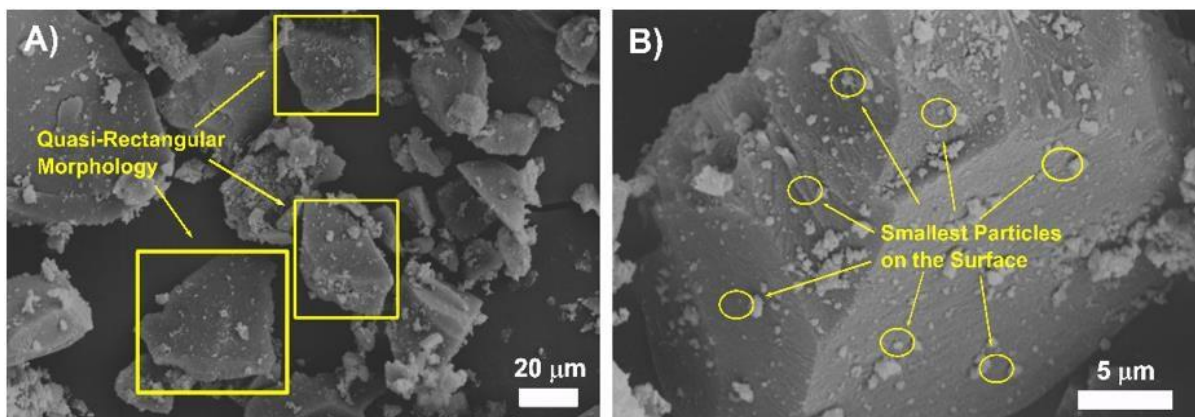
0925-3467/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: Thiago Rodrigo da Rocha, *Optical Materials*, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110581>

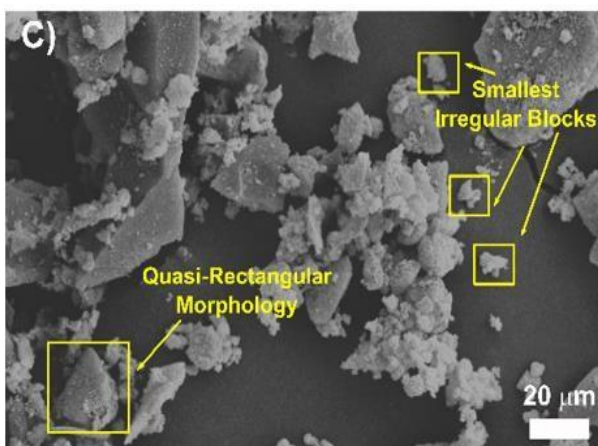
**ANEXO B – Difratoograma do pico (110) ampliado.**

**ANEXO C – Imagens de MEV dos materiais (ZIF-8, ZIF-8 1%Eu, ZIF-8 3%Eu, ZIF-8 7%Eu) ampliados**

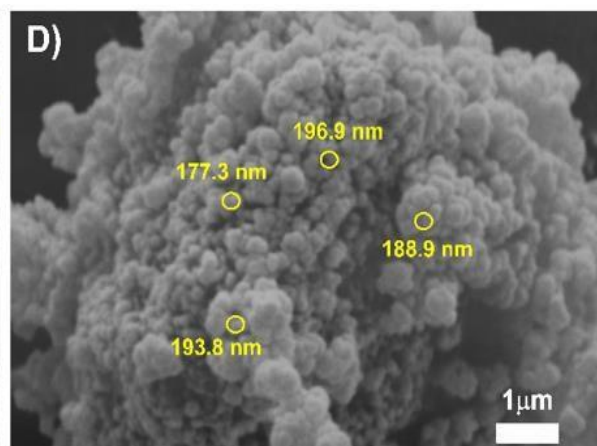
**ZIF-8**



**ZIF-8 1%Eu**



**ZIF-8 3%Eu**



**ZIF-8 7%Eu**

