



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

Programa de Pós-Graduação em Química

Instituto de Química

Júlia Pereira de Oliveira Silva

**Preparação de redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos para emprego  
como marcadores luminescentes de resíduos de tiros em armas de fogo**

Rio de Janeiro  
2022

Júlia Pereira de Oliveira Silva

**Preparação de redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos para emprego como  
marcadores luminescentes de resíduos de tiros em armas de fogo**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Lippy Faria Marques  
Coorientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius Colaço Gonçalves

Rio de Janeiro  
2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

S586 Silva, Júlia Pereira de Oliveira.

Preparação de redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos para emprego como marcadores luminescentes de resíduos de tiros em armas de fogo. – 2022.

94 f.

Orientador(a): Lippy Faria Marques

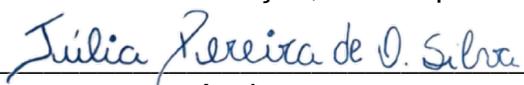
Coorientador(a): Marcos Vinícius Colaço Gonçalves

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Fotoluminescência – Teses. 2. Metais de terras raras – Teses. I. Marques, Lippy Faria Marques. II. Gonçalves, Marcos Vinícius Colaço. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. VI. Título.

CDU 535.37

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

16 / 08 / 2022

Data

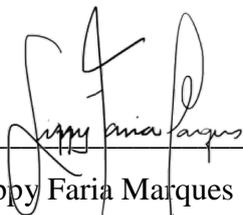
Júlia Pereira de Oliveira Silva

**Preparação de redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos para emprego como marcadores luminescentes de resíduos de tiros em armas de fogo**

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.

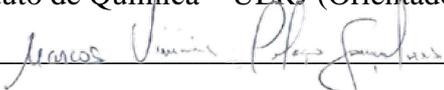
Aprovada em 22 de julho de 2022.

Banca Examinadora:



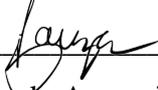
Prof. Dr. Lippy Faria Marques

Instituto de Química – UERJ (Orientador)



Prof. Dr. Marcos Vinícius Colaço Gonçalves

Instituto de Física – UERJ (Coorientador)



Prof. Dr. Leonardo Aparecido de Souza

Instituto de Química - UERJ



Prof.<sup>a</sup> Dra. Charlane Cimini Correa

Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, irmãos e ao meu esposo.

## AGRADECIMENTOS

Os meus agradecimentos, primeiramente, são direcionados à Deus, por ter me concedido a possibilidade de continuar viva e com saúde após os momentos mais críticos da pandemia. Nesse momento, eu gostaria de declarar meus pêsames aos leitores que perderam algum ente querido nesse período pandêmico. Não esperava editar esse texto para agradecer os momentos que passei ao seu lado, Maria das Graças, minha tia querida, que se foi no dia 09/07/22. Fica aqui os meus sinceros sentimentos e a alegria de ter te amado nesse curto período de tempo.

Em segundo lugar, o meu agradecimento é direcionado ao meu orientador Dr. Lippy Faria Marques que, mesmo remotamente, se fez presente e acessível em todo o processo de construção desse trabalho, além de guiar-me nesse percurso. Ao meu coorientador Dr. Marcos Vinícius Colaço Gonçalves o qual foi essencial no estudo de difração de raios X. Obrigada, Marcos, pelas conversas e trocas enquanto refinávamos. Estendo os meus agradecimentos a todo o corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Química da UERJ.

Além desses eu reconheço a importância da minha família, dos meus pais, meus queridos irmãos, minha tia, avós, cunhada, dos meus sogros e do Henrique Guilherme nessa etapa da minha vida, tudo isso é passageiro, menos vocês.

Finalmente, eu dedico as minhas palavras ao meu esposo, Ricardo M., que me esperou para que fizéssemos juntos esse processo. Obrigada pela amizade, companheirismo, pelas trocas sobre química e acerca da vida. Sou grata por você existir e por tudo o que estamos construindo juntos.

Não menos importantes, reconheço a importância do Emmanuel e Guilherme (amigos que o grupo de pesquisa me deu), da Joice (pelas conversas, desabafos e trocas de favores) e do Luiz (por ser receptivo e por me auxiliar nas necessidades).

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro, pelas parcerias que realizaram as técnicas de caracterização, ao CNPq e à FAPERJ pelos apoios financeiros para a execução da pesquisa e pela disponibilidade da bolsa.

Se não houver frutos, valeu a beleza das flores; se não houver flores, valeu a sombra das  
folhas; se não houver folhas, valeu a intenção da semente.

*Henfil, cartunista.*

## RESUMO

SILVA, Júlia Pereira de Oliveira. *Preparação de redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos para emprego como marcadores luminescentes de resíduos de tiros em armas de fogo*. 2022. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Os polímeros de coordenação que apresentam potenciais espaços vazios, como poros ou canais, são denominados de redes metalo-orgânicas (do inglês, *metal-organic frameworks* – MOFs). Ao produzir essas MOFs com íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) geram-se as chamadas “redes metalo-orgânicas de lantanídeos” (LnMOFs). Essas LnMOFs podem ser formadas por uma mistura de diferentes íons lantanídeos, dando origem as redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos (m-LnMOFs). Esses compostos são aplicados em diferentes áreas e subáreas da química graças às suas excelentes propriedades térmicas, elevadas áreas superficiais e sobretudo, suas intensas emissões de luz (luminescência), quando excitadas por uma fonte de luz ultravioleta. Esse trabalho tem como objetivo a síntese, caracterização estrutural, estudo fotofísico de novas m-LnMOFs, derivadas do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico ( $\text{H}_4\text{btec}$ ). O composto mais promissor (aquele de maior estabilidade térmica e de mais elevada intensidade de emissão) foi utilizado como marcador em munições de arma de fogo, gerando os chamados “resíduos de tiros em armas de fogo” (do inglês, *GunShot Residues*, GSR). Com isso, nove inéditas m-LnMOFs foram sintetizadas, utilizando-se como centros metálicos diversificadas frações de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  e o ácido  $\text{H}_4\text{btec}$  como ligante. Tais compostos possuem fórmula geral  $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{Hbtec})]_n$ , com  $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$ . Os compostos sintetizados foram estruturalmente caracterizados através de técnicas analíticas e espectroscópicas, tais como análise elementar (% C e %H), espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Raman e a difração de raios X de policristais (DRX). A técnica (DRX) de policristais mostrou que as m-LnMOFs são isoestruturais às  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  e  $[\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n$ , previamente sintetizadas pelo nosso grupo. De acordo com os dados cristalográficos, o volume da célula unitária das m-LnMOFs seguiu uma tendência condizente com as diferentes frações de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  adicionadas nos compostos. Com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ , na estrutura, o volume da célula tende a aumentar, dado que o seu raio iônico é maior. Os resultados de análise térmica (TG/dTG) mostram que todas as m-LnMOFs são muito estáveis termicamente, uma vez que as curvas dTG revelaram a primeira perda de massa entre 446-458 °C. O espectro de emissão da  $[\text{Gd}(\text{Hbtec})]_n$  foi obtido a fim de inspecionar a energia do estado tripleto ( $T_1$ ) do sistema ligante nas m-LnMOFs. Com isso, o ligante  $\text{Hbtec}^{3-}$  se revelou como ótimo sensibilizador tanto para o  $\text{Eu}^{3+}$  quanto  $\text{Tb}^{3+}$ , já que sua energia do estado tripleto é de aproximadamente 25.675  $\text{cm}^{-1}$ . Além da DRX o estudo luminescente corroborou a incorporação das frações de  $\text{Tb}^{3+}$  e de  $\text{Eu}^{3+}$  nas m-LnMOFs ao comparar os espectros de emissão das m-LnMOFs com a mistura física entre às  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  e  $[\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n$ . Como a cor emitida pelas m-LnMOFs estão mais próximas do vermelho, apenas a  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  foi escolhida para atuar como marcador em munições de armas de fogo (calibre 38 e pistola 380), uma vez que apresentou a maior intensidade da transição  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ . A inserção da  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  como marcador resultou em resíduos luminescentes na mão, no alvo, no chão, no cartucho deflagrado e na arma. Dessa forma, a  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  foi considerada como um potencial marcador em munições de armas de fogo, gerando um espectro de emissão único e com cor de emissão característica desta proporção  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  utilizada.

Palavras-chave: Lantanídeo. Luminescência. Marcadores de munição. Redes metalo-orgânicas.

## ABSTRACT

SILVA, Júlia Pereira de Oliveira. *Preparation of mixed lanthanide metal-organic frameworks for use as luminescent markers of gunshot residues in firearms*. 2022. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The coordination polymers which possibly present empty spaces, as porous or channels, are called metal-organic frameworks (MOF). When the MOF is synthesized with lanthanide ions ( $\text{Ln}^{3+}$ ) the polymer is the so-called lanthanide metal-organic framework (LnMOF). These LnMOFs might be formed by a mixture of different lanthanide ions, giving rise to the mixed lanthanide metal-organic frameworks (m-LnMOFs). These compounds are applied in the different areas and subareas of the chemistry due to their excellent thermal properties, high surface area and, especially, their high luminescent emissions, when excited under ultraviolet light sources. This work aims to synthesize, characterize and study photophysical properties of new m-LnMOFs derivatives of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid ( $\text{H}_4\text{bttec}$ ). The more promising compound (the one with higher thermal stability and higher emission intensity) was used as marker for ammunition of firearms, to generate the so-called Gunshot Residues (GSR). Therefore, nine unpublished m-LnMOFs were synthesized, using as metal center a range of fractions of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  and the  $\text{H}_4\text{bttec}$  as ligand. Such compounds have the general formula  $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{Hbttec})]_n$ , with  $x=0,1;0,2;0,3;0,4;0,5;0,6;0,7;0,8;0,9$ . The synthesized compounds were characterized through analytical and spectroscopic techniques, such as elemental analysis (%C and %H), Raman and infrared vibrational spectroscopy and powder X-ray diffraction (XRD). The powder XRD technique showed that the m-LnMOFs are isostructural to  $[\text{Eu}(\text{Hbttec})]_n$  and  $[\text{Tb}(\text{Hbttec})]_n$ , previously synthesized by our group. According to the crystallographic data, the unit cell volume of m-LnMOF followed a trend consistent with the different fractions of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  added to the compounds. With increasing concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  in the structure, the cell volume tends to increase, given that its ionic radius is greater. The results of thermogravimetric analysis (TG/dTG) showed that all m-LnMOFs are very thermally stable since dTG curves revealed the first mass loss between 446-458 °C. The emission spectra of the  $[\text{Gd}(\text{Hbttec})]_n$  was acquired to inspect the triplet state energy of the ligand in the m-LnMOFs. Thus, the ligand  $\text{Hbttec}^{3-}$  has been shown to be an excellent sensitizer for both  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  since the triplet state energy is approximately 25.675  $\text{cm}^{-1}$ . In addition to DRX, the luminescent study corroborated the incorporation of the fractions of the  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in the m-LnMOFs when comparing the emission spectra of the m-LnMOFs with the physical mix between  $[\text{Eu}(\text{Hbttec})]_n$  and  $[\text{Tb}(\text{Hbttec})]_n$ . Once the emitted color by m-LnMOFs is nearest of red, only  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbttec})]_n$  was chosen to act as marker in firearms ammunition (38 caliber and .380 pistol), since it showed the  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  transition with high intensity. The insertion of  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbttec})]_n$  as marker resulted in luminescent gunshot residues in hand, target, floor, cartridge and in firearm. Hence,  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbttec})]_n$  was considered the most feasible firearm marker, which generated a single emission spectra and exhibited a typical color emission among the  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  ratios used.

Keywords: Lanthanide. Luminescence. Ammunition markers. Metal-organic frameworks.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Típica estrutura de uma rede metalo-orgânica (MOF-5).....	17
Figura 2 - Redes metalo-orgânicas com a dimensão dos seus poros ajustadas pelo tamanho dos espaçadores nos ligantes. ....	22
Figura 3 - Separação seletiva de CO <sub>2</sub> de uma mistura de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> por meio de uma MOF. ....	23
Figura 4 - Modos de coordenação possíveis para um ligante carboxilato.....	24
Figura 5 – Alguns ácidos carboxílicos que podem ser utilizados nas sínteses das MOFs. ....	25
Figura 6 - Representação do fragmento da rede {[Nd <sub>2</sub> (2,5-tdc) <sub>3</sub> (dmf) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].dmf.H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> ...	26
Figura 7 - Potenciais aplicações de MOFs provenientes de carboxilatos.....	27
Figura 8 - Estrutura química do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (H <sub>4</sub> btec).....	28
Figura 9 - Representação esquemática do processo de transferência de energia ligante-metal (efeito antena). ....	31
Figura 10 - Diagrama de Dieke - Níveis de energia da configuração 4f de alguns lantanídeos. ....	33
Figura 11 - Representação da retrotransferência (TR) Ln <sup>3+</sup> -ligante e a supressão dos níveis emissores do Ln <sup>3+</sup> pela presença de osciladores O-H da água. ....	33
Figura 12 - Fotoluminescência de uma série de m-LnMOF, com excitação UV em 320 nm..	35
Figura 13 - Representação interna de uma munição.....	36
Figura 14 - Esquema da estrutura e dos resíduos de tiros luminescentes encontrados. ....	38
Figura 15 (a) Rota sintética para a produção das m-LnMOFs. (b) e (c) emissões de algumas m-LnMOFs sintetizadas, quando excitadas em 254 nm e 365 nm. ....	43
Figura 16 - Armas e munições utilizadas nos testes de tiros. ....	46
Figura 17 - (a) Local do disparo, (b) distância utilizada no disparo (c) munição marcada com a m-LnMOF [Eu <sub>0,1</sub> Tb <sub>0,9</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub> .....	47
Figura 18 - Espectro de absorção no infravermelho do ácido H <sub>4</sub> btec. ....	51
Figura 19 - Espectro de infravermelho do sal de sódio (Na <sub>4</sub> btec).....	52

Figura 20 - Espectros de infravermelho e Raman das m-LnMOFs (continua) .....	53
Figura 21 - Difractogramas de raios X de pó para as amostras de [Eu(Hbtec)] <sub>n</sub> , [Tb(Hbtec)] <sub>n</sub> e m-LnMOFs. ....	58
Figura 22 - (a) Porção da estrutura molecular da [Eu(Hbtec)] <sub>n</sub> previamente sintetizada. (b) poliedro de coordenação adotado para o centro metálico de Eu <sup>3+</sup> e (c) modos de coordenação do ligante tetracarboxilato. ....	58
Figura 23 (a) Porção da cadeia polimérica 1D (SBU) em formato de zig-zag, ao longo do eixo cristalográfico b. (b) A mesma cadeia polimérica 1D mostrando a conexão entre os poliedros de coordenação adjacentes. (c) estrutura da rede 3D, obtida através da conexão das SBU's. ....	59
Figura 24 - A variação do volume da célula primitiva das m-LnMOFs em relação a fração de Eu <sup>3+</sup> . ....	61
Figura 25 - Curva TG e dTG de todas as m-LnMOFs (continua). ....	63
Figura 26 - Espectro de excitação do [Gd(Hbtec)] <sub>n</sub> , a 77 K. ....	66
Figura 27 – Espectro de fosforescência do [Gd(Hbtec)] <sub>n</sub> , a 77 K. ....	66
Figura 28 - Níveis de energia do ligante na GdMOF e dos íons Eu <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> .....	67
Figura 29 – Espectros de emissão da mistura física e da [Eu <sub>0,1</sub> Tb <sub>0,9</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub> . ....	68
Figura 30 - Diagrama de cromaticidade da mistura física e da [Eu <sub>0,1</sub> Tb <sub>0,9</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub> , em 395 nm .....	68
Figura 31 - Espectros de excitação de todas as m-LnMOFs, com λ <sub>emissão</sub> = 616 nm. ....	69
Figura 32 – (a) Espectros de emissão de todas as m-LnMOFs, a 298 K e λ <sub>exc</sub> = 322 nm, (b) ampliação dos espectros de emissão, na região de 480 – 560 nm, mostrando as transições <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub> e <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>6</sub> , do íon Tb <sup>3+</sup> . ....	71
Figura 33 – (a) e (b) tempos de vida do íon Tb <sup>3+</sup> na MOF mista e na homometálica, respectivamente; (c) e (d) tempos de vida do íon Eu <sup>3+</sup> na MOF mista e na homometálica, respectivamente, com λ <sub>exc</sub> = 322 nm e 298K. ....	72
Figura 34 – (a) e (b) espectros de emissão da [Eu(Hbtec)] <sub>n</sub> e [Eu <sub>0,1</sub> Tb <sub>0,9</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub> , respectivamente; (c) diagrama de cromaticidade mostrando as cores de emissão de ambas as redes metalo-orgânicas. ....	73

Figura 35 – Diagrama de Jablonski ilustrando os mais prováveis canais de transferência de energia na MOF mista $[Eu_{0,1}Tb_{0,9}(Hbtec)]_n$ , onde $S_0$ = estado singleto fundamental, $S_1$ = primeiro estado singleto excitado, $T_1$ = primeiro estado tripleto excitado, CIS = cruzamento intersistemas, TE = transferência de energia e RTE = retrotransferência de energia.....	74
Figura 36 - Espectro de emissão da $[Eu_{0,1}Tb_{0,9}(Hbtec)]_n$ dependente da temperatura. ....	75
Figura 37 - A imagem ilustra em (a) o braço do atirador marcado com resíduos de tiro luminescentes; (b) dedo mindinho contendo resíduo puntiforme da munição marcada, sob excitação UV. ....	76
Figura 38 - Imagem que ilustra o tiro comprometido, efetuado com a pistola .380.....	77
Figura 39 – Imagem que ilustra os resíduos luminescentes gerados após o disparo com o revólver. ....	78
Figura 40 – Parâmetros de rede para o grupo espacial triclinico.....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Configuração eletrônica, raio iônico e abundância dos lantanídeos. ....	29
Tabela 2 - Fórmula das m-LnMOFs e rendimento reacional. ....	42
Tabela 3 - Teor de C e H para as m-LnMOFs. ....	49
Tabela 4 - Principais bandas de absorção do ligante e das m-LnMOFs sintetizadas .....	55
Tabela 5 - Parâmetros de rede e dados do refinamento de Pawley. ....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reflectância total atenuada
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
DMCLs	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz
DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
GSR	Gunshot residues
H <sub>4</sub> btec	Ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico
H <sub>3</sub> TATMB	Ácido 3,3',3''-((1,3,5-triazina-2,4,6-tril)tris(azanedil))-tribenzóico
IGSR	Inorganic gunshot residues
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LGSR	Luminescence gunshot residues
LQCEL	Laboratório de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos
Ln <sup>3+</sup>	Íon lantanídeo trivalente
m-LnMOFs	Redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos
MOFs	Redes metalo-orgânicas
MVI	Mortes violentas intencionais
NC	Número de coordenação
OGSR	Organic gunshot residues
SBU <sub>s</sub>	Unidades Secundárias de Construção
TE	Transferência de energia
TG/dTG	Curva Termogravimétrica/ Derivada da curva TG
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
UNESP	Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

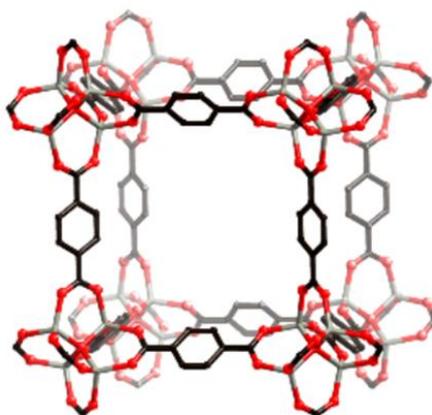
INTRODUÇÃO	17
1 OBJETIVOS	20
1.1 Objetivos gerais	20
1.2 Objetivos específicos	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 As redes metalo-orgânicas (MOFs)	21
2.1.1 <u>Redes metalo-orgânicas de lantanídeos derivadas de carboxilatos e suas aplicações</u>	23
2.1.2 <u>Os lantanídeos e a luminescência nas suas redes metalo-orgânicas</u>	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Materiais e reagentes	40
3.1.1 <u>Reagentes e solventes</u>	40
3.1.2 <u>Síntese do sal do íon <math>\text{Eu}^{3+}</math> (cloreto de európio hexahidratado)</u>	41
3.2 Síntese e caracterização estrutural das LnMOFs mistas (m-LnMOFs)	41
3.3 Caracterizações	44
3.3.1 <u>Análise elementar (% C, H)</u>	44
3.3.2 <u>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e Raman</u>	44
3.3.3 <u>Difração de raios X de policristais</u>	44
3.3.4 <u>Análise térmica</u>	45
3.3.5 <u>Estudo fotofísico</u>	45
3.4 Aplicação da $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ como marcador luminescente de resíduo de tiros	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Análise elementar (% C, H)	49
4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e Raman	50
4.3 Difração de raios X por policristais das m-LnMOFs e estrutura molecular	55
4.4 Análise térmica	62
4.5 Estudo fotofísico	64
4.5.1 <u>Espectro de emissão e excitação do <math>[\text{Gd}(\text{Hbtec})]_n</math></u>	64
4.5.2 <u>Espectros de excitação e emissão das m-LnMOFs</u>	67

4.6	<b>Aplicação da <math>[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n</math> como marcador luminescente de resíduo de tiros</b>	<b>76</b>
	.....	
	<b>CONCLUSÕES</b> -----	<b>80</b>
	<b>PERSPECTIVAS</b> -----	<b>82</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> -----	<b>83</b>
	<b>APÊNDICE A</b> – Parâmetros de rede das m-LnMOFs e detalhes do refinamento de Palwey -----	<b>91</b>
	<b>APÊNDICE B</b> – Diagrama de cromaticidade da $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ sob variação da temperatura e com excitação em 322 nm. -----	<b>93</b>

## INTRODUÇÃO

A reação química entre ligantes orgânicos e centros metálicos pode gerar as chamadas redes metalo-orgânicas (*metal-organic frameworks - MOFs*). A literatura traz uma certa confusão sobre o conceito de MOF e, devido a isso, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), traz uma série de “Recomendações Provisórias” à respeito da terminologia a ser adotada para tais compostos (STUART BATTEN et al., 2013). Segundo tais pesquisadores: “Uma rede metalo-orgânica, abreviada como MOF, é um polímero de coordenação (ou alternativamente, rede de coordenação), com uma estrutura aberta contendo potenciais espaços vazios”. Uma clássica estrutura de uma rede metalo-orgânica, contendo o ligante 1,4-benzenodicarboxilato, pode ser observada na Figura 1 (LI, H. et al., 1999). Tais compostos possuem fascinantes topologias estruturais, sendo considerados por muitos químicos inorgânicos um dos mais promissores materiais descobertos nos últimos anos.

Figura 1 - Típica estrutura de uma rede metalo-orgânica (MOF-5).



Fonte: Adaptada de LI, H. et al., 1999.

Em especial, quando a estrutura da rede metalo-orgânica contém íons lantanídeos, tais MOFs são comumente chamadas de LnMOFs (do inglês, *lanthanide metal-organic frameworks*). Tais compostos vêm sendo intensamente estudados, em razão de suas interessantes propriedades magnéticas (VAZ et al., 2020) e espectroscópicas (CHEN, FEI et al., 2019), culminando em diversas aplicações como purificadores de hidrocarbonetos (XU, ZHENZHEN et al., 2020), na estocagem e separação de gases, na catálise heterogênea (HE et

al., 2019) e em tecidos com função autolimpeza (EMAM; ABDELHAMID; ABDELHAMEED, 2018).

Em relação às suas propriedades espectroscópicas, tais compostos são bastante explorados como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs), ou seja, são capazes de converter a luz ultravioleta absorvida em luz visível (MARQUES et al., 2015). Nesse caso, os ligantes orgânicos são os responsáveis por absorver a radiação UV e transferi-la ao íon lantanídeo, que por fim, emite a luminescência, característica de cada íon lantanídeo. Esse processo é conhecido como “efeito antena” uma vez que os ligantes orgânicos atuam como antenas, captando a luz UV e transferindo-a, intramolecularmente, ao íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Por exemplo, os íons lantanídeos podem ser divididos em três grupos, de acordo com a suas propriedades de emissão de luz:

-  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ : emitem luminescência na região do visível, respectivamente: vermelho, verde, alaranjado, amarelo e azul;

-  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ : os dois primeiros íons não são emissores, devido às suas configurações eletrônicas. Já o íon  $\text{Gd}^{3+}$  não emite luminescência no visível, as bandas de emissão nos compostos de coordenação são atribuídas à fosforescência do ligante (transição  $T_1 \rightarrow S_0$ );

-  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ : emissores de luminescência na região do infravermelho próximo, 780 – 2500 nm.

Em virtude das características luminescentes dos íons lantanídeos e suas peculiaridades, uma nova estratégia nas sínteses das LnMOFs tem sido adotada. Estudos recentes têm desenvolvido tais polímeros de coordenação com diferentes íons lantanídeos, gerando, com isso, as redes metalo-orgânicas mistas (m-LnMOFs). Sendo assim, suas propriedades luminescentes tornam-se ainda mais interessantes, visto que, as distintas frações desses íons metálicos dão origem a múltiplas emissões de cores, fornecendo um campo ainda mais amplo de aplicações para esses materiais (GONTCHARENKO et al., 2021). Tais sólidos podem ser aplicados como, a título de exemplo, em sensores (YIN, KUNPENG et al., 2021) e termômetros luminescentes (ZHAO, DIAN et al., 2018).

Na síntese desses materiais alguns fatores são cruciais, para além da escolha dos íons lantanídeos e das condições experimentais, os ligantes também são fundamentais no que tange o produto. Como dito, são eles que irão sensibilizar os íons  $\text{Ln}^{3+}$ , por intermédio das conjugações  $\pi$ - $\pi$  (XU, MEI-YU et al., 2022). Por isso, os ácidos carboxílicos aromáticos são

extensivamente utilizados como eficientes antenas. Tais moléculas reagem de forma eficiente com os lantanídeos, devido aos átomos de oxigênios em suas estruturas (SARDARU et al., 2021), sendo considerados ligantes bastante versáteis, uma vez que podem adotar diferentes modos de coordenação e serem tanto rígidos quanto flexíveis, o que possibilita a obtenção de MOFs com propriedades variadas (WANG, JIAO MIN et al., 2021).

Dessa forma, levando-se em consideração as promissoras propriedades luminescentes desses compostos de coordenação, tais m-LnMOFs podem ser utilizadas como marcadores de munições, sendo possível a identificação das partículas luminescentes dos resíduos de tiros, na própria cena do crime (AROUCA et al., 2017). A partir do exposto, diversos parâmetros forenses, como: distância do disparo, altura do atirador, arma utilizada ou mesmo se houve a ocorrência de uma execução ou suicídio podem ser inferidas, já que as partículas luminescentes derivadas dos resíduos de tiros permanecem impregnadas nas mãos e roupas do atirador, nos cartuchos deflagrados, na arma utilizada, no chão e no alvo.

Nesse trabalho, foram sintetizadas e estruturalmente caracterizadas uma série inédita de nove redes metalo-orgânicas mistas fotoluminescentes, derivadas do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (H<sub>4</sub>btec), contendo diferentes proporções de Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>, gerando estruturas de fórmula geral [Eu<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>(Hbtec)]<sub>n</sub>. A partir dos estudos de luminescência, a m-LnMOF com maior intensidade de emissão e maior estabilidade térmica foram selecionadas para o uso como marcador de munições (calibre 38 e pistola .380).

## 1 OBJETIVOS

### 1.1 Objetivos gerais

Síntese, caracterização e estudo fotoluminescente de novas MOFs mistas de lantanídeos, derivadas do ácido H<sub>4</sub>btec e contendo diferentes proporções estequiométricas dos íons Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>. O composto mais promissor (com maior intensidade de emissão e maior estabilidade térmica) será utilizado para marcação de dois tipos de munições, permitindo a identificação visual dos resíduos de tiros luminescentes (do inglês, *luminescence gunshot residues* – LGSR) na própria cena forense.

### 1.2 Objetivos específicos

a- Preparar, caracterizar e elucidar o mecanismo de transferência de energia em nove (9) novas m-LnMOFs, provenientes do ácido H<sub>4</sub>btec e, organizadas em uma série com distintas frações de Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>;

b- Empregar a m-LnMOF selecionada (de acordo com as emissões mais intensas e com maior estabilidade térmica) como marcador de munições em armas de fogo, como o revólver calibre 38 e pistola .380. Juntamente com essa aplicação, estabelecer algumas relações muito importantes dentro da química forense:

- (i) promover um estudo da quantidade de marcador a ser utilizada nas munições, uma vez que grandes quantidades podem comprometer o disparo (queima da pólvora);
- (ii) estabelecer uma relação da dispersão dos LGSR, de acordo com a utilização de diferentes tipos de armas, com diferentes mecanismos de disparo (pistolas .380 e revólver calibre 38).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 As redes metalo-orgânicas (MOFs)

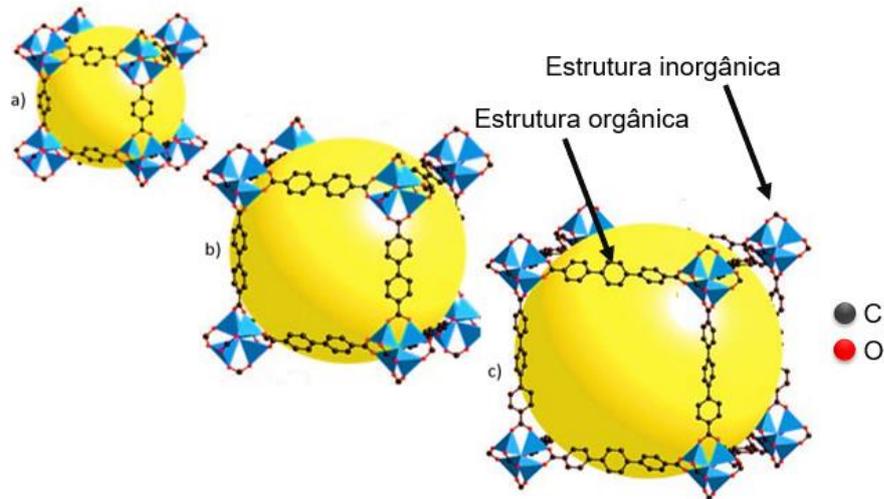
As MOFs, também nomeadas como polímeros de coordenação porosos, são redes cristalinas que apresentam potenciais cavidades (HORIKE et al., 2020). Esses polímeros de coordenação são formados através da junção de íons metálicos ou clusters metálicos, conectados com ligantes orgânicos. Tratam-se de materiais amplamente versáteis, já que podem ser aplicados de formas diversificadas, devido às suas propriedades como, a título de exemplo, magnéticas, luminescentes, porosas, catalíticas, adsorção e condutividade elétrica (FURUKAWA et al., 2013).

As MOFs apresentam-se como uma classe de materiais que despertam grande interesse da comunidade científica, uma vez que possuem como características relevantes: cristalinidade, elevada área superficial, forte interação metal-ligante, e, além disso, apresentam alta porosidade (ROWSELL; YAGHI, 2004). Por apresentarem elevadas áreas de contato, as MOFs tornaram-se uma classe em potencial para aplicação como materiais adsorventes. Foi observado por Wang e colaboradores que a utilização de materiais adsorventes à base da MOF [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF(M = Fe, Ti, Zr)@COFs] pode ser utilizada com êxito para adsorção de corantes em refrigerantes. Esse estudo, ainda, contribuiu para o entendimento mais amplo do processo de mecanismo de adsorção do corante em questão. Além disso, o fato de ser um sólido com propriedades magnéticas, confere, portanto, uma possibilidade de separá-lo do meio utilizando apenas um ímã (WANG, QINZHI et al., 2021).

Uma das características mais fascinantes e atrativas das MOFs é que os seus potenciais canais podem ter suas dimensões ajustadas pelos tamanhos e organização dos ligantes orgânicos utilizados em sua síntese, já que esses são os responsáveis por espaçar e modelar essas cavidades (THORARINSDOTTIR; HARRIS, 2020). Neste contexto, Eddaoudi e colaboradores, relataram várias redes metalo-orgânicas com a dimensão dos seus poros podendo ser ajustados pela escolha de diferentes ligantes orgânicos. Nesse trabalho, foi utilizada uma mesma unidade inorgânica, modificando-se as unidades orgânicas (os espaçadores) (EDDAOUDI et al., 2002). Observa-se, com isso, que o volume dos poros são

aumentados ao ir de a-c, apenas com a utilização de espaçadores maiores, como mostrado na Figura 2. A porção inorgânica dessas MOFs podem ser classificadas como Unidades Secundárias de Construção – SBUs, *Secondary Building Units*. As SBUs podem ser formadas tanto por cluster metálicos quanto por íons metálicos, as quais são conectadas pelos modos de coordenação dos ligantes orgânicos (KALMUTZKI; HANIKEL; YAGHI, 2018).

Figura 2 - Redes metalo-orgânicas com a dimensão dos seus poros ajustadas pelo tamanho dos espaçadores nos ligantes.



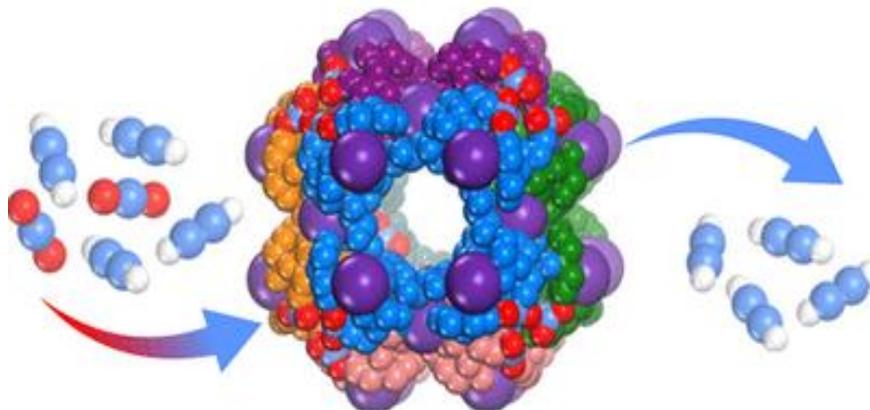
Legenda: Ligantes presentes nas MOFs (a) ácido 1,4-benzenodicarboxílico; (b) ácido [1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxílico e (c) ácido [1', 2':2',3'-terfenil]-1',3'-dicarboxílico.

Fonte: Adaptado de EDDAOUDI et al., 2002.

Li e colaboradores (LI, LIANGYING et al., 2019) sintetizaram duas MOFs isoestruturais baseadas em ciclodextrina (CD), gerando as CD-MOF1 e CD-MOF2,  $[K_2(C_{48}H_{80}O_{40})(OH)_2]$  e  $[Rb_2(C_{48}H_{80}O_{40})(OH)_2]$ , respectivamente. Tais redes se mostraram eficientes na purificação de uma mistura de  $C_2H_2$  e  $CO_2$ , no qual o objetivo era a remoção de traços de  $CO_2$  do sistema. O acetileno é um gás utilizado em diversificadas aplicações industriais, como, por exemplo, no processamento de metais, devido à sua combustão altamente exotérmica. A maior impureza encontrada na sua obtenção é o  $CO_2$ , por isso a necessidade em separá-los. Ambas CD-MOFs se mostraram promissoras na adsorção e seletividade de  $CO_2$  em detrimento ao  $C_2H_2$ . A Figura 3 esquematiza tal separação.

Adicionalmente, esses sólidos podem, ainda, ser utilizados de forma eficiente na área medicinal, como carreadores de drogas, dado que apresentam poros intrínsecos (HU et al., 2021). Assim, a sua aplicação in *drug delivery* é dada em virtude da sua potencial área superficial, além do seu arranjo estrutural (HASAN et al., 2021).

Figura 3 - Separação seletiva de CO<sub>2</sub> de uma mistura de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> por meio de uma MOF.



Fonte: LI, LIANGYING et al., 2019.

No que concerne à sua produção, esses materiais podem ser obtidos através de variadas metodologias sintéticas. Dentre elas, tem-se, as classificadas como convencionais e não convencionais. A título de exemplo, há o método assistido por micro-ondas (THOMAS-HILLMAN et al., 2018), mecanoquímica (GŁOWNIAK et al., 2021), eletroquímica (ZHANG, XUAN et al., 2020) e sonoquímica (ABUZALAT et al., 2018), os quais são tidos como não convencionais. Entretanto, o método solvotérmico e hidrotérmico, são exemplos de sínteses convencionais (VAKILI et al., 2018). Os últimos são amplamente utilizados na produção das MOFs, visto que apresentam maior possibilidade de obtenção de monocristais, embora sejam metodologias que demandam mais tempo (dias) de reação, pressão e temperaturas um pouco acima da temperatura de ebulição do solvente (GANGU et al., 2016). Além desses, o método de síntese por difusão apresenta-se como uma excelente alternativa ao se objetivar a síntese de monocristais com alta qualidade, dado que se trata de um processo de lenta cristalização (MARQUES et al., 2012).

### 2.1.1 Redes metalo-orgânicas de lantanídeos derivadas de carboxilatos e suas aplicações

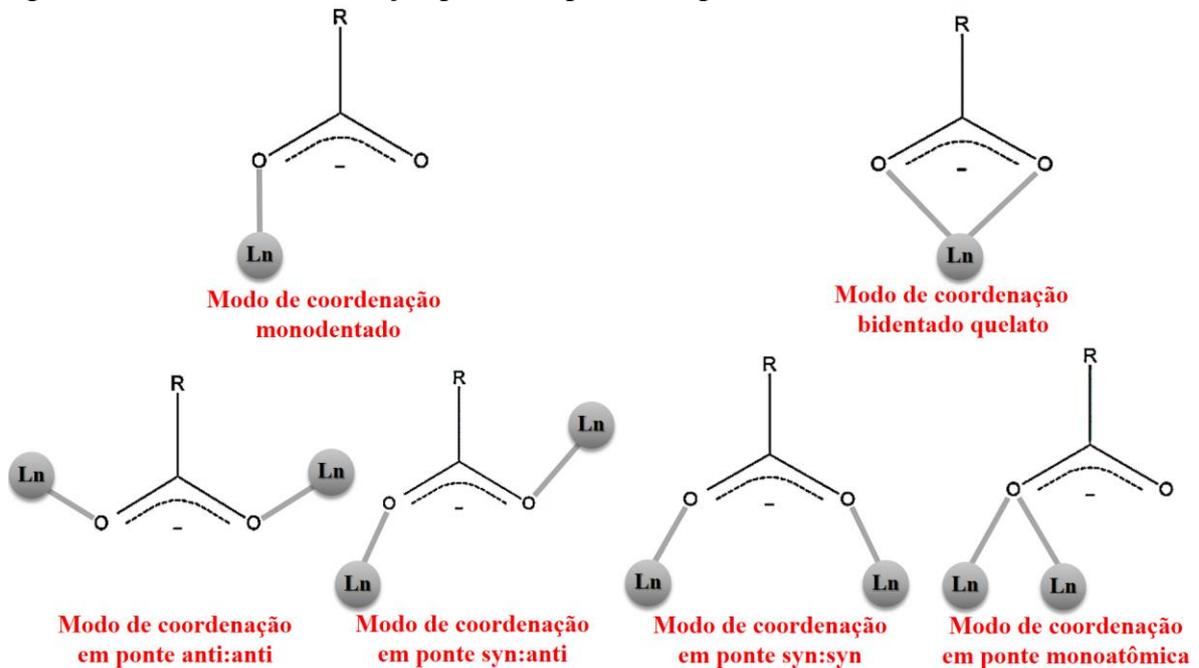
Em uma estrutura metalo-orgânica tanto o centro metálico quanto o ligante são fundamentais no que tange a confecção desses polímeros de coordenação porosos. Essas unidades interagem por meio de uma reação do tipo ácido e base de Lewis, no qual o centro metálico é um ácido de Lewis e os ligantes orgânicos as bases (NASRUDDIN et al., 2020).

Uma variedade de ligantes orgânicos podem ser empregados na produção desses materiais, como, por exemplo, fenantrolina (YU et al., 2021), bipyridina (KANG et al., 2019) e os ácidos fosfônicos (FIRMINO et al., 2018).

As MOFs podem ser sintetizadas utilizando um único tipo de ligante (MOFs homolépticas) ou mais de um tipo de ligante (MOFs heterolépticas), gerando infinitas possibilidades de arranjos estruturais (PAN et al., 2019). Os ligantes orgânicos são responsáveis por modelarem os poros das redes metalo-orgânicas e, além disso, conferir rigidez ou flexibilidade de acordo com a característica do ligante utilizado (SHI et al., 2021).

Dentre os ligantes orgânicos, os carboxilatos despertam grande interesse dos cientistas, principalmente em razão de sua grande versatilidade, dado pelos seus diferentes modos de coordenação e diversidade estrutural, sendo capazes de controlar o tamanho dos poros e dimensionalidade estrutural (FREM et al., 2018). A Figura 4 exibe os principais modos de coordenação dos ânions carboxilatos.

Figura 4 - Modos de coordenação possíveis para um ligante carboxilato.

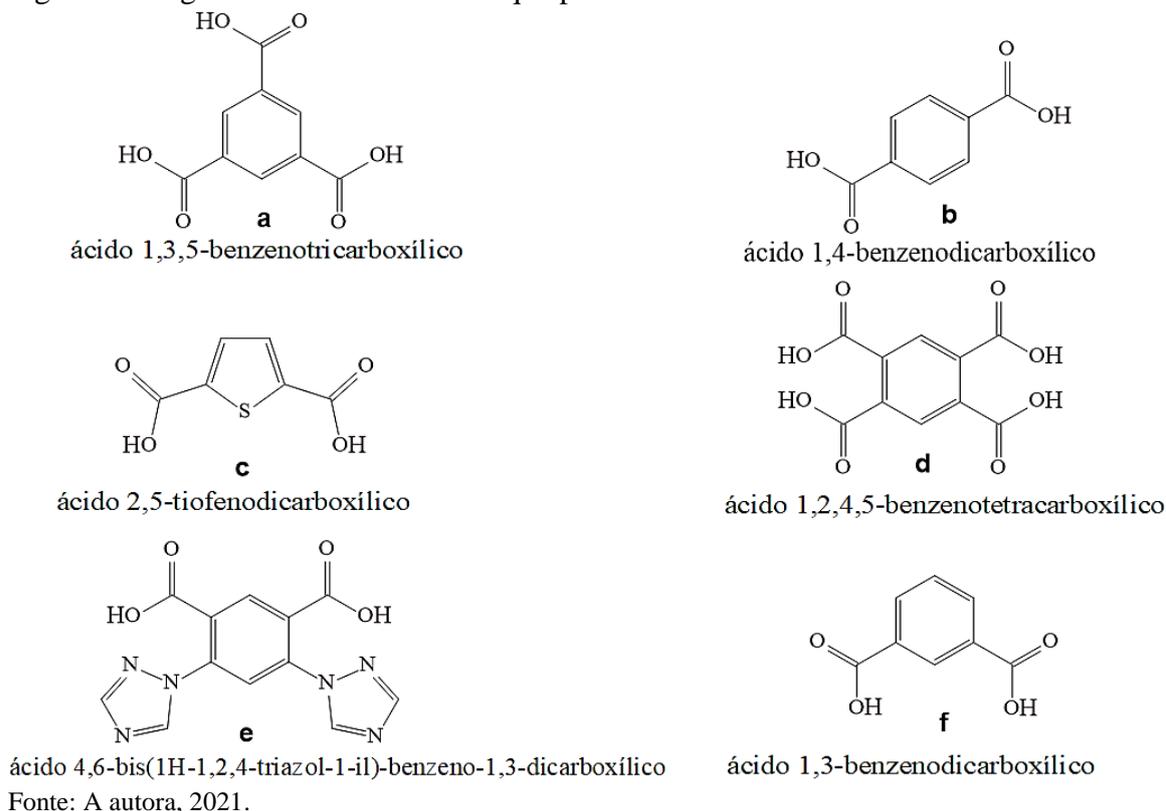


Fonte: A autora, 2021.

Como podemos observar, os ânions carboxilatos apresentam em sua estrutura átomos de oxigênio como sítios doadores. Tais átomos são bastante reativos frente à centros metálicos que contenham íons pouco polarizáveis, uma vez que, de acordo com o princípio de ácido e base de Pearson, esses íons metálicos, por serem classificados como ácidos duros, interagirão melhor com estruturas que possuam bases duras como o **O** (KIRCHON et al., 2018).

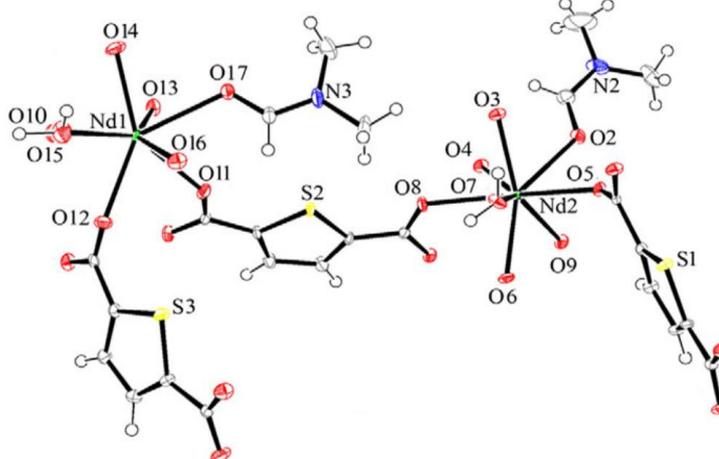
Alguns ligantes carboxilatos, com potencial aplicação na síntese de redes metalo-orgânicas, podem ser vistos na Figura 5. Como podemos observar, o número de grupos carboxilatos é variável, ou seja, existem ligantes dicarboxilatos, tricarboxilatos e tetracarboxilatos, que são capazes de se coordenarem simultaneamente a vários íons metálicos, formando estruturas bastantes complexas e com diferentes topologias estruturais.

Figura 5 – Alguns ácidos carboxílicos que podem ser utilizados nas sínteses das MOFs.



O ligante 2,5-tiofenodicarboxílico (2,5-H<sub>2</sub>tdc), ilustrado em **c** na Figura 5, possui uma estrutura rígida com dois grupos carboxilatos que possibilitam a coordenação a íons metálicos. Marques e colaboradores relataram a síntese de uma rede de coordenação contendo Nd<sup>3+</sup> com o ligante 2,5-H<sub>2</sub>tdc, de fórmula  $[\text{Nd}_2(2,5\text{-tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{dmf}.\text{H}_2\text{O}]_n$ . Tal MOF apresentou o ligante atuando em um modo de coordenação em ponte, como ilustrado pela Figura 6. Além dos modos de coordenação dos grupos carboxilatos, a espectroscopia vibracional permitiu, ainda, determinar a presença de moléculas de água na estrutura do composto, o que também foi confirmado pela análise térmica. O trabalho concluiu que o composto de NdMOF apresentou estrutura 3D com canais rômnicos e que o ligante 2,5-tdc<sup>2-</sup> foi capaz de sensibilizar o Nd<sup>3+</sup>, como um emissor na região do infravermelho próximo (NIR) (MARQUES et al., 2013).

Figura 6 - Representação do fragmento da rede  $[\text{Nd}_2(2,5\text{tdc})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



Fonte: Adaptado de MARQUES et al., 2013.

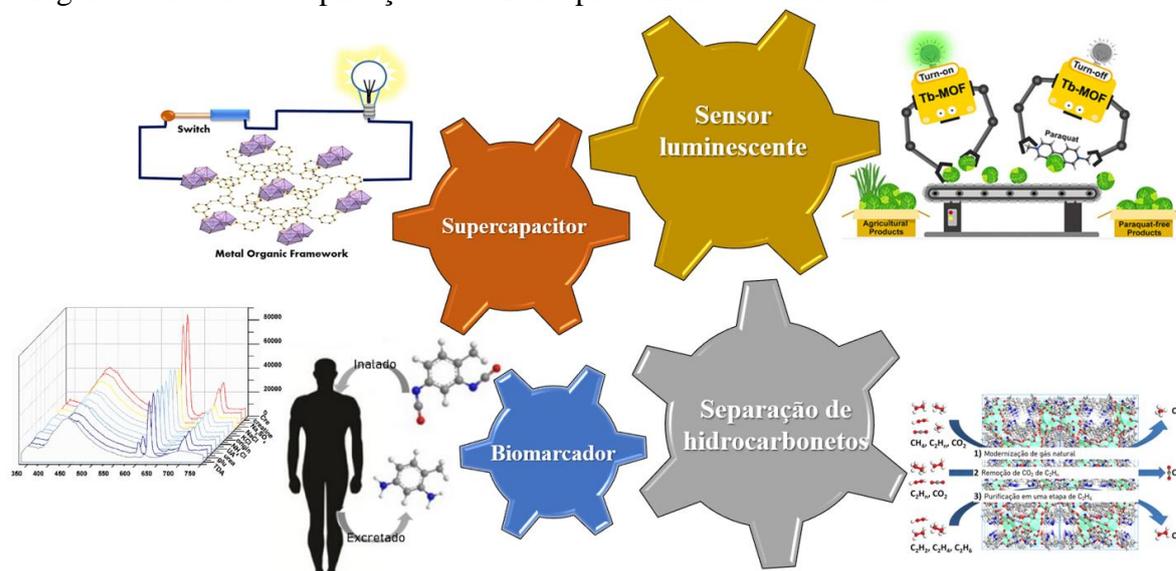
Em 2016, Zhou e colaboradores publicaram um trabalho no qual foi reportado a síntese de uma série isoestrutural de LnMOF – contendo Gd, Tb e Eu – tendo como ligantes o ácido 1,3-benzenodicarboxílico ( $\text{H}_2\text{L}$ ), ilustrado em f na Figura 5, que foram preparadas pelo método solvotérmico. As LnMOFs, com fórmula geral  $[\text{H}_3\text{O}][\text{HN}(\text{CH}_3)_3]_2[\text{Ln}_3\text{L}_6]$ , não apresentaram moléculas de água na esfera de coordenação dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , dado que os ligantes carboxilatos apresentaram modo de coordenação quelato e em ponte, saturando, dessa forma, toda a primeira esfera de coordenação do centro metálico. O composto contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , quando em contato com íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , apresentou uma supressão da luminescência, o que confere a essa rede metalo-orgânica uma aplicação como um potencial detector “*on-off*” luminescente de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (ZHOU et al., 2016).

A Figura 7 esquematiza quatro outras potenciais aplicações para LnMOFs oriundas de ligantes carboxilatos. Ghosh e colaboradores, utilizando o ligante tricarboxilato  $\text{H}_3\text{TATMB}$  e íons  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ , sintetizaram a CeMOF  $[(\text{TATMB})_2\text{Ce}_2 \cdot 3\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , PrMOF  $[(\text{TATMB})_2\text{Pr}_2 \cdot 4\text{DMSO}] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$  e NdMOF  $[(\text{TATMB})_2\text{Nd}_2 \cdot 3\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , em condições solvotérmicas, e investigaram suas atuações como supercapacitores a partir de estudos eletroquímicos. Dentre elas, a CeMOF se mostrou a mais promissora com base na sua capacitância (GHOSH et al., 2019).

Em 2022, uma TbMOF, com fórmula geral  $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{btcc})(\text{btcc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , foi sintetizada e caracterizada. Tal estudo buscou revelar a potencial aplicação dessa TbMOF como detector seletivo de um herbicida (paraquat - 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto) utilizado na agricultura. A síntese foi realizada pelo método hidrotérmico e o produto apresentou emissão de cor verde. Conforme a concentração do pesticida aumenta a TbMOF, utilizada como sensor luminescente seletivo, apresenta intensidade luminescente reduzida.

Com isso, essa rede de coordenação pode ser utilizada como sensor no controle de qualidade (WIWASUKU et al., 2022).

Figura 7 - Potenciais aplicações de MOFs provenientes de carboxilatos.

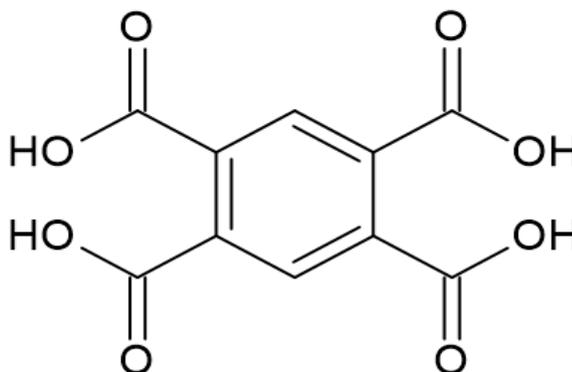


Fonte: A autora, 2022.

Wang e colaboradores produziram duas LnMOFs com um ligante tricarboxilato ( $H_3L$ ), com  $Eu^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ , para aplicação na adsorção de gases, devido a sua elevada porosidade. Tal rede se mostrou eficiente na separação de hidrocarbonetos, remoção de  $CO_2$  em uma mistura  $CO_2/C_2H_n$  e na purificação em uma etapa de  $C_2H_4$  (WANG, XINXIN et al., 2021). Para além, Qin e Yan, também utilizando um ligante com grupos carboxílicos, produziram uma EuMOF que foi empregue como biosensor. O biomarcador se mostrou eficiente na detecção de dissocianato de tolueno (TDI), composto utilizado em diversas aplicações industriais, porém é responsável por causar irritação nos olhos e no sistema respiratório quando a exposição prolongada ocorre. O TDI é detectado por meio do seu metabólito, o diaminotolueno (TDA), que é encontrado em urina humana (QIN; YAN, 2018).

Diante do exposto e de toda aplicação dos ânions carboxilatos na síntese das redes metalo-orgânicas, o ligante carboxilato escolhido para a execução deste trabalho é proveniente do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico ( $H_4btec$ ), também nomeado como piromelítico (CHEN, C-W et al., 2020). Trata-se de uma estrutura altamente simétrica, com vários sítios de coordenação, que possui grande afinidade pelos íons  $Ln^{3+}$ . A Figura 8 ilustra a estrutura química desse ligante, que pode se coordenar ao íon  $Ln^{3+}$  através de diversos modos de coordenação, gerando LnMOFs com diferentes topologias estruturais (DE ALMEIDA et al., 2016).

Figura 8 - Estrutura química do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (H<sub>4</sub>btec).



Fonte: A autora, 2020.

A literatura relata diversos trabalhos utilizando esse pré-ligante, para a construção de polímeros de coordenação, com centros metálicos tanto do bloco *d* quanto do bloco *f*. Por exemplo, são reportadas redes de coordenação contendo os íons La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> e Y<sup>3+</sup> visando o estudo de suas propriedades luminescentes (XIA et al., 2018) ou em estudos para a elucidação da transferência de energia ligante → Tb<sup>3+</sup> (SU et al., 2017).

### 2.1.2 Os lantanídeos e a luminescência nas suas redes metalo-orgânicas

Os lantanídeos formam um grupo de elementos químicos metálicos, localizados no sexto período da Tabela Periódica, com início da série no elemento Ce ( $Z=58$ ), terminando no Lu, com  $Z=71$ , possuindo propriedades químicas bastante semelhantes, devido aos seus semelhantes raios atômicos (MOELLER, 1973).

O estado de oxidação mais estável para esses elementos metálicos é o trivalente (Ln<sup>3+</sup>), o que acarreta uma configuração incompleta no orbital *4f* para alguns íons. Vale ressaltar que, além do estado de oxidação 3+, alguns lantanídeos podem assumir o estado divalente (Ln<sup>2+</sup>) (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tm e Yb) e ainda o estado de oxidação tetravalente (Ln<sup>4+</sup>) (La, Ce, Pr e Tb) (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Quando ao grupo dos elementos Ln, são acrescentados os elementos La, Y e Sc, os primeiros passam a ser comumente nomeados como Terras-Raras (TR). Entretanto, essa nomenclatura é inapropriada, já que traz a ideia de uma escassez geológica (CHEISSON;

SCHELTER, 2019). O termo “terras” faz referência aos seus compostos encontrados inicialmente na forma de óxidos, cujo termo emergiu devido a semelhança destes com compostos conhecidos como terras. Por outro lado, o nome “raras” é igualmente inadequado, uma vez que faz referência a sua baixa abundância, o que não condiz com a realidade (RAMOS et al., 2016).

Por intermédio da Tabela 1 é possível observar a abundância desses elementos. Nesse caso, é notório que mesmo os lantanídeos que possuem menor concentração se encontram em quantidades mais elevadas do que o cádmio e o selênio, por exemplo (TYLER, 2004).

Tabela 1- Configuração eletrônica, raio iônico e abundância dos lantanídeos.

Lantanídeos	Configuração eletrônica	Raio iônico (pm)	Abundância (ppm)
La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	116	30
Ce	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	114	60
Pr	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	113	8
Nd	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	111	29
Pm	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	109	0,3
Sm	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	108	6
Eu	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	107	2
Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	105	3
Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	104	1
Dy	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	103	1
Ho	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	102	2,5
Er	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	100	3,2
Tm	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	99	1
Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	99	3
Lu	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	98	0,8

Fonte: Adaptado de GANJALI et al., 2016.

Através da configuração eletrônica desses elementos químicos, observa-se o preenchimento progressivo da camada 4f: dentre tais elementos os únicos que apresentam o subnível 4f totalmente preenchido são o itérbio e o lutécio. Além disso, dentre todos os lantanídeos, apenas quatro deles apresentam elétrons na camada 5d.

De acordo com o princípio de ácidos e bases duros e macios de Pearson, os íons  $\text{Ln}^{3+}$  são classificados como ácidos duros, em virtude da sua baixa polarizabilidade originada pelo seu volume iônico (EKAWA et al., 2020). Devido a isso, esses íons tendem a se coordenar com bases duras, que contenham, por exemplo, átomos como O ou N. Por isso, ligantes que possuem átomos classificados como bases pouco polarizáveis tendem a se ligar ao centro metálico de íons lantanídeos mais eficientemente. Essa tendência é verificada pela seguinte ordem de interação:  $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{S}$  (HOUSECROFT; SHARPE, 2005).

Na formação de uma rede metalo-orgânica o íon lantanídeo pode apresentar variados números de coordenação (NC). Os fatores estéricos atrelados aos ligantes podem ser determinantes no que tange a geometria resultante do íon central (ZHU et al., 2020). Além desse influenciador, os íons lantanídeos possuem como característica, amplo número de coordenação, tal como, de 6 a 12, sendo os mais comuns 8 e 9 (CHÁVEZ et al., 2020).

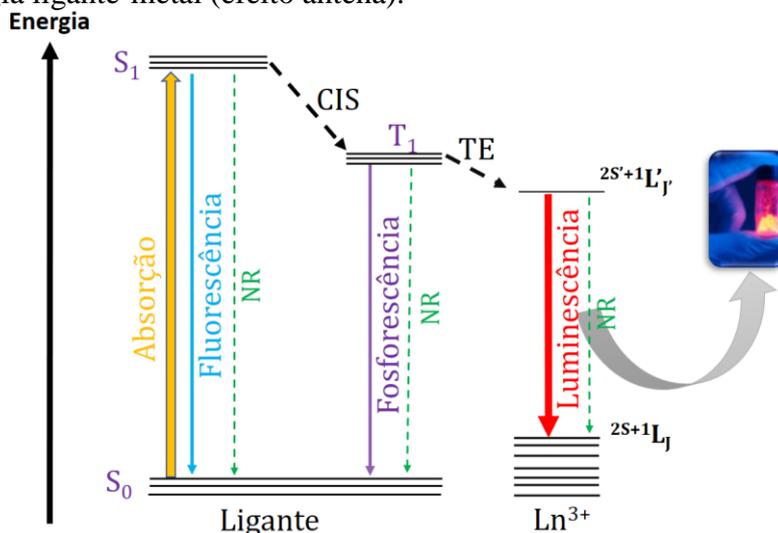
Os íons lantanídeos despertam interesse, dentre muitos outros fatores, por conta das suas propriedades luminescentes. A luminescência é a emissão de radiação, a partir de um estado excitado. O último é populado devido a absorção de radiação capaz de excitar os elétrons do estado fundamental ao de maior energia. Em geral, a energia emitida é menor do que a absorvida, dado que, parte da energia incidida no material é utilizada para vibrações, translações, rotações e dissipada na forma de calor. Nesse fenômeno, há aumento do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação por conta da menor frequência da radiação emitida em comparação a absorvida.

As propriedades luminescentes dos íons lantanídeos estão intimamente relacionadas ao poliedro de coordenação ao qual os  $\text{Ln}^{3+}$  estão inseridos em um dado complexo. O processo de emissão e absorção dos íons lantanídeos, isolados, exibe baixa absortividade molar ( $\sim 1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), dado que as transições  $4f-4f$  são proibidas por paridade, pela regra de Laporte. Por consequência, esses íons são pouco eficientes no processo de absorção e emissão fotoluminescente na forma de óxidos ou sais (LAHOUD et al., 2017).

Dessa forma, a fim de contornar esse problema, utiliza-se ligantes orgânicos como sensibilizadores e esse perfil de baixa emissão é alterado. Quando um íon lantanídeo reage com um ligante orgânico, que possua grupos cromóforos, observa-se o que nomeamos de *efeito antena*. Tal processo foi inicialmente relatado em 1942 por meio de um composto contendo íon európio (WEISSMAN, 1942). Ao excitar o material com uma dada radiação, o efeito ocorre a partir da transferência intramolecular de energia do ligante ao íon metálico (YIN, HUA QING; YIN, 2020).

Esse processo de transferência de energia ligante-metal é realizado em algumas etapas. Inicialmente, o ligante absorve energia UV, assim os elétrons do estado singleto fundamental ( $S_0$ ) são excitados ao estado singleto excitado ( $S_1$ ) –  $S_1 \leftarrow S_0$ . Após esse processo há um cruzamento intersistemas, no qual a energia é transferida do  $S_1$  para o estado tripleto excitado ( $T_1$ ) do ligante. Por fim, ocorre de fato a sensibilização do íon lantanídeo. O último ocorre quando a energia contida no estado  $T_1$  do ligante é enviada ao estado emissor característico do íon lantanídeo. Quando o elétron sofre relaxação ao estado fundamental do  $\text{Ln}^{3+}$  ocorre o processo de luminescência característico do íon em questão, ocorrendo a partir dos níveis de energia da configuração 4f do íon lantanídeo, dados por  $^{2S'+1}L'_J \rightarrow ^{2S+1}L_J$ . Entre os processos mencionados anteriormente, há os radiativos e os não radiativos (NR) (ZHAO, LU et al., 2021), como é observado no diagrama de Jablonski adaptado na Figura 9. Essa figura exemplifica, ainda, uma MOF de európio altamente luminescente, quando excitada com uma radiação UV.

Figura 9 - Representação esquemática do processo de transferência de energia ligante-metal (efeito antenna).



Legenda:  $S_0$  = estado singleto fundamental,  $S_1$  = primeiro estado singleto excitado,  $T_1$  = primeiro estado tripleto excitado, CIS = cruzamento intersistemas, TE = transferência de energia e NR = não radiativa.

Fonte: A autora, 2021.

Observa-se, a partir da representação do processo de sensibilização por intermédio do efeito antenna, que o estado emissor do ligante deve, para tanto, possuir energia superior ao nível de energia do íon lantanídeo, do contrário, esse processo não ocorre com êxito (YANG, XIAOGANG et al., 2017). Por isso, é requisitado que o estado emissor tripleto excitado do ligante se localize próximo, entretanto esteja acima do nível do  $\text{Ln}^{3+}$  ou será observado a

retrodoação metal  $\rightarrow$  ligante (transferência de carga). Há uma diferença ideal necessária entre a energia do nível  $T_1$  de um sensibilizador e do estado emissor do íon lantanídeo (METLIN et al., 2021).

O processo de luminescência não é observado para todos os íons lantanídeos na região visível do espectro eletromagnético. Dentre os catorze elementos lantanídeos, há alguns íons que apresentam luminescência na região do visível, os que não apresentam luminescência, os íons que emitem na região do ultravioleta, além dos que são fracamente luminescentes.

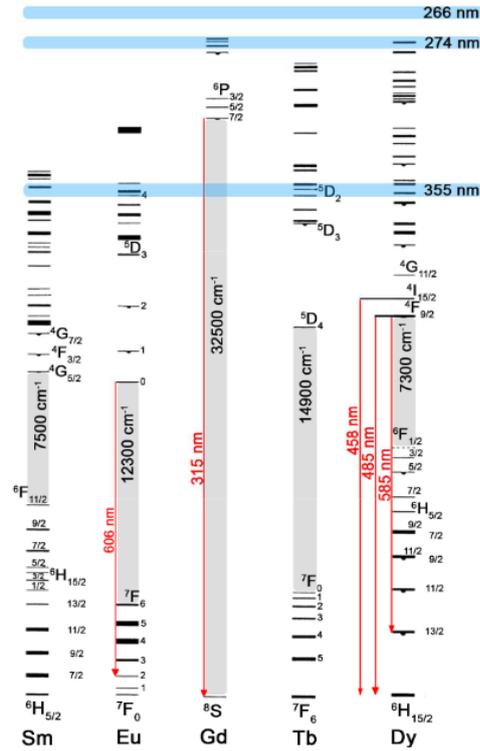
O íon lutécio trivalente ( $4f^{14}$ ) não apresenta luminescência, uma vez que, possui a subcamada  $4f$  completa, com isso não há transições eletrônicas possíveis. Os íons  $Ce^{3+}$  ( $4f^1$ ),  $Pr^{3+}$  ( $4f^2$ ),  $Nd^{3+}$  ( $4f^3$ ),  $Pm^{3+}$  ( $4f^4$ ),  $Ho^{3+}$  ( $4f^{10}$ ),  $Er^{3+}$  ( $4f^{11}$ ) e  $Yb^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) são caracterizados por apresentarem emissões pouco intensas no infravermelho próximo, porque seus coeficientes de absorção são muitíssimos pequenos, uma vez que os seus níveis eletrônicos possuem pequena diferença de energia, possibilitando que processos não radiativos ocorram. O íon gadolínio trivalente ( $4f^7$ ), por possuir uma subcamada  $4f$  semipreenchida é mais estável, por consequência, a sua emissão se dá na região do ultravioleta. Em contrapartida, há os íons que são mais utilizados na confecção das MOFs, porque apresentam emissão na região do visível, em virtude de o *gap* de energia entre o nível fundamental e excitado corresponderem à região visível do espectro. São esses o  $Tm^{3+}$  ( $4f^{12}$ ),  $Sm^{3+}$  ( $4f^5$ ),  $Eu^{3+}$  ( $4f^6$ ),  $Tb^{3+}$  ( $4f^8$ ) e  $Dy$  ( $4f^9$ ) (SUN et al., 2020).

O diagrama de Dieke, ilustrado na Figura 10, apresenta os principais níveis de energia dos íons  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Dy^{3+}$ , contendo informações acerca de algumas transições possíveis para tais íons lantanídeos. Observa-se pela Figura 10 que todos os íons lantanídeos listados nesse diagrama apresentam diferentes termos espectroscópicos para o estado emissor e fundamental, além de possuírem energia singular. Existem alguns fatores, como o poliedro de coordenação do íon, a sua distribuição eletrônica, a localização do estado tripleto do ligante em relação ao íon lantanídeo (SMIRNOVA et al., 2021) e a coordenação de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do metal, que influenciam nesse processo de luminescência dos íons lantanídeos.

A coordenação de moléculas de água, principalmente na primeira esfera de coordenação do  $Ln^{3+}$ , provoca a redução da eficiência quântica de emissão, já que os osciladores da molécula da água (O-H na  $H_2O$ ), assim como outros osciladores vibrônicos como C-H e N-H, interagem com os níveis de energia do centro metálico e, por conta disso, reduzem a intensidade e o tempo de emissão da radiação característica do  $Ln^{3+}$  (LI, MEI et al., 2021). Na Figura 11 está destacado o processo de retrodoação do  $Ln^{3+} \rightarrow$  ligante (TR), além

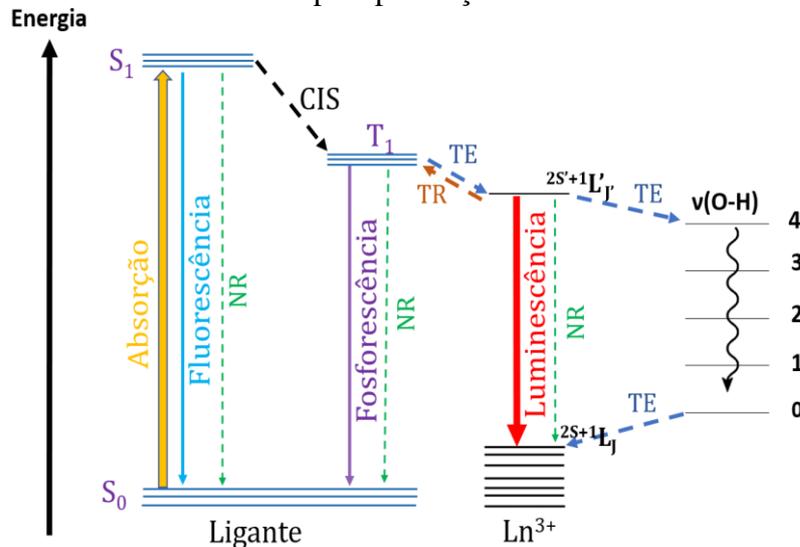
da supressão de energia que pode ser gerada pela coordenação de moléculas de água na esfera de coordenação do íon lantanídeo. Diante do exposto, alguns cuidados devem ser tomados na escolha do  $\text{Ln}^{3+}$  que irá constituir o centro metálico de uma MOF, além das condições de síntese e a escolha do ligante.

Figura 10 - Diagrama de Dieke - Níveis de energia da configuração 4f de alguns lantanídeos.



Fonte: NICHOLLS et al., 2010.

Figura 11 - Representação da retrotransferência (TR)  $\text{Ln}^{3+}$ -ligante e a supressão dos níveis emissores do  $\text{Ln}^{3+}$  pela presença de osciladores O-H da água.



Fonte: Adaptado de EINKAUF et al., 2017.

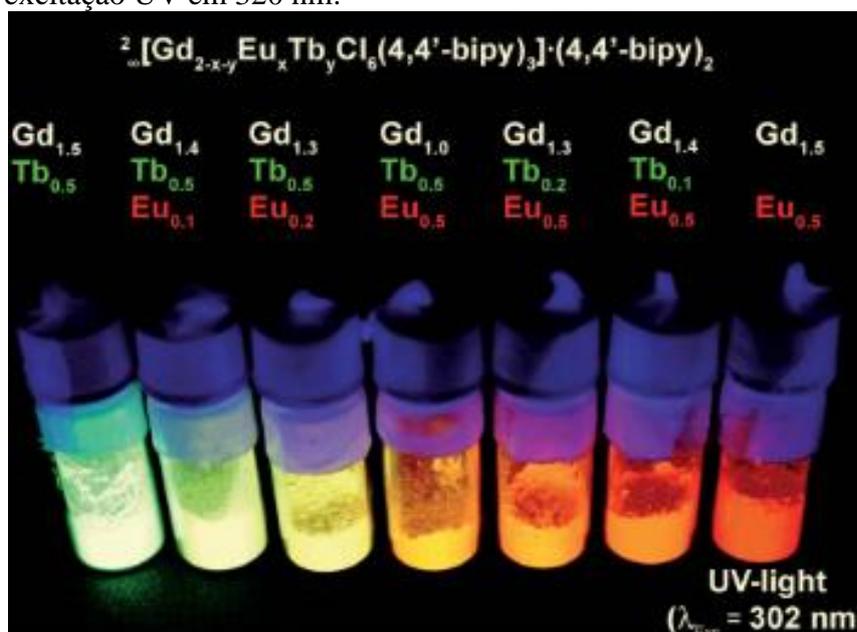
Dentre todos os íons lantanídeos, os que mais despertam interesse no que tange o processo de luminescência são os íons  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Uma vez que esses  $\text{Ln}^{3+}$  são caracterizados por possuírem emissão na região do visível (SWAVEY, 2019).

Fundamentado nesses atributos, a intensa e característica emissão de luz nas LnMOFs podem ser empregadas em distintos propósitos (GUO et al., 2017). A título de exemplo, Li e colaboradores produziram um sensor luminescente de estrutura metalo-orgânica de lantanídeo, tendo como finalidade a detecção de antibióticos – oxitetraciclina e tetraciclina – em água. Nesse trabalho, sintetizaram uma estrutura metalo-orgânica com íon térbio pelo método solvotémico cuja fórmula é dada por  $[\text{Tb}(\text{HL})\text{L}(\text{H}_2\text{O})]_n$ ,  $\text{H}_2\text{L}$  é o ácido salicílico. O material produzido apresentou-se como promissor sensor para detecção seletiva dos antibióticos. Por intermédio da extinção da luminescência foi observado que a LnMOF filtrou com eficácia os antibióticos dissolvidos na água (LI, CHONGLIANG et al., 2020).

Em se tratando de redes metalo-orgânicas de lantanídeos, tem-se, também, aquelas formadas por mais de um tipo desses cátions metálicos, gerando as chamadas “*Redes Metalo-Orgânicas Mistas de Lantanídeos*”, m-LnMOFs. Mesmo diante de todas as possíveis aplicações para a LnMOFs, a produção de m-LnMOFs, se justifica, pois, desempenham papéis importantes e fascinantes no que tange o desenvolvimento de polímeros de coordenação com emissões múltiplas, em diferentes escalas de cor. Visto que, a luminescência é uma das propriedades que mais desperta interesse dos pesquisadores nesse campo (WANG, YI et al., 2018), em geral, é possível a obtenção de emissões de cores diversificadas através da modificação e ajuste das proporções estequiométricas dos íons lantanídeos e do comprimento da radiação excitante (GAI et al., 2017).

(MATTHES et al., 2012) produziram uma série de m-LnMOFs que apresentaram diferentes cores de emissão com base nas alterações quantitativas de  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , utilizando uma fonte de excitação com comprimento de onda específico, como ilustrado na Figura 12. Essa possibilidade de emissão diversificada se torna extremamente atraente, podendo encontrar emprego em diversos tipos de marcadores, sensores, construções de displays, dentre outros.

Figura 12 - Fotoluminescência de uma série de m-LnMOF, com excitação UV em 320 nm.



Fonte: MATTHES et al., 2012.

Ainda, a título de exemplo, vários trabalhos são publicados utilizando as m-LnMOFs. Como reportado por Yang e colaboradores, que sintetizaram uma série de m-LnMOFs,  $[\text{Me}_2\text{NH}_2][\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  ( $y = 1-x$ ), com ligante tetracarboxilato. Ao variar as quantidades dos íons metálicos obteve-se uma m-LnMOF com alta estabilidade térmica e emissões de luz branca com a excitação apropriada. Vale ressaltar que essas m-LnMOFs têm despertado bastante interesse como nanotermômetros luminescentes, uma vez que é possível estabelecer relações entre as intensidades de emissões dos diferentes íons  $\text{Ln}^{3+}$  de acordo com pequenas variações de temperatura (YANG, YAN et al., 2017), permitindo a medição da temperatura em escalas nanométricas, por exemplo, em uma célula (PIÑOL et al., 2020).

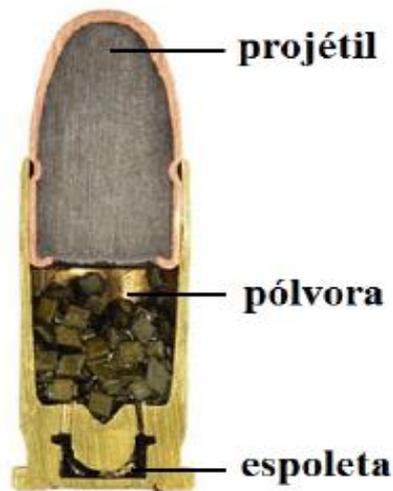
Dentre as variadas aplicações para tais materiais, a atuação como sensor se destaca, todavia, não somente como detector de temperatura. Li e colaboradores desenvolveram uma m-LnMOF contendo frações tanto de  $\text{Eu}^{3+}$  quanto de  $\text{Dy}^{3+}$   $[\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,18}\text{L}]_n$ ,  $\text{H}_4\text{L}$  é o ácido 5-(bis(4-carboxibenzil)amino-isoftálico) para detectar não somente mudanças no parâmetro temperatura, além dessa aplicabilidade, sua MOF possibilitou constatar porções de água em bioetanol. Para tal finalidade utilizou-se como ligante o ácido 5-bis(4-carboxibenzil)carboxiamino)isoftálico ( $\text{H}_4\text{L}$ ) (LI, HUI et al., 2019).

## 2.2 Redes metalo-orgânicas de lantanídeos como marcadores de munições

Os resíduos de tiros em armas de fogo (do inglês, *gunshot residues*) são partículas originadas após o disparo de um tiro (HERINGER; RANVILLE, 2018). Posterior a descarga de uma arma de fogo alguns compostos gasosos contendo substâncias orgânicas e inorgânicas são ejetados. Os resíduos eliminados são preponderantemente de origem inorgânica (IGSR), entretanto, os resíduos oriundos da combustão do material propelente são orgânicos (OGSR). Os GSR são evidências cruciais na resolução de um crime, auxiliando de maneira essencial na investigação forense (HARSHEY; DAS; SRIVASTAVA, 2020).

Os IGSR e OGSR são gerados a partir dos componentes contidos nas munições. Um cartucho é constituído basicamente da espoleta, do propelente, tal como a pólvora, e do projétil. Após o disparo, a espoleta fornece a faísca necessária para a ocorrência da combustão da pólvora e, com isso, o projétil é expelido (DOTY et al., 2016).). A Figura 13 ilustra um esquema interno de uma munição.

Figura 13 - Representação interna de uma munição.



Fonte: A autora, 2020.

Por intermédio dos GSR o especialista em análise forense pode determinar vários parâmetros envolvidos em uma descarga de arma de fogo, a título de exemplo, analisar os envolvidos na cena do crime, buscar o responsável pelo disparo da arma e o quão afastado o atirador se encontrava do alvo (WERNER et al., 2020). Além dessas descobertas, é possível determinar, pela análise dos resíduos qual o tipo de arma, o fabricante e a munição utilizada. Por isso, essa evidência corrobora de maneira significativa em investigações criminais (VACHON; MARTINEZ, 2019).

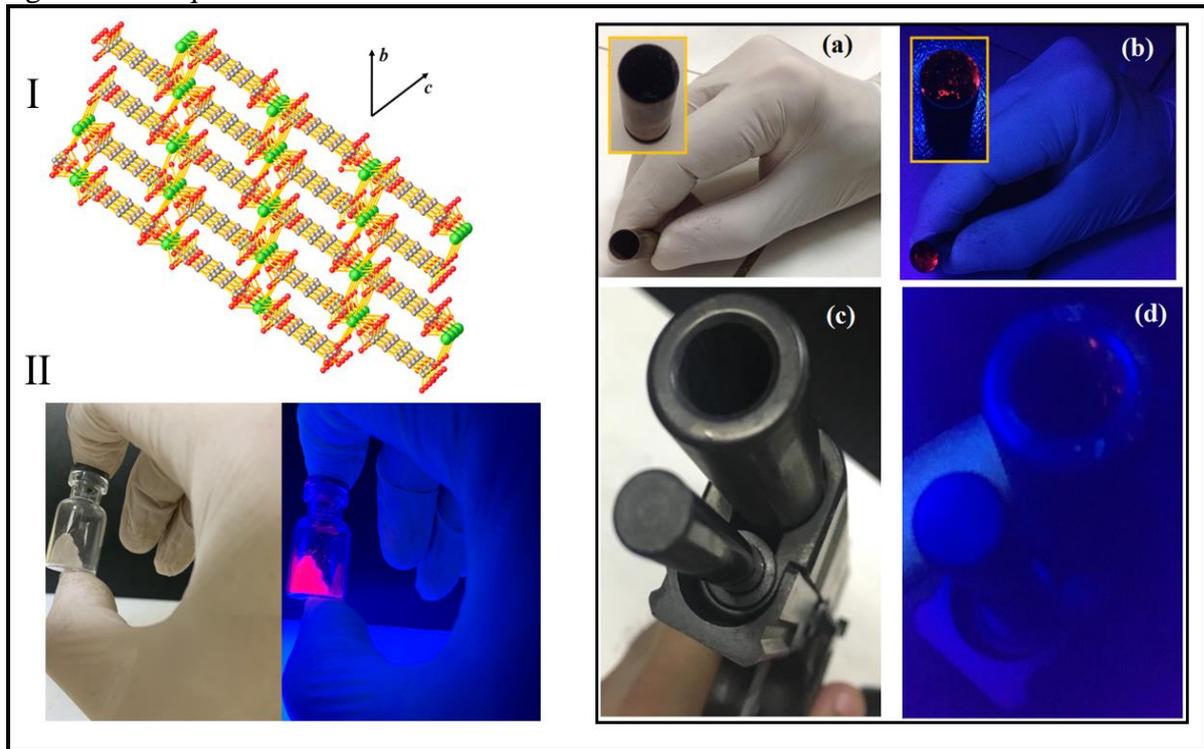
Uma classe de compostos que vem atuando como eficientes marcadores em munições de armas de fogo são as MOFs de íons lantanídeos. Nestes casos, os resíduos de tiros gerados se apresentarão luminescentes, podendo ser detectados pela simples inspeção de uma luz negra. Entretanto, existem alguns pré-requisitos para tais compostos atuarem como marcadores em munições: durante o disparo em uma arma de fogo, a temperatura pode atingir até 2000 °C (MARTINY; PINTO, 2008), logo, é de suma importância que os compostos empregados possuam uma elevada intensidade de emissão (para que possam ser detectados com uma luz UV) além de uma elevada estabilidade térmica. É exatamente dentro desses requisitos cruciais que se encaixam as redes metalo-orgânicas de lantanídeos (LnMOFs) e redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos (m-LnMOFs).

Alguns trabalhos utilizando LnMOFs como marcadores de munições tem sido publicados, destacando-se o trabalho de Lucena e colaboradores, que sintetizaram, caracterizaram e empregaram a MOF [Eu(BTC)]<sub>n</sub> (BTC<sup>3-</sup> = 1,3,5-benzenotricarboxilato) como um eficiente marcador em munições de 9 mm (LUCENA et al., 2017). Em um outro trabalho, Weber e colaboradores utilizaram três diferentes MOFs de Eu<sup>3+</sup> em um completo estudo acerca de diversos parâmetros que podem ser analisados em um contexto forense, tais como: posição do atirador, distância do disparo, influência do tipo de arma na dispersão dos LGSR encontradas nas mãos do atirador, dentre outros (AROUCA et al., 2017).

Em um trabalho recentemente publicado pelo Grupo de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos (GQCEL), do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Marques e colaboradores sintetizaram, caracterizaram e realizaram o estudo fotofísico de uma LnMOF inédita e a empregaram como marcador de munição, cuja fórmula é dada por [Eu(Hbttec)]<sub>n</sub> (H<sub>4</sub>btttec = ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato) (Figura I), como observado na Figura 14. Devido a sua intensa fotoluminescência (Figura II) e elevada estabilidade térmica (de aproximadamente 489 °C), esse composto foi utilizado como um marcador de resíduo de tiro em uma pistola (calibre .40), onde foi notado uma eficiente detecção de resíduo de tiro luminescentes (LGSR) no cartucho deflagrado Figura 14b, dentro do cano da arma Figura 14d no chão e no alvo (MARQUES et al., 2020).

Da mesma forma, o nosso grupo de pesquisa – GQCEL –, anteriormente, atuou na síntese, caracterização e emprego de uma LnMOF isoestrutural, de fórmula [Tb(Hbttec)]<sub>n</sub>, (SILVA et al., 2019a) que foi empregada como um marcador luminescente verde, para munições de pistola .40 com estabilidade térmica também elevada (de aproximadamente 470 °C).

Figura 14 - Esquema da estrutura e dos resíduos de tiros luminescentes encontrados.



Legenda: (I) Estrutura cristalina da LnMOF; (II) Intensa luminescência da LnMOF quando irradiada com luz UV; (c) e (d) LGSR no cartucho deflagrado e dentro do cano da pistola, respectivamente, detectáveis sob luz UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) (melhor visualização pode ser observada na Figura do autor).

Fonte: Adaptado de MARQUES et al., 2020.

Vale ressaltar, que as LnMOFs sintetizadas pelo nosso grupo possuem as maiores estabilidades térmicas, dentre todas as MOFs análogas publicadas. Tal grupo, em 2017, participou da produção e caracterização de uma nova LnMOF, de fórmula  $[\text{Eu}_2(\text{btec})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{btec}^{4-}$  = ânion 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato). Nesse caso, a estabilidade térmica observada foi de aproximadamente  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . O composto apresentou emissão vermelha intensa ao ser excitado com luz UV. Tal fato é de extrema importância, uma vez que quanto maior a estabilidade térmica, menor quantidade de LnMOF pode ser adicionada dentro da munição, não comprometendo o disparo da arma de fogo. Dentro desse contexto, surge a ideia de execução deste projeto: a síntese e o emprego de m-LnMOFs, de fórmula geral:  $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{Hbtec})]_n$  como marcadores de tiros em arma de fogo. A literatura não reporta a estrutura dessas m-LnMOFs, e muito menos a sua utilização como marcadores de munições. O emprego dessas m-LnMOFs pode trazer uma identidade única para vários tipos de munições, dado pelas diferentes porcentagens de íons lantanídeos nesses compostos, gerando espectros e cores de emissão distintas.

No que concerne à importância para a sociedade, tal aplicação vem se tornando de importância crucial, visto que o Brasil apresenta um vasto arsenal. O anuário brasileiro de

segurança pública de 2021 (TRINDADE et al., 2021) inferiu que um em cada 100 brasileiros possuem ao menos uma arma de fogo. Com a implementação do atual governo brasileiro a quantidade de civis armados sofreu um crescente histórico, resultado das flexibilizações das normas que gerenciam tal distribuição. Só em 2020 foram registradas 186.071 novas armas, o que resultou em um aumento de 97,1% em relação ao ano anterior.

De acordo com o mesmo anuário, há 1.279.491 armas de fogo registradas pela Polícia Federal, um incremento de 100,6% desde 2017. O resultado disso é observado no número de homicídios por meio desse instrumento. Foram registradas 50.033 vítimas por mortes violentas intencionais (MVI) em 2020, um aumento de 4%, e desse montante, 78,0% dos casos foram provenientes de perfurações por armas de fogo. Em 2019 as MVI eram de 72,5% oriundas pelo emprego do mesmo instrumento. Para se ter uma noção da dimensão desses números, nosso índice de homicídios é 30 vezes maior do que o do continente Europeu, e segundo o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea), tais homicídios equivalem à queda de um Boeing 747 lotado, diariamente.

A magnitude de tais números só demonstra a gravidade da situação e a necessidade de um controle mais rígido sobre a disseminação dessas armas e a sua utilização. Nesse sentido, a ciência pode fornecer diversas ferramentas que auxiliem as autoridades policiais, para que possam trabalhar de forma mais eficiente na resolução dos crimes.

Assim, o intuito deste trabalho está focado na possibilidade de diferentes porcentagens de íons lantanídeos nas redes metalo-orgânicas, o que pode auxiliar para a formação de uma espécie de “impressão digital” para a munição marcada, podendo ainda prever a sua origem. Adicionalmente, devido ao caráter inédito dessas estruturas, o trabalho também possui uma importante contribuição dentro da química de coordenação e espectroscopia, já que tais compostos serão estruturalmente caracterizados e seus mecanismos de transferência de energia serão qualitativamente elucidados.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS.

A metodologia para a execução dessa dissertação foi fragmentada em três pontos principais. Primeiramente, realizou-se as sínteses e caracterização estrutural das m-LnMOFs propostas, através de técnicas analíticas e espectroscópicas, tais como: análise elementar (%C e %H), análise térmica (curvas TG e dTG), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e Raman. Ainda, foram obtidos os difratogramas de todas as m-LnMOFs sintetizadas, trazendo importantes informações estruturais. Em sequência, realizou-se o completo estudo de transferência de energia em tais compostos e, por último a m-LnMOF mais promissora foi investigada como marcador de munições em armas de fogo.

#### 3.1 Materiais e reagentes

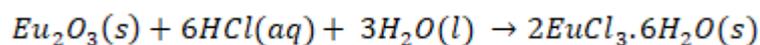
##### 3.1.1 Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados nas sínteses das nove estruturas metalo-orgânicas mistas foram: o ligante, os sais de íons lantanídeos, além de água destilada como solvente. O primeiro foi utilizado em sua forma comercial. Trata-se do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>4</sub>) (peso molecular: 254,15 g/mol), possuindo 96% de pureza, comercializado pela Sigma-Aldrich.

O cloreto de térbio hexahidratado (TbCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) (peso molecular: 373,38 g/mol) com pureza de 99,9%, também foi utilizado em sua forma comercial, obtido da Sigma-Aldrich. Por outro lado, o cloreto de európio hexahidratado (EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) foi obtido no laboratório do Grupo de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos (GQCEL), por intermédio da reação entre o Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e HCl P.A. (37% m/m). A água destilada foi obtida pelo mesmo grupo de pesquisa.

### 3.1.2 Síntese do sal do íon $\text{Eu}^{3+}$ (cloreto de európio hexahidratado)

Para a síntese do cloreto de európio hexahidratado ( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), adaptada de (ZHANG, MINGQUAN et al., 2019), utilizou-se 1,0053 g de óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ). Ao óxido, contido em um bécker de 50 mL, adicionou-se aproximadamente 25 mL de água destilada formando-se uma suspensão de cor branca. Com o sistema sob agitação constante, foi iniciada a adição gota-a-gota de ácido clorídrico (HCl) concentrado (37% m/m) até que a mistura se tornasse uma solução incolor. Após isso, a solução foi transferida para um recipiente de vidro, possuindo parede curta, e sob agitação constante foi aquecida até a ebulição. Nesse instante o pH é aproximadamente zero, por isso, foram realizadas várias adições de água destilada – pela parede do recipiente – seguida de evaporações sequenciais, até a quase cristalização do sal. Esse procedimento foi repetido até obter-se o pH em torno de 6. Todo o solvente foi evaporado, após a obtenção do pH almejado, até que o sólido fosse formado. Por último, o  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi cristalizado e seco, em aproximadamente 200 mL de acetona, até a obtenção do sólido branco cujo rendimento foi de cerca de 84%. A reação é descrita a seguir:



### 3.2 **Síntese e caracterização estrutural das LnMOFs mistas (m-LnMOFs)**

Nesse trabalho seguiu-se o procedimento de síntese baseados em dois artigos publicados pelo nosso Grupo (Grupo de Química de Coordenação e Espectroscopia de Lantanídeos – GQCEL), (MARQUES et al., 2020; SILVA et al., 2019a). Por intermédio do método hidrotérmico foram sintetizadas as redes metalo-orgânicas mistas propostas. Para tanto, utilizou-se 0,393 mmol (0,1000 g) do ácido  $\text{H}_4\text{btec}$ , como ligante. Respeitando-se as diferentes proporções estequiométricas dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , propostas em cada fórmula das m-LnMOFs, aferiu-se a massa dos respectivos cloretos de lantanídeos hexahidratados totalizando 0,393 mmol. Para efeito de futura comparação das propriedades espectroscópicas os compostos com as LnMOFs homometálicas, a  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  e a  $[\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n$ , também

foram sintetizados. A Tabela 2 mostra as respectivas fórmulas mínimas das m-LnMOFs sintetizadas, e o rendimento reacional para cada um desses compostos sintetizados.

Tabela 2 - Fórmula das m-LnMOFs e rendimento reacional.

<b>Código de síntese</b>	<b>m-LnMOF</b>	<b>Rendimento (%)</b>
J10/21	[Eu <sub>0,1</sub> Tb <sub>0,9</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	69,5
J08/21	[Eu <sub>0,2</sub> Tb <sub>0,8</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	92,5
J04/21	[Eu <sub>0,3</sub> Tb <sub>0,7</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	87,3
J11/21	[Eu <sub>0,4</sub> Tb <sub>0,6</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	81,6
J03/21	[Eu <sub>0,5</sub> Tb <sub>0,5</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	79,9
J13/21	[Eu <sub>0,6</sub> Tb <sub>0,4</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	83,7
J17/21	[Eu <sub>0,7</sub> Tb <sub>0,3</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	89,9
J19/21	[Eu <sub>0,8</sub> Tb <sub>0,2</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	84,9
J01/22	[Eu <sub>0,9</sub> Tb <sub>0,1</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	94,6

Fonte: A autora, 2022.

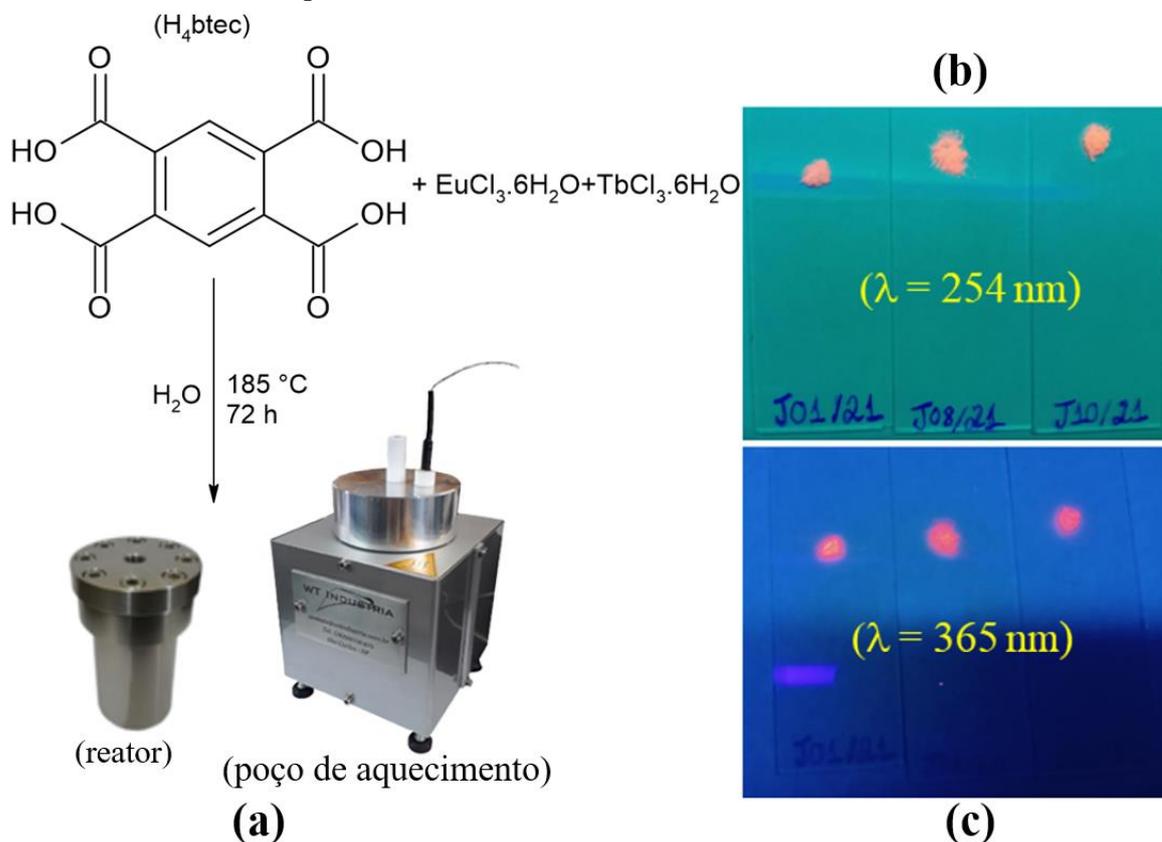
A rota sintética Figura 15a consistiu na pesagem dos respectivos precursores, dissolvendo-se, posteriormente, cada sal de lantanídeo em 2,5 mL de água destilada. Por outro lado, ao ligante foram adicionados 7 mL de água destilada, observando-se a formação de uma suspensão branca. Os três sistemas, separadamente, foram levados ao banho de ultrassom, por 3 minutos, para potencializar a mistura do sólido ao solvente. Feito isso, as soluções dos sais de lantanídeos foram vertidas ao bécker em que estava contido o ligante, sob agitação constante. Para tanto, realizou-se lavagem quantitativa com cerca de 1,5 mL de água destilada nos recipientes dos íons metálicos.

Após isso, o sistema ficou sob agitação constante por 2 horas. Posteriormente, a mistura reacional foi transferida ao copo de teflon, com capacidade de 60 mL, realizando-se uma lavagem quantitativa com 1,5 mL do solvente. O recipiente de teflon foi inserido em um reator de aço e levado ao forno multi-rampas, com programação controlada de temperatura (185 °C, durante 72 h) Figura 15a.

Após as 72 horas de reação, ocorreu um resfriamento do sistema, durante 24 horas. O material obtido foi filtrado, obtendo-se um sólido de coloração branca e bastante cristalino, que foi seco à temperatura ambiente. Os sólidos obtidos se mostraram bastante luminescentes, quando excitados com uma luz ultravioleta (nos comprimentos de onda de 254 nm e 365 nm) Figura 15b e Figura 15c, respectivamente. Vale destacar que todas as m-LnMOFs foram

sintetizadas através da mesma rota sintética, variando as massas dos respectivos cloretos de lantanídeos hexahidratados.

Figura 15 (a) Rota sintética para a produção das m-LnMOFs. (b) e (c) emissões de algumas m-LnMOFs sintetizadas, quando excitadas em 254 nm e 365 nm.



Fonte: A autora, 2022.

Obtidas as m-LnMOFs, essas foram totalmente caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Raman, difração de raios X por policristal, análise elemental (% C, H), estudo fotofísico das m-LnMOFs (espectros de excitação e emissão, nas temperaturas ambiente e em 77 K, além da variação de temperatura entre 77 K e 477 K para a [Eu<sub>0,1</sub>Tb<sub>0,9</sub>(Hbtec)]<sub>n</sub>, e obtenção das curvas TG/dTG. Através dessas técnicas, selecionou-se a m-LnMOF com elevada estabilidade térmica juntamente com o espectro de emissão dual mais característico, para ser, por fim, testada como marcador de munições em armas de fogo.

### 3.3 Caracterizações

#### 3.3.1 Análise elementar (% C, H)

A determinação do teor de C e H foi realizada utilizando-se um aparelho Perkin-Elmer modelo 2400. Tal análise foi realizada na Central Analítica, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

#### 3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e Raman

A obtenção dos espectros vibracionais na região do infravermelho ( $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ) foi realizada em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), para tal análise, utilizou-se o modo reflectância total atenuada (ATR). Tais medidas foram realizadas tanto na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) quanto no Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de fora (UFJF). No primeiro laboratório o equipamento possui marca Perkin Elmer e modelo Spectrum One, as análises realizadas foram submetidas a resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  com acumulação de 8 varreduras. No segundo, utilizou-se um cristal de ZnSe e varredura média de 256.

Os espectros Raman foram coletados por meio de um espectrômetro Raman com um laser de comprimento de onda de excitação de  $1064\text{ nm}$  (potência de  $10\text{mW}$ ), varredura de 256 pertencente ao Departamento de Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de fora (UFJF).

#### 3.3.3 Difração de raios X de policristais

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF-RJ). O equipamento utilizado foi um difratômetro Panalytical Xpert Pro, que

possui como fonte de raios X um tubo onde o anodo é constituído de cobre, cuja radiação característica  $Cu_{K\alpha}$  tem comprimento de onda de  $1,54187 \text{ \AA}$ . O equipamento trabalha com uma tensão em 45 kV e corrente de 45 mA. A geometria utilizada foi a Bragg-Brentano em um intervalo de varredura de  $8-70^\circ$  em  $2\theta$ , com passo de  $0,0131^\circ$ , totalizando uma hora de medida.

### 3.3.4 Análise térmica

A obtenção das curvas termogravimétricas (TGA-DTA) foi alcançada através do equipamento Q50 da TA Instruments. Todas as análises foram obtidas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). A faixa de temperatura de trabalho foi de 50 até  $800^\circ\text{C}$ , com velocidade  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os aquecimentos foram realizados em atmosfera de  $\text{N}_2$ .

### 3.3.5 Estudo fotofísico

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos por intermédio de um espectrofluorímetro Jobin Yvon, cujo modelo é o Fluorolog FL-322, equipado com fotomultiplicadora Hamamatsu R928. A lâmpada utilizada para a excitação das amostras é constituída de xenônio de 450W. O equipamento contém monocromador duplo TRIAX 320 tanto para excitação quanto para a emissão. Tais dados foram obtidos através do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP, Araraquara).

## 3.4 **Aplicação da $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ como marcador luminescente de resíduo de tiros**

A m-LnMOF  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  previamente selecionada, de acordo com as suas propriedades emissivas (emissão dual, de ambos os íons lantanídeos utilizados) e estabilidade

térmica, foi testada como marcador de munições de uma pistola 58HC plus .380 ACP e um revólver calibre 38, ambas as armas de fogo da marca Taurus. Essas armas foram escolhidas, pois possuem mecanismos de disparos completamente diferentes, sendo ainda, o revólver calibre 38 uma arma de fogo bastante disseminada. Os testes foram realizados em um *stand* de tiros particular e regularizado, localizado na cidade de Juiz de Fora - Minas Gerais, com auxílio de um instrutor de tiros credenciado. Para isso, foram efetuados três disparos, com distância de 6 cm do alvo. Realizados os disparos, as partículas luminescentes provenientes das munições marcadas com a  $[Eu_{0,1}Tb_{0,9}(Hbtec)]_n$  foram identificadas com a utilização de uma lâmpada de UV, na própria cena em que ocorreram os disparos, além de serem fotografadas. Os dois primeiros disparos foram dados utilizando-se uma pistola .380, com munição do tipo GOLD REX (+P) da CBC (Companhia Brasileira de Cartuchos) e um terceiro disparo através do revólver calibre 38, utilizando uma munição 38 SPL (CBC), como pode ser visto pela Figura 16.

Figura 16 - Armas e munições utilizadas nos testes de tiros.

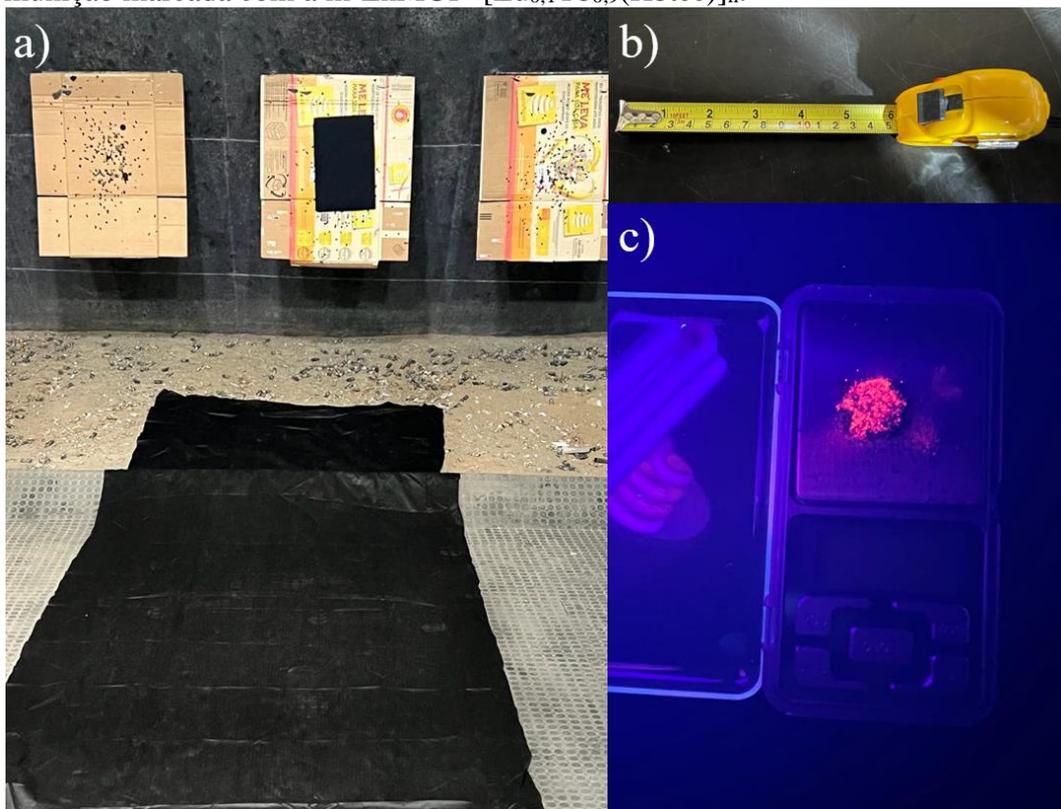


Legenda: (I) Pistola 58HC plus 380 ACP em (d), (a)-(c) munições; (II) Revólver calibre 38 em (d), (a)-(c) munições.

Fonte: A autora, 2022.

Os alvos foram feitos com papelões revestidos de tecido de algodão preto, medindo, aproximadamente, 20 x 30 cm. O chão foi revestido por TNT preto (70 x 300 cm) cobrindo a área abaixo do alvo e do atirador, Figura 17. Sendo ambos trocados a cada novo disparo. Todos os disparos foram dados por apenas um atirador, sendo este, higienizado com álcool 70° e inspecionado sob uma lâmpada UV antes dos disparos subsequentes. Todas as munições foram devidamente marcadas com a m-LnMOF em outro ambiente pelo próprio instrutor de tiros. Para isso, as munições foram desmontadas utilizando-se um martelo de inércia, a m-LnMOF foi adicionada à pólvora, como mostrado na Figura 17(c) e, então, a munição marcada foi fechada, unindo-se o estojo ao projétil, através de uma prensa de recarga de munições.

Figura 17 - (a) Local do disparo, (b) distância utilizada no disparo (c) munição marcada com a m-LnMOF  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ .



Fonte: A autora, 2022.

O primeiro disparo ocorreu com a utilização de 40 mg da  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  e o segundo com o dobro da massa, ambos foram oriundos da pistola .380 e o terceiro tiro foi realizado utilizando-se, também, 40 mg da  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ , por meio do revólver calibre 38. Os

disparos oriundos dos diferentes tipos de armas foram investigados quanto a dispersão das partículas luminescentes no ambiente forense.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise elementar (% C, H)

A determinação do teor de carbono e hidrogênio nas amostras sintetizadas foi obtida a fim de certificar-se de que as m-LnMOFs possuíam a quantidade estequiométrica do ligante almejada, o que foi realizada com base na fórmula mínima das m-LnMOFs sintetizadas  $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{C}_{10}\text{H}_3\text{O}_8)]_n$ .

Tabela 3 - Teor de C e H para as m-LnMOFs.

Compostos	Teor elementar			
	% C <sub>(calculado)</sub>	% C <sub>(exp.)</sub>	% H <sub>(calculado)</sub>	% H <sub>(exp.)</sub>
$[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$	29,31	30,01	0,73	0,74
$[\text{Eu}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}(\text{Hbtec})]_n$	29,36	29,45	0,73	0,73
$[\text{Eu}_{0,3}\text{Tb}_{0,7}(\text{Hbtec})]_n$	29,41	29,55	0,74	0,74
$[\text{Eu}_{0,4}\text{Tb}_{0,6}(\text{Hbtec})]_n$	29,46	29,76	0,74	0,74
$[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{Hbtec})]_n$	29,52	29,74	0,74	0,73
$[\text{Eu}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}(\text{Hbtec})]_n$	29,57	29,51	0,74	0,74
$[\text{Eu}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}(\text{Hbtec})]_n$	29,62	29,82	0,74	0,75
$[\text{Eu}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}(\text{Hbtec})]_n$	29,67	29,88	0,74	0,74
$[\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}(\text{Hbtec})]_n$	29,72	30,00	0,74	0,74

Fonte: A autora, 2022.

Tais dados revelam que as quantidades de carbono e hidrogênio experimentais possuem uma ótima relação com os dados calculados, com erros menores que 2,4%.

## 4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e Raman

A espectroscopia Raman e no infravermelho são técnicas importantes, visto que dentre várias funções, permitem inferir os tipos de grupos funcionais presentes em uma estrutura química. Ambas as técnicas espectroscópicas se baseiam na interação da radiação eletromagnética com a matéria, todavia, trata-se de fenômenos distintos. A primeira, se baseia no espalhamento Raman inelástico da luz monocromática incidida no material. A espectroscopia na região do infravermelho, por outro lado, se fundamenta na absorção da radiação pela amostra. Com essa excitação, a molécula está sujeita a mudança de nível vibracional. A ressonância de energia entre a energia eletromagnética incidida e os níveis vibracionais ocorrem quando a frequência da radiação é equivalente à vibração natural da molécula (SALA, 2008).

O espectro vibracional na região do infravermelho é gerado por meio da variação que ocorre no momento de dipolo elétrico na estrutura molecular investigada, do contrário, essa vibração não é ativa no infravermelho. O espalhamento Raman também apresenta restrições, porém, nessa técnica, a restrição é dada pela variação da polarizabilidade molecular.

A Figura 18 mostra o espectro de absorção do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, utilizado nas sínteses. Neste espectro, podemos observar uma banda centrada em  $3055\text{ cm}^{-1}$ , sendo atribuídas ao modo de estiramento C-H, presente no anel aromático –  $\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$ . Na faixa de  $2732\text{-}3125\text{ cm}^{-1}$  uma banda larga de  $\nu(\text{OH})$  é observada. Esse alargamento ocorre, uma vez que há dimerização pelas ligações de hidrogênios entre as moléculas do ligante. Ainda, uma banda de alta intensidade e centrada em  $1695\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuída ao estiramento dos grupos carbonila –  $\nu(\text{CO})$ , características de ácido carboxílico. Adicionalmente, bandas dadas pelo estiramento da ligação C=C (do anel aromático), são localizadas em  $1505\text{ cm}^{-1}$  e  $1576\text{ cm}^{-1}$ .

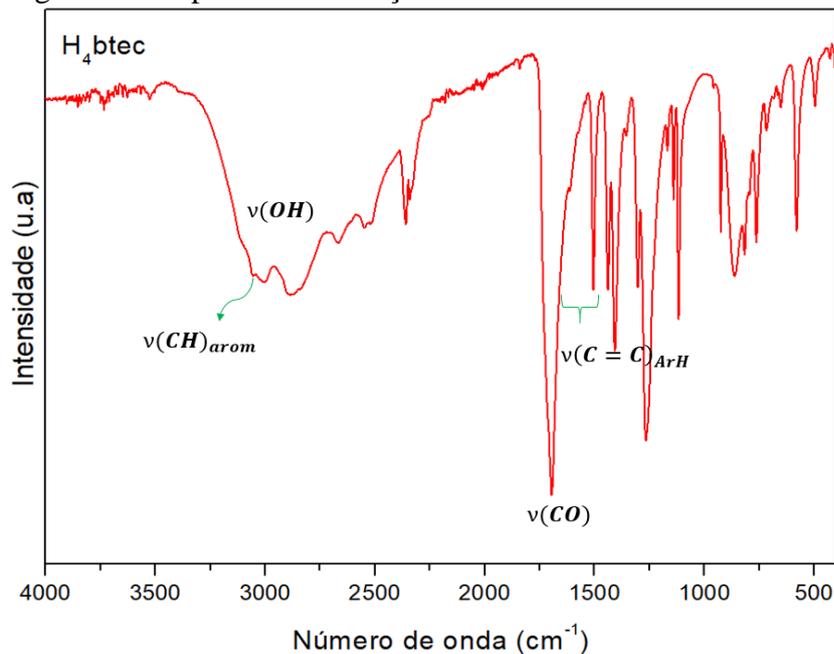
Ao se investigar um composto de coordenação que possua ânions carboxilatos, é possível inferir o modo de coordenação deste ligante por intermédio dos valores dos números de ondas característicos do estiramento simétrico –  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$  e assimétrico –  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$  deste grupo: essa análise é feita com base na diferença ( $\Delta$ ) entre o número de onda do estiramento simétrico e assimétrico do grupo  $\text{COO}^-$  do sal de sódio (do respectivo ligante) e dos compostos sintetizados.

O espectro de absorção na região do infravermelho do sal de sódio ( $\text{Na}_4\text{btec}$ ) é ilustrado na Figura 19. As bandas atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico aparecem em  $1610\text{ cm}^{-1}$  e  $1421\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Assim, considerando  $[\Delta = \nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)]$ , o valor encontrado para o respectivo sal de sódio foi de  $\Delta_{\text{sal de sódio}} = 189\text{ cm}^{-1}$ . Segundo (DEACON; PHILLIPS, 1980), caso os valores encontrados de  $\Delta$  para o complexo seja semelhante ao observado para a espécie iônica, tem-se o modo de coordenação em ponte do grupo carboxilato.

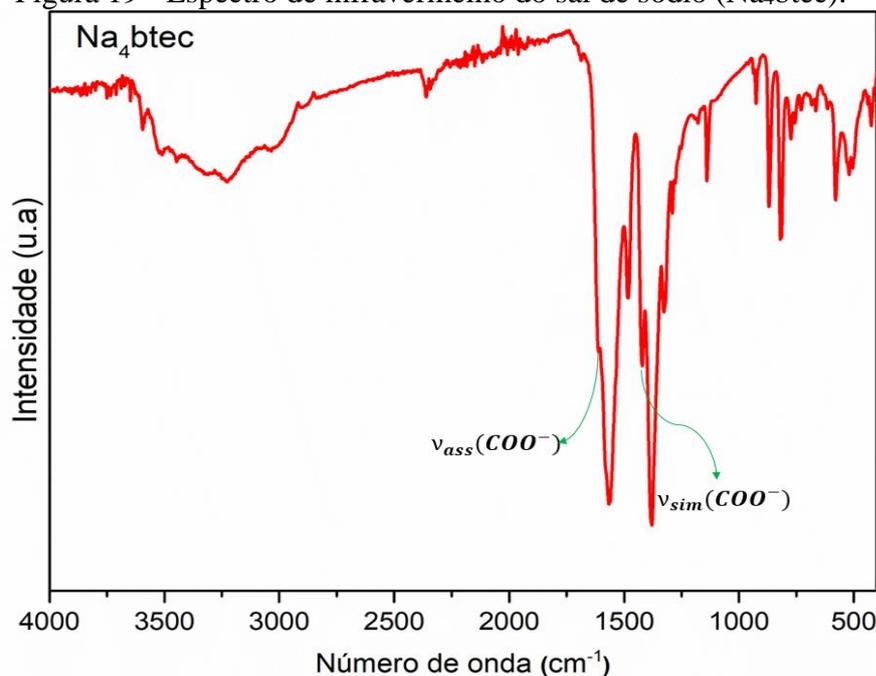
Contudo, caso o valor de  $\Delta$  do complexo seja maior ao do sal de sódio, temos os grupos  $\text{COO}^-$  atuando em um modo de coordenação monodentado. Por fim, um valor de  $\Delta$  do complexo inferior ao  $\Delta$  da espécie iônica, sugere um modo de coordenação bidentado para os grupos carboxilatos.

Figura 18 - Espectro de absorção no infravermelho do ácido  $\text{H}_4\text{btec}$ .



Fonte: A autora, 2022.

Figura 19 - Espectro de infravermelho do sal de sódio ( $\text{Na}_4\text{btec}$ ).



Fonte: A autora, 2022.

Os espectros de absorção na região do infravermelho e Raman das  $m\text{-LnMOFs}$  são ilustrados na Figura 20. Esses espectros apresentam perfis de bandas semelhantes, sugerindo que os compostos sintetizados formem uma série isoestrutural. Devido a isso, será utilizado como exemplo representativo para discussão espectroscópica o composto  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ .

No espectro de absorção no infravermelho deste composto, encontra-se uma banda fina e de média intensidade centrada em 1672  $\text{cm}^{-1}$  característica de estiramento do grupo carbonila  $\nu(\text{CO})$ , uma banda larga e pouco intensa, inferida como de  $\nu(\text{OH})$ , centrada em 2764  $\text{cm}^{-1}$ , visto que nem todos os grupos carboxilas estão desprotonados, o que indica que o ligante possui carga parcial negativa e igual a 3- ( $\text{Hbtec}^{3-}$ ).

Outras bandas encontradas que corroboram com a estrutura do ligante utilizado são dadas pelo tipo de ligação  $\text{C}=\text{C}$  do anel aromático. O infravermelho revelou duas bandas de média intensidade localizadas em 1595 e 1504  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, dadas pelo  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de aromático. Para mais, há uma banda de estiramento assimétrico  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$  em torno de 1613  $\text{cm}^{-1}$  e duas bandas de  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ , em 1462  $\text{cm}^{-1}$  e 1382  $\text{cm}^{-1}$ . Nos espectros Raman é possível identificar com mais nitidez as bandas referentes ao estiramento  $\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$ , aparecendo na faixa de 3047 a 3055  $\text{cm}^{-1}$ .

Esses valores sugerem que os modos de coordenação dos grupos  $\text{COO}^-$  são bidentado e monodentado, dado que o  $\Delta\nu_1 = 151 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta\nu_2 = 231 \text{ cm}^{-1}$ , sendo essas diferenças inferior e superior, respectivamente, ao respectivo  $\Delta$  do precursor iônico. Dessa forma, os

modos de coordenação quelato e monodentado estão presentes para todas as m-LnMOFs sintetizadas.

Figura 20 - Espectros de infravermelho e Raman das m-LnMOFs (continua)

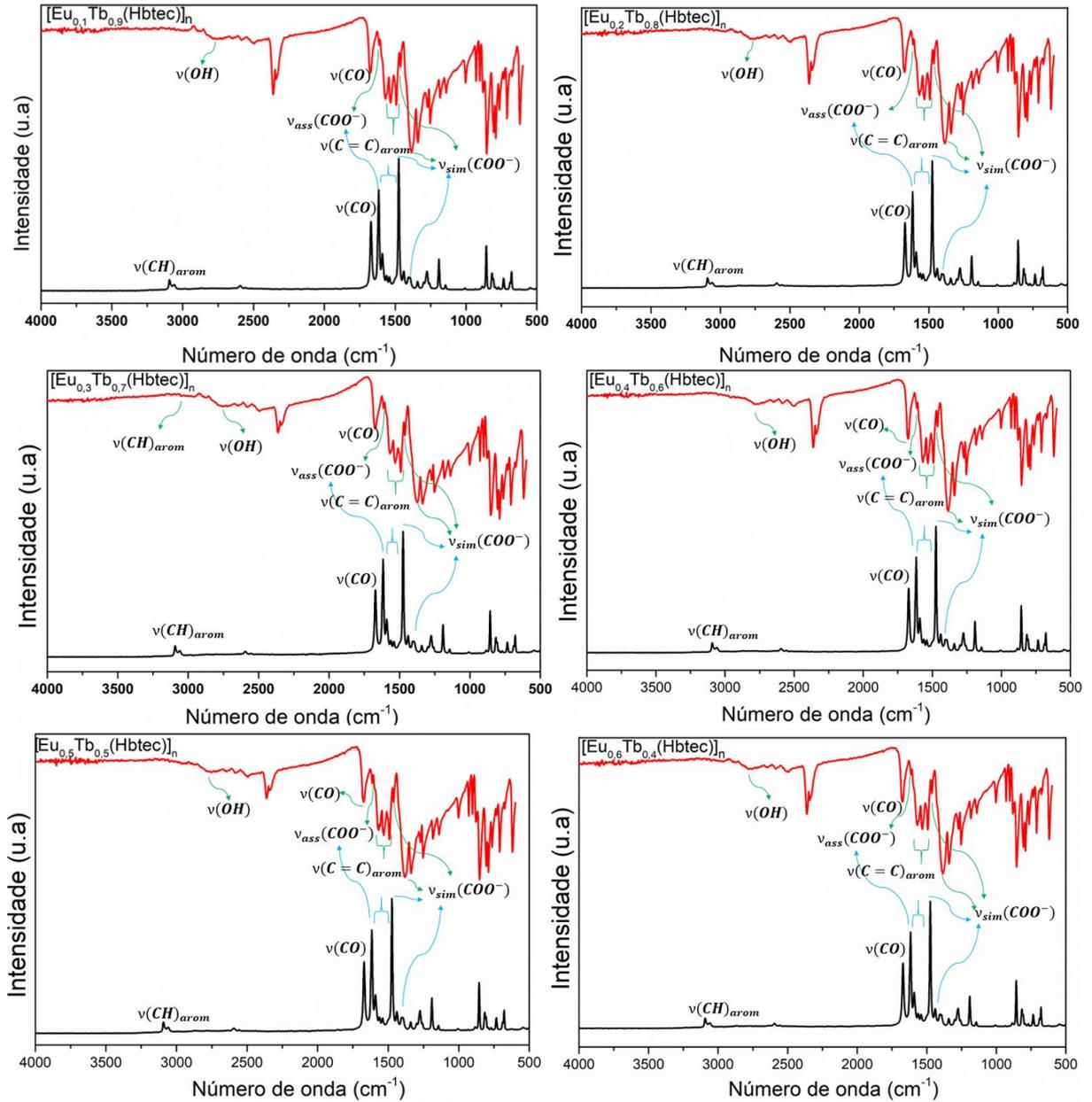
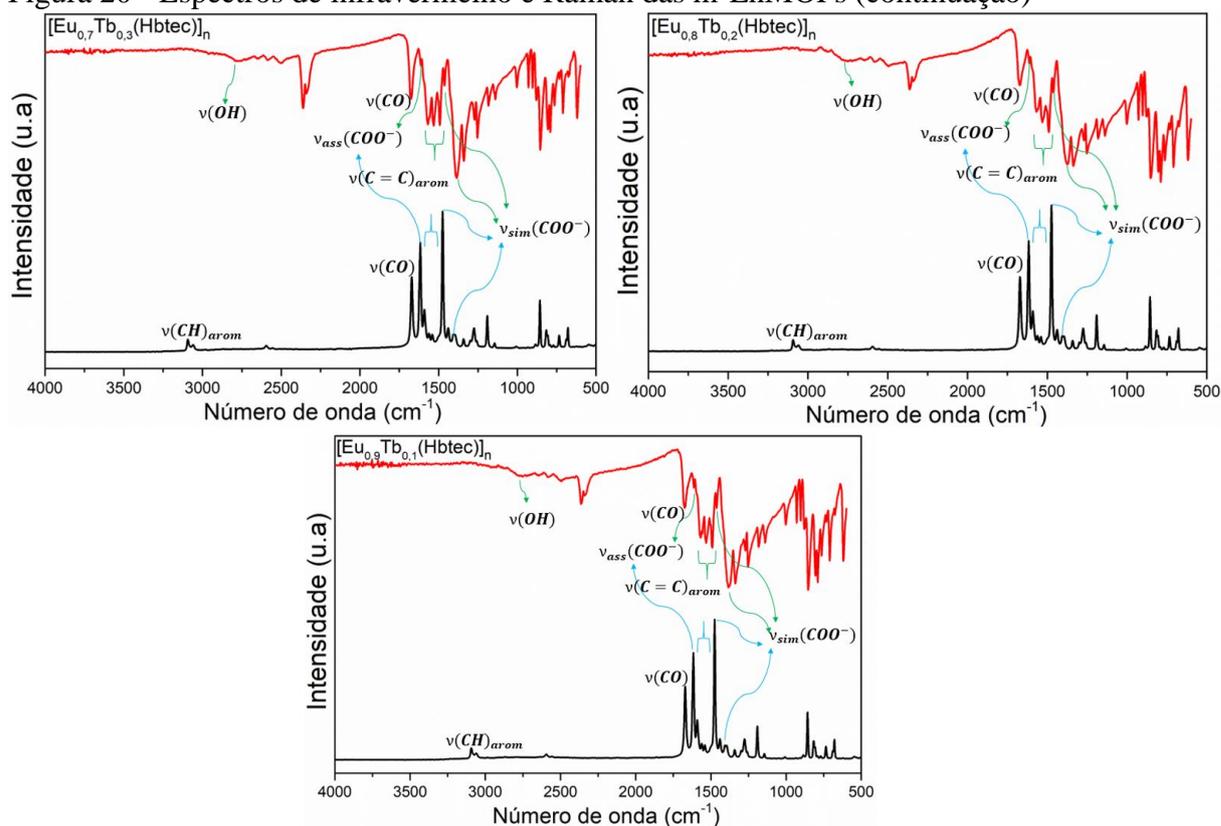


Figura 20 - Espectros de infravermelho e Raman das m-LnMOFs (continuação)



Fonte: A autora, 2022.

A Tabela 4 lista as principais bandas de absorção destacadas nos espectros anteriores, distinguindo os tipos de ligação existentes nas estruturas químicas e o respectivo número de onda o qual a banda está centrada no espectro para cada composto sintetizado. Fica evidenciado, com essa Tabela, que os modos de vibração dos grupos CO e OH, para as m-LnMOFs, possuem seus valores deslocados para menores números de onda, quando comparados aos mesmos modos vibracionais no ligante H<sub>4</sub>btec livre.

Isso se deve ao fato de os íons lantanídeos serem, de acordo com o princípio de Pearson, ácidos duros, com isso, como mencionado no início desse trabalho, esses íons interagem mais fortemente com bases duras, como o **O**, contido na estrutura do ligante. Dessa forma, a sua coordenação ao **O** irá resultar em deslocamentos no número de onda das bandas citadas para uma região com energia inferior ao do ligante livre. Essa evidência indica que ocorreu a coordenação do ligante ao íon Ln<sup>3+</sup>, além disso, as bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo CO<sub>2</sub><sup>-</sup> também ratificam essa afirmação.

Tabela 4 - Principais bandas de absorção do ligante e das m-LnMOFs sintetizadas.

Compostos	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )								
	v(CO)	v(OH)	v(CH) <sub>ArH</sub>	v(C=C) <sub>ArH</sub>	v <sub>ass</sub> (CO <sub>2</sub> )	v <sub>sim</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>1</sub>	v <sub>sim</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Δv <sub>1</sub>	Δv <sub>2</sub>
H <sub>4</sub> btec	1695	3003	3055	1576,1505	–	–	–	–	–
[Tb(Hbtec)] <sub>n</sub>	1669	2762	3052	1596,1574	1612	1461	1373	151	239
[Eu(Hbtec)] <sub>n</sub>	1671	2772	3050	1597,1505	1613	1460	1373	153	240
[Eu <sub>0,1</sub> Tb <sub>0,9</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	1672	2764	–	1595,1504	1613	1462	1382	151	231
[Eu <sub>0,2</sub> Tb <sub>0,8</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	1672	2768	–	1596,1505	1613	1463	1384	150	229
[Eu <sub>0,3</sub> Tb <sub>0,7</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	1671	2767	3047	1596,1505	1612	1461	1381	151	232
[Eu <sub>0,4</sub> Tb <sub>0,6</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	1674	2769	–	1596, 1505	1613	1462	1384	151	229
[Eu <sub>0,5</sub> Tb <sub>0,5</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	1673	2763	–	1597, 1505	1613	1461	1383	152	230
[Eu <sub>0,6</sub> Tb <sub>0,4</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	1676	2766	–	1597, 1504	1612	1461	1382	151	230
[Eu <sub>0,7</sub> Tb <sub>0,3</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	1677	2764	–	1595, 1505	1614	1461	1384	153	230
[Eu <sub>0,8</sub> Tb <sub>0,2</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	1674	2764	–	1596, ,1503	1612	1462	1374	150	238
[Eu <sub>0,9</sub> Tb <sub>0,1</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	1675	2779	–	1596 ,1505	1612	1461	1382	151	230

Fonte: A autora, 2022.

Vale ressaltar que, em todos os espectros de infravermelho dos materiais sintetizados de metais mistos, há bandas centradas entre 2270-2380 cm<sup>-1</sup> geradas pelo estiramento assimétrico do grupo CO<sub>2</sub>, resultante de uma interferência dos técnicos localizados ao redor do equipamento de IV no decorrer da análise. O CO<sub>2</sub> expelido durante o processo de respiração foi detectado pelo instrumento e, com isso, observa-se duas bandas atribuídas a tal molécula. Destaca-se, ainda, que todos os espectros mostram a ausência de bandas de estiramento de grupos OH (em ~3.500-3.200 cm<sup>-1</sup>), característica da molécula de água. Com isso, pode-se concluir, que não há moléculas de água presentes na estrutura dos compostos investigados.

### 4.3 Difração de raios X por policristais das m-LnMOFs e estrutura molecular

A técnica de difração de raios X é de grande relevância para os estudos de compostos de coordenação. Estes compostos podem apresentar uma organização amorfa ou cristalina, e esse perfil de estruturação está relacionado a ordenação dos átomos ou moléculas em uma rede. Uma dada rede cristalina é descrita por um conjunto de vetores de base de átomos

igualmente espaçados, que se repetem periodicamente em três dimensões cartesianas. Essa malha distribuída com dado padrão é o que caracteriza um sistema cristalino, do contrário, tem-se sólidos amorfos, os quais não possuem uma malha ordenada de longo alcance (WARREN, 1941).

Essas redes cristalinas são descritas por um conjunto de sete sistemas, os quais possuem vetores de bases com tamanhos e ângulos distintos, e as suas singularidades, em cada sistema, são o que os definem. Tais sistemas são designados como triclínico – de menor simetria –, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal/romboédrico, hexagonal e cúbico. O último sistema cristalino é caracterizado por ser o mais simétrico dentre os anteriores, possuindo todos os parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) equivalente entre si e os ângulos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) iguais a  $90^\circ$ . Diferentemente, o sistema triclínico possui  $a \neq b \neq c$ , além de  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ .

Basta conhecer os seus parâmetros de rede para diferenciá-los. Porém, esses setes sistemas são fragmentados em um total de 14 redes que possuem vetores de base e ângulos com características singulares, nomeadas como rede de Bravais (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009). Uma rede de Bravais é um conceito puramente matemático de pontos infinitos igualmente espaçados, que geram uma rede periódica. Ao tratar esses pontos como átomos ou moléculas, descrevemos uma rede cristalina, que se repetem em um dado arranjo espacial. As unidades de cela que diferenciam as redes de Bravais são dadas pela cela unitária primitiva, a de corpo centrado, a de face centrada e a de lado centrado.

Um sólido cristalino é formado por planos cristalográficos ocupados por átomos da rede cristalina. Esses planos paralelos estão distribuídos geometricamente a uma distância  $d$  um do outro. Ao incidir uma radiação do tipo raios X em materiais com certo perfil de cristalinidade, essas ondas eletromagnéticas sofrem reflexões quando em contato com esses planos igualmente espaçados. Isso ocorre, pois, os feixes de raios X possuem comprimento de onda semelhante ao distanciamento interatômico, cujo  $\lambda$  varia entre  $10^{-1}$  a  $10^2$  Å (DINNEBIER; LEINEWEBER; EVANS, 2018). Essas ondas eletromagnéticas interagem com a nuvem eletrônica dos átomos gerando perfis de reflexões, para tanto, a frente de onda deve interagir com um ângulo ( $\theta$ ) que satisfaça a Lei de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = \lambda$$

Nessa equação, a distância entre os planos dos átomos é representada por  $d$ , com tal distanciamento se relacionando diretamente com o conjunto de planos cristalinos representados por  $hkl$  (índice de Miller). O ângulo entre os planos cristalográficos e o feixe incidente é simbolizado pelo  $\theta$  e o  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada. O dado

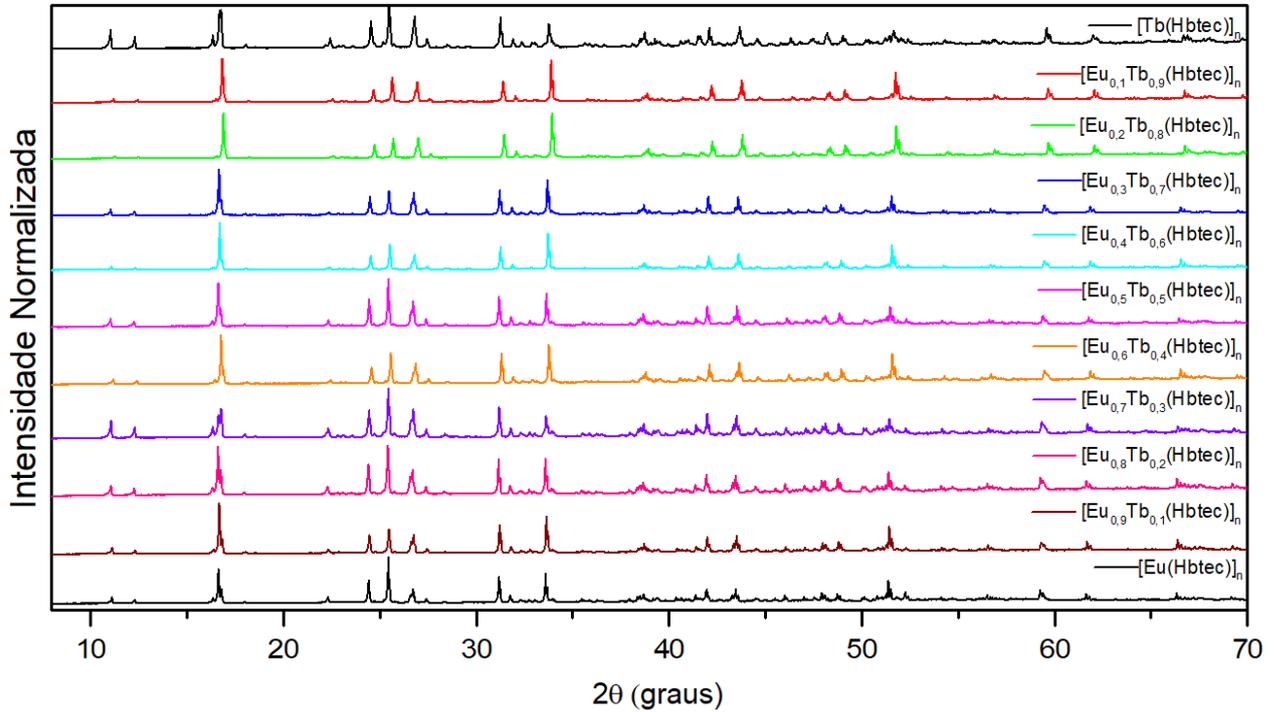
gerado é plotado em um gráfico nomeado como difratograma, no qual o eixo Y é dado pela intensidade da radiação difratada que é detectada e o eixo X representa o ângulo de espalhamento dado por  $2\theta$ . Só é observado um pico em um difratograma quando a interferência, entre os raios espalhados pela rede, é construtiva (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

O padrão de difração é como uma impressão digital da amostra, uma vez que o seu perfil de interferência fornece informações cruciais acerca da distribuição atômica no sólido investigado, isso é gerado, porque sua estrutura química possui um dado arranjo típico para cada rede cristalográfica.

Alguns compostos geralmente não se cristalizam formando monocristais, impedindo a sua determinação estrutural através da técnica de difração de raios X por monocristais. Um exemplo desse tipo de composto é a classe das redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos, estudadas aqui. Neste caso, tais compostos são obtidos como policristais e a suas propriedades cristalográficas podem ser investigadas através da técnica de difração de raios X por policristais (DRXP).

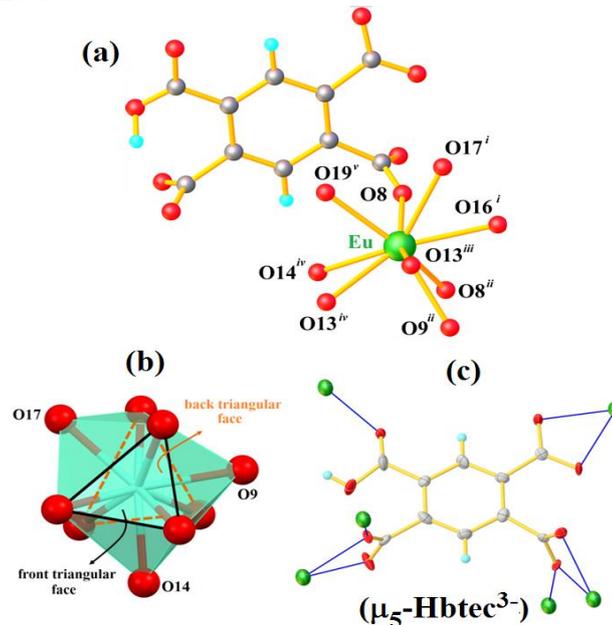
Na Figura 21 são apresentados os perfis de difração das redes metalo-orgânicas homometálicas isoestruturais  $[\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n$  e  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$ , previamente sintetizadas e com suas estruturas determinadas através da difração de raios X por monocristais e policristais, respectivamente (SILVA et al., 2019a; MARQUES et al., 2020). Juntamente são mostrados os difratogramas de todas as redes metalo-orgânicas mistas, que apresentam perfis idênticos aos das MOFs homometálicas, indicando que os compostos mistos formados são isoestruturais aos anteriormente reportados por nosso grupo. A título de promover uma discussão estrutural para as m-LnMOFs sintetizadas, iremos tomar como exemplo a MOF  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$ . A Figura 22, representa uma porção da estrutura molecular da MOF  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  (em a) e a geometria adotada pelo centro metálico de  $\text{Eu}^{3+}$  (em b).

Figura 21 - Difratogramas de raios X de pó para as amostras de  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$ ,  $[\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n$  e  $m\text{-LnMOFs}$ .



Fonte: A autora, 2022.

Figura 22 - (a) Porção da estrutura molecular da  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  previamente sintetizada. (b) poliedro de coordenação adotado para o centro metálico de  $\text{Eu}^{3+}$  e (c) modos de coordenação do ligante tetracarboxilato.



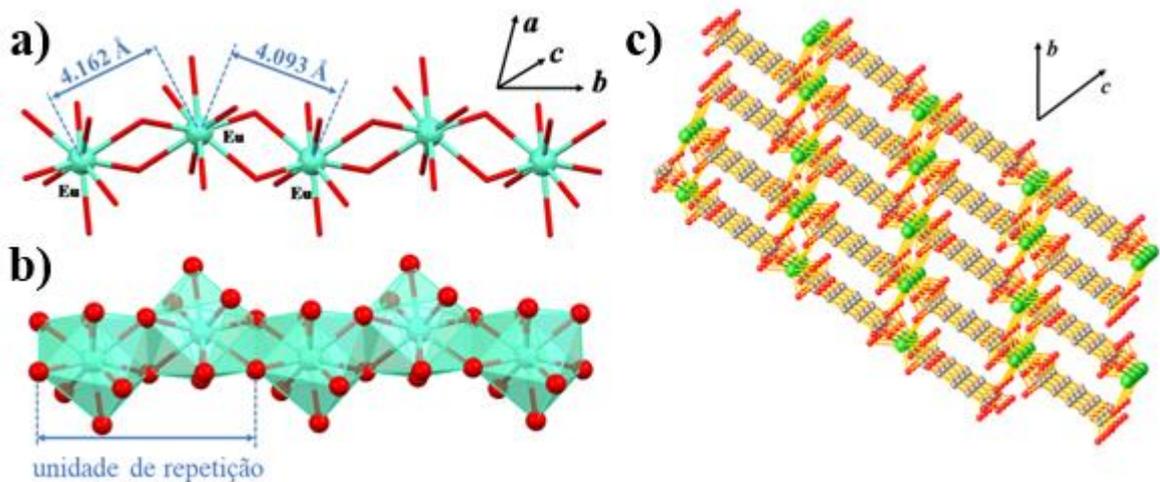
Fonte: Adaptado de MARQUES et al., 2020.

Como observado pela Figura 22a, a estrutura molecular é formada por um ânion  $\text{Hbtec}^{3-}$  e um cátion  $\text{Eu}^{3+}$ , garantindo a neutralidade de cargas na estrutura. O centro metálico

de  $\text{Eu}^{3+}$  se encontra coordenado a nove átomos de oxigênios ( $\text{O8}$ ,  $\text{O8}^i$ ,  $\text{O9}^{ii}$ ,  $\text{O13}^{iii}$ ,  $\text{O13}^{iv}$ ,  $\text{O14}^{iv}$ ,  $\text{O16}^i$ ,  $\text{O17}^i$  e  $\text{O19}^v$ ), provenientes de seis ânions  $\text{Hbtec}^{3-}$ , resultando em uma geometria de um prisma trigonal triencapuzado distorcido. Os três átomos que formam os capuzes de cada face são  $\text{O9}^{ii}$ ,  $\text{O14}^{iv}$  e  $\text{O17}^i$ , como pode ser observado pela Figura 22b. Outro fato importante a se destacar são os modos de coordenação do ligante  $\text{Hbtec}^{3-}$  carboxilatos na rede metalo-orgânica: tal ânion se coordena simultaneamente a seis íons  $\text{Eu}^{3+}$ , atuando como um ligante  $\mu_6$ , e exibindo três modos de coordenação para os grupos carboxilatos., Dois grupos carboxilatos atuam em um modo de coordenação  $\mu_2-\eta^1:\eta^2$  e outros dois grupos carboxilatos em modos quelato ( $\eta^2$ ) e monodentado ( $\eta^1$ ), em total consonância com a espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 22c).

Levando-se em consideração as redes metalo-orgânicas formadas por ligantes carboxilatos, a construção de suas redes pode ser explicada utilizando as chamadas “Unidades Secundárias de Construção” ou do inglês “*Secondary Building Units (SBUs)*”. No composto em questão, as SBUs são formadas por unidades  $[\text{EuO}_9]$ , que por sua vez, são conectadas através de dois átomos de oxigênio ( $\text{O8}$  e  $\text{O13}$ ), gerando uma cadeia polimérica unidimensional em forma de *zig-zag*, que se estende ao longo do eixo cristalográfico  $b$ , com duas diferentes distâncias  $\text{Eu}\dots\text{Eu}$ :  $4.162(3) \text{ \AA}$  e  $4.093(5) \text{ \AA}$  (Figura 23a e 23b). Por fim, essas SBU's se conectam através de grupos carboxilatos, formando a rede tridimensional para a MOF  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$ , como pode ser visto pela Figura 23c.

Figura 23 (a) Porção da cadeia polimérica 1D (SBU) em formato de zig-zag, ao longo do eixo cristalográfico  $b$ . (b) A mesma cadeia polimérica 1D mostrando a conexão entre os poliedros de coordenação adjacentes. (c) estrutura da rede 3D, obtida através da conexão das SBU's.



Fonte: Adaptado de MARQUES et al., 2020.

Analisando os difratogramas obtidos, ilustrados na Figura 21, podemos notar que as diferenças em seus perfis são bem pequenas devido a semelhança entre os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , que possuem raios iônicos e densidade eletrônica muito similares e, por consequência, os seus parâmetros de célula e posições na rede são muito semelhantes. Para um estudo mais detalhado, é necessário um método de análise quantitativa do difratograma. Os métodos mais conhecidos são o refinamento de Rietveld e o refinamento de Pawley, o último será implementado aqui.

O refinamento de Rietveld é um método poderoso que permite, dentre muitas coisas, refinar informações estruturais de um material por intermédio dos dados oriundos da técnica de difração de raios X (HUMBE et al., 2018). A posição atômica na rede cristalina, a fração das fases (quando há mais de uma presente na amostra), os fatores de ocupação, os parâmetros de rede e o tamanho do cristalito, por exemplo, podem ser obtidos através do refinamento de estrutura pelo método de Rietveld (CHENG et al., 2019).

O método se baseia na otimização do modelo estrutural previamente conhecido que serve como difratograma teórico, onde através do refinamento da estrutura busca-se o ajuste entre as intensidades do modelo teórico com os dados experimentais. A diferença dos valores de intensidade desses perfis de difração é minimizada pelo ajuste de alguns parâmetros que dependem do instrumento e do material investigado. O refinamento da estrutura utiliza o ajuste de mínimos quadrados como ferramenta para acompanhar a evolução do refinamento, buscando-se a minimização da diferença das curvas até que se alcance um modelo estatisticamente compatível (EVANS; EVANS, 2021).

Para saber se tal procedimento foi realizado com êxito utiliza-se alguns indicadores estatísticos de referências como o  $R_{\text{Bragg}}$ ,  $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{exp}}$  e GoF. O valor de  $R_{\text{wp}}$  deve ser o mais baixo quanto possível, ele inspeciona a diferença, ponto a ponto, das intensidades observadas frente às calculadas. O  $R_{\text{exp}}$  é o valor estatístico esperado para o  $R_{\text{wp}}$ . A razão do  $R_{\text{wp}}$  e do  $R_{\text{exp}}$  gera o  $\chi^2$ , logo, um  $\chi^2$  ideal é aquele próximo a 1. O  $R_{\text{Bragg}}$  se baseia nas intensidades integradas dos perfis observados e calculados (VERMA et al., 2018). Contudo é extremamente importante, além da análise quantitativa dos parâmetros estatísticos, a análise qualitativa do ajuste do gráfico.

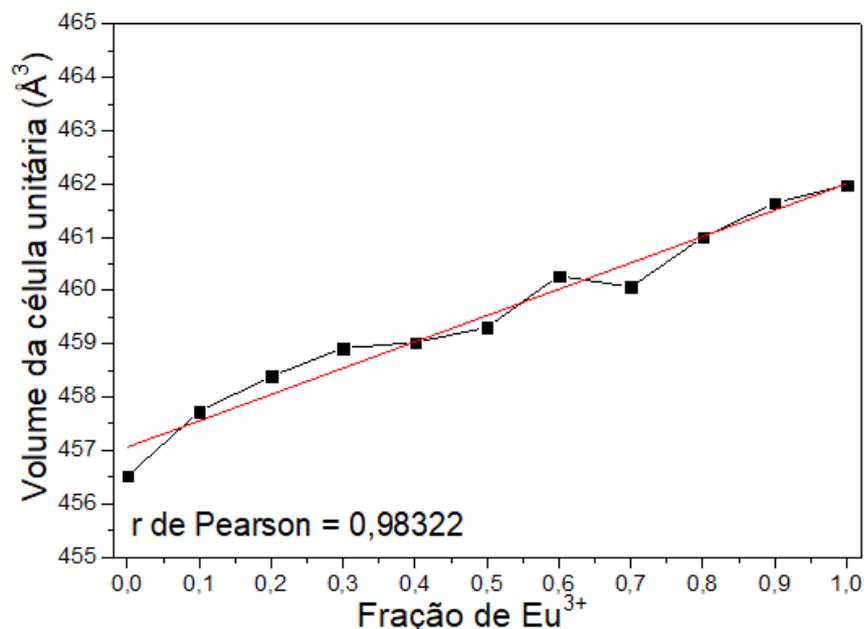
Além do refinamento de Rietveld, há o método de Pawley para o refinamento, que pode ser realizado antes de se proceder o de Rietveld. Tal refinamento permite a determinação do parâmetro de rede, perfil do pico e o refinamento do *background* (JIA et al., 2021). Esse método não se baseia no refinamento das posições dos átomos na rede, tornando as

intensidades independente desse fator, já que são tratadas como variável livre (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009).

O método de Pawley pode ser utilizado para investigar o grupo espacial do material estudado. Contudo, como as m-LnMOFs mostraram-se isoestruturais às  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  e  $[\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n$ , como ilustrado pela Figura 21, utilizou-se o grupo espacial  $\text{P}\bar{1}$  – e o sistema cristalino – triclinico – obtidos anteriormente para as MOFs homometálicas, pelos trabalhos de (MARQUES et al., 2020; SILVA et al., 2019a), como dados de entrada para o refinamento dos parâmetros de redes e, conseqüentemente, a determinação do volume das células unitárias primitivas para as m-LnMOFs.

Ambos os trabalhos determinaram o volume das células unitárias primitivas em suas respectivas publicações, e esses valores serviram de referência ao se investigar a tendência volumétrica ao se inserir variadas frações de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  nas estruturas das m-LnMOFs. Vale ressaltar que a tanto  $[\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n$  quanto a  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  foram sintetizadas e, posteriormente, refinadas por tal procedimento a fim de inspecionar os seus volumes que são mostrados no gráfico a seguir. A Figura 24 ilustra a tendência do volume das nove m-LnMOFs sintetizadas. Observa-se que a tendência é crescente conforme a fração de  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta em decorrência da adição do  $\text{Eu}^{3+}$  (1,066 Å), dado que possui raio iônico maior que o  $\text{Tb}^{3+}$  (1,04 Å) (XU, LIFEI et al., 2018). Esse resultado de tendência do volume indica a coordenação dos dois íons metálicos na rede cristalina, confirmando a formação das redes mistas.

Figura 24 - A variação do volume da célula primitiva das m-LnMOFs em relação a fração de  $\text{Eu}^{3+}$ .



Fonte: A autora, 2022.

Dentre os dados obtidos, a  $[\text{Eu}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}(\text{Hbtec})]_n$  possui volume superestimado, se desviando da tendência esperada. Os fatores que podem explicar tal fato podem estar atrelados a fração dos íons metálicos na estrutura cristalina. Porventura, a concentração do  $\text{Eu}^{3+}$  se apresenta elevada em comparação a quantidade almejada ou a concentração do  $\text{Tb}^{3+}$  inferior, o que provocaria tal variação. Um modo de inspecionar essa ocorrência é por intermédio do estudo luminescente, que apontará, dentre muitas outras coisas, por meio do diagrama de cromaticidade, o perfil de emissão das m-LnMOFs e uma tendência de cor característica de cada fração. No (Apêndice A) podem ser encontrados os parâmetros de rede determinados pelo refinamento de Pawley, além dos dados detalhados do refinamento, como os parâmetros  $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{exp}}$ ,  $R_{\text{Bragg}}$  e  $\chi^2$ .

#### 4.4 Análise térmica

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma faixa de temperatura entre 50 °C a 800 °C, em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ . Tais curvas TG, ilustradas na Figura 25, mostram que todas as m-LnMOFs sintetizadas nesse trabalho apresentam uma elevada estabilidade térmica, variando entre 445-458 °C, um dos pré-requisitos para tais compostos atuarem como marcadores de munições. A similaridade de todas as curvas TG obtidas com aquelas anteriormente reportadas, para as MOFs  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  e  $[\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n$  (MARQUES et al., 2020; SILVA et al., 2019b) sugerem a formação de redes metalo-orgânicas mistas isoestruturais àquelas compostas por apenas um tipo de íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Pode-se, ainda, observar a ausência de moléculas de água de hidratação e/ou coordenação na estrutura desses compostos, corroborando os dados obtidos através da espectroscopia vibracional. Em cada Figura abaixo encontram-se as derivadas das curvas TG (dTG), que mostram 4 perdas de massa. A primeira dessas perdas, bastante sutil (não observada nas curvas TG), e na faixa de temperatura de 445-458 °C, pode estar associada à presença de água adsorvida na superfície do material. Em torno de 500 °C, a rede MOF começa a se decompor, basicamente em três perdas consecutivas de massa (como observado pela curva dTG), cuja perda de massa é atribuída aos ligantes orgânicos.

Utilizando essa faixa de temperatura só foi possível observar a decomposição de cerca de 50-54% do produto formado, o que corresponde a decomposição do ligante para todos as m-LnMOFs. A  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  e a  $[\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n$  (MARQUES et al., 2020; SILVA et al., 2019b) foram submetidas a uma faixa de temperatura mais ampla (maior que 1000 °C) e para tais

estruturas observou-se a decomposição do material formando-se os óxidos de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de térbio ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ), a partir de 800 °C.

Figura 25 - Curva TG e dTG de todas as m-LnMOFs (continua).

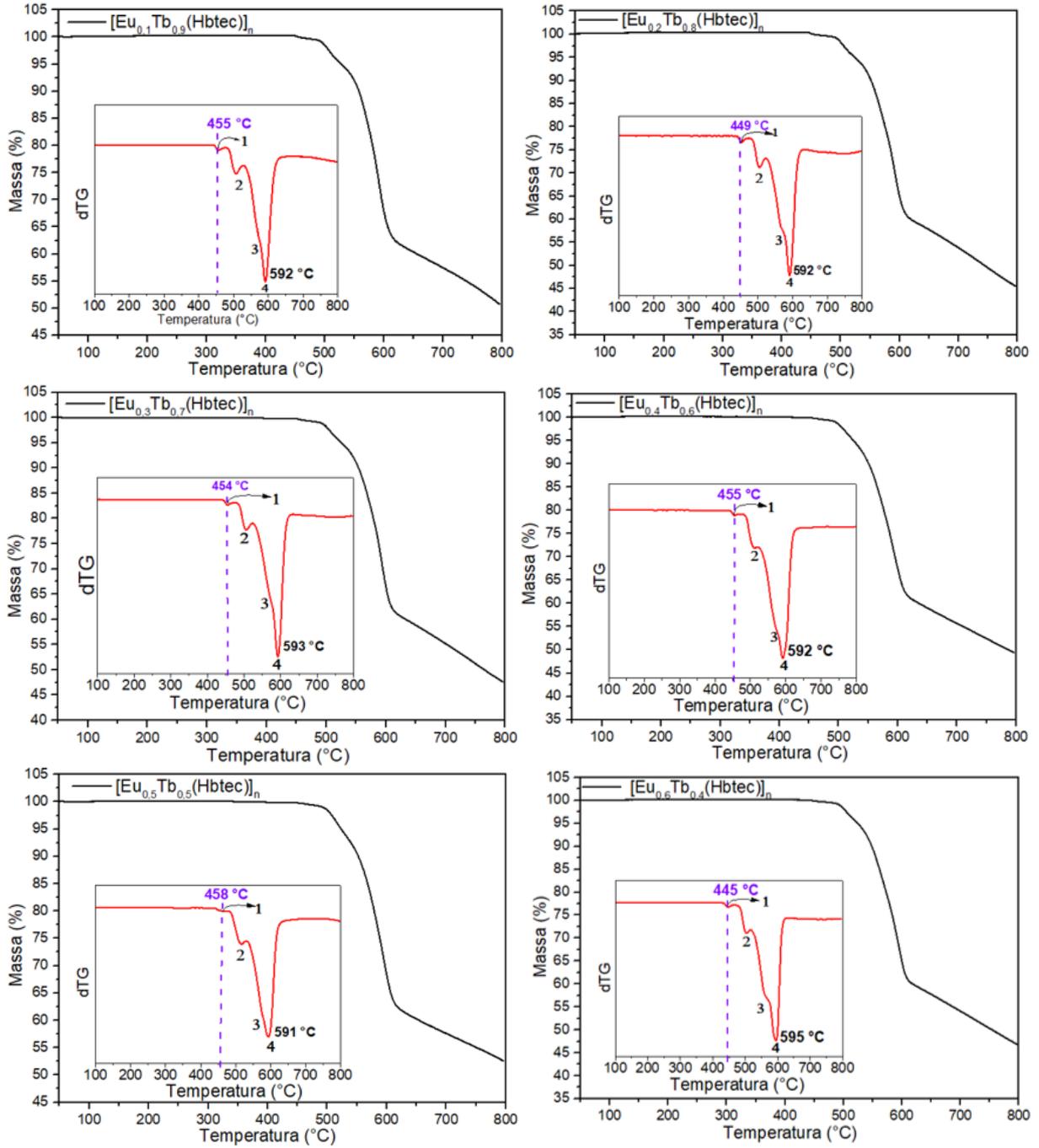
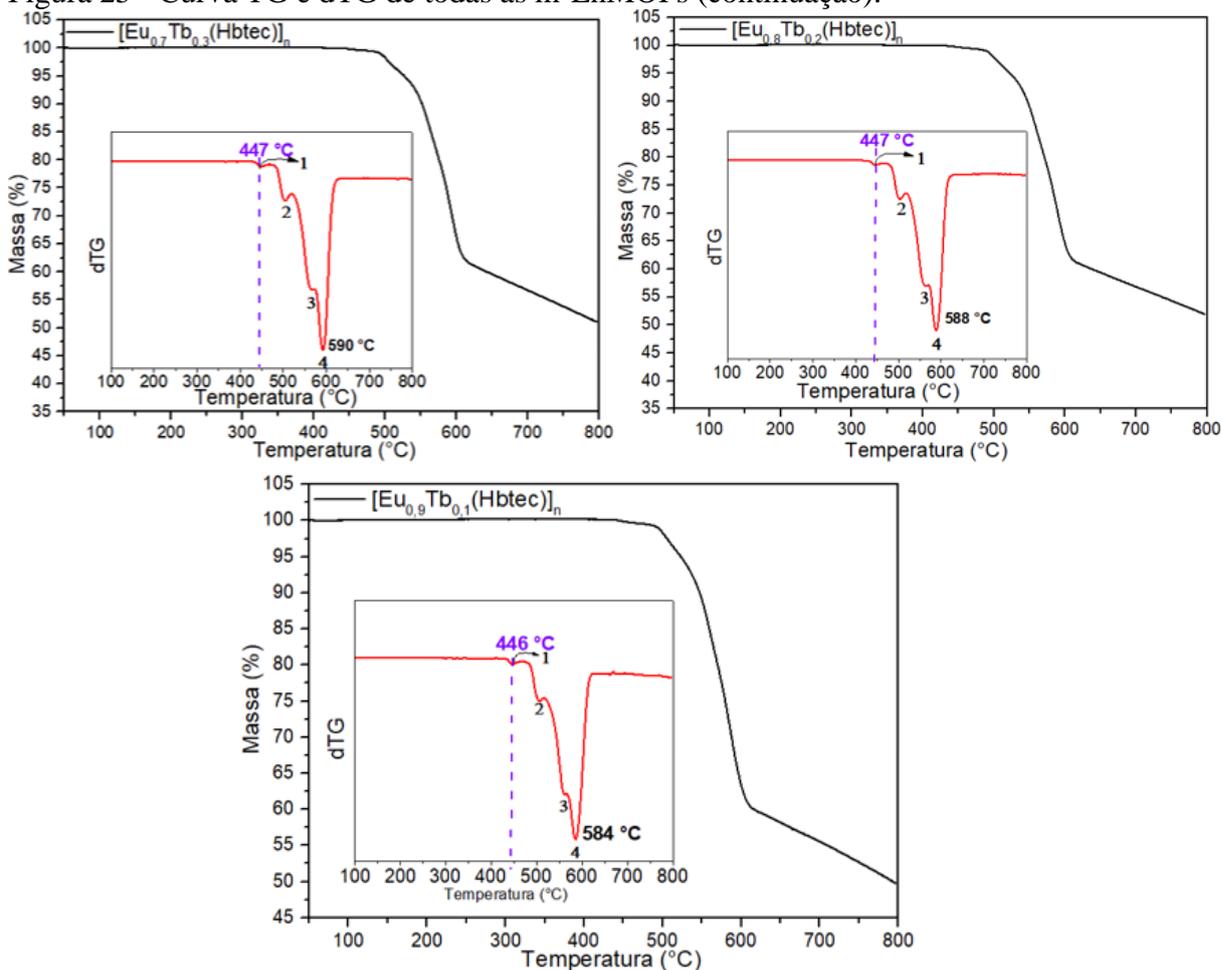


Figura 25 - Curva TG e dTG de todas as m-LnMOFs (continuação).



Fonte: A autora, 2022.

## 4.5 Estudo fotofísico

### 4.5.1 Espectro de emissão e excitação do $[\text{Gd}(\text{Hbtec})]_n$

Ao produzir uma GdMOF é possível, por intermédio do espectro de excitação e emissão desse composto, obter informações acerca do nível de energia do estado tripleto ( $T_1$ ) e singlete ( $S_1$ ) do ligante (GEORGE et al., 2021). Como exibido na Figura 10, o nível de energia do estado excitado desse íon é representado pelo termo espectroscópico  ${}^6P_{7/2}$ , o qual possui energia em torno de  $36.900 \text{ cm}^{-1}$ . Em contrapartida, os ligantes orgânicos – em sua maioria – possuem o seu estado  $T_1$  com energia muito inferior ao nível  ${}^6P_{7/2}$ . Por conta disso, não ocorre transferência de energia ligante  $\rightarrow \text{Gd}^{3+}$ . Assim, o que ocorre é a fosforescência do

ligante, com o valor de energia do sistema  $T_1$  do sistema ligante obtido, a partir da chamada transição 0-0 fônion. (GÁMEZ-HEREDIA et al., 2019).

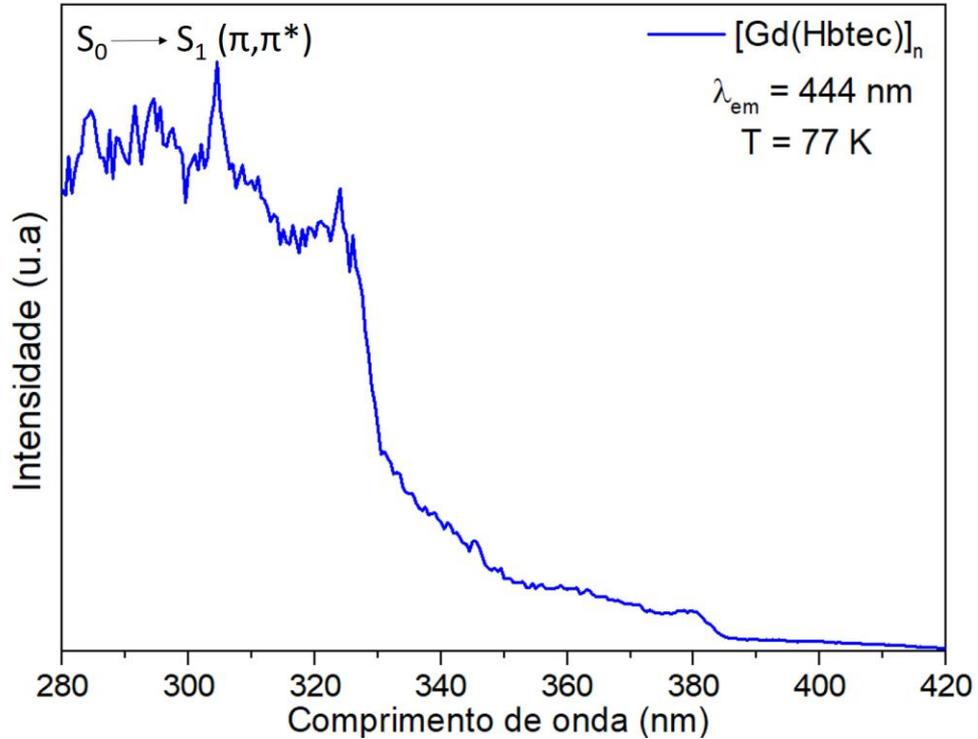
A elucidação do nível  $T_1$  ( ${}^3\pi - \pi^*$ ) do ligante é possível, uma vez que o  $Gd^{3+}$  não emite radiação na região do visível, logo qualquer emissão observada é originada do ligante ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Esse estudo do processo de transferência de energia ocorre pela obtenção do espectro na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) (ZHENG et al., 2018), pois nessa condição o nível de menor energia do  $T_1$  estará ocupado, dado que a população dos estados excitados é regida pela distribuição de Boltzmann. Dessa forma, uma banda dada por  $T_1 \rightarrow S_0$  (transição 0-0 fônion) é observada no espectro de fosforescência a qual possui comprimento de onda superior a banda  $S_1 \rightarrow S_0$  (MAGRINO et al., 2020).

Se tratando do estudo de transferência de energia de LnMOFs com íons de  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ , essa determinação através da respectiva MOF de  $Gd^{3+}$  é ainda mais eficaz, dado que o raio iônico deste último cátion se assemelha bastante àqueles observados para os íons  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ , tornando o composto análogo de  $Gd^{3+}$  um excelente mimetizador. Diferentes íons  $Ln^{3+}$  possuem níveis emissores com distintas energias. Dessa forma, é fundamental saber se o ligante será capaz de atuar de forma eficaz na transferência intramolecular de energia ligante→metal, e isso dependerá do *gap* entre o estado  $T_1$  do sistema ligante e o estado  ${}^{2S+1}L_J$  emissor do  $Ln^{3+}$  (GODLEWSKA et al., 2020). Inicialmente obtivemos o espectro de excitação do composto  $[Gd(Hbtec)]_n$ , à temperatura do nitrogênio líquido, como pode ser visto pela Figura 26. Neste espectro é observado uma larga banda de absorção, com seu máximo centrado em 326 nm e que pode ser atribuída à transição  $S_0 \rightarrow S_1$  do ligante  $Hbtec^{3-}$ .

Posteriormente, o espectro de fosforescência do composto  $[Gd(Hbtec)]_n$  foi obtido a fim de determinar o estado tripleto do sistema ligante, e é mostrado na Figura 27. Neste espectro pode ser observada uma intensa e larga banda de emissão ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), quando excitado em 326 nm. O nível de energia tripleto é então estimado a partir do início desta banda (0-0 fônion), utilizando uma reta tangente para auxiliar essa demarcação, possuindo um valor de  $25.675,91 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 389,47 \text{ nm}$ ). Vale ressaltar que tal espectro de fosforescência foi obtido na temperatura de 77K e no modo resolvido no tempo, com um *delay* de 1 ms. Como podemos observar, esse valor em energia do estado  $T_1$  se encontra acima dos valores de energia dos principais estados emissores dos íons  $Eu^{3+}$  ( ${}^5D_1 \sim 19,000 \text{ cm}^{-1}$  e  ${}^5D_0 \sim 17.300 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $Tb^{3+}$  ( ${}^5D_4 \sim 20.400 \text{ cm}^{-1}$ ), tornando possível a transferência de energia intramolecular  $Hbtec^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ . Esse fato foi devidamente comprovado em dois trabalhos previamente reportados por nosso grupo, onde se evidenciou a intensa emissão vermelha e verde, nos compostos  $[Eu(Hbtec)]_n$  e  $[Tb(Hbtec)]_n$ , respectivamente. A fim de se visualizar com mais

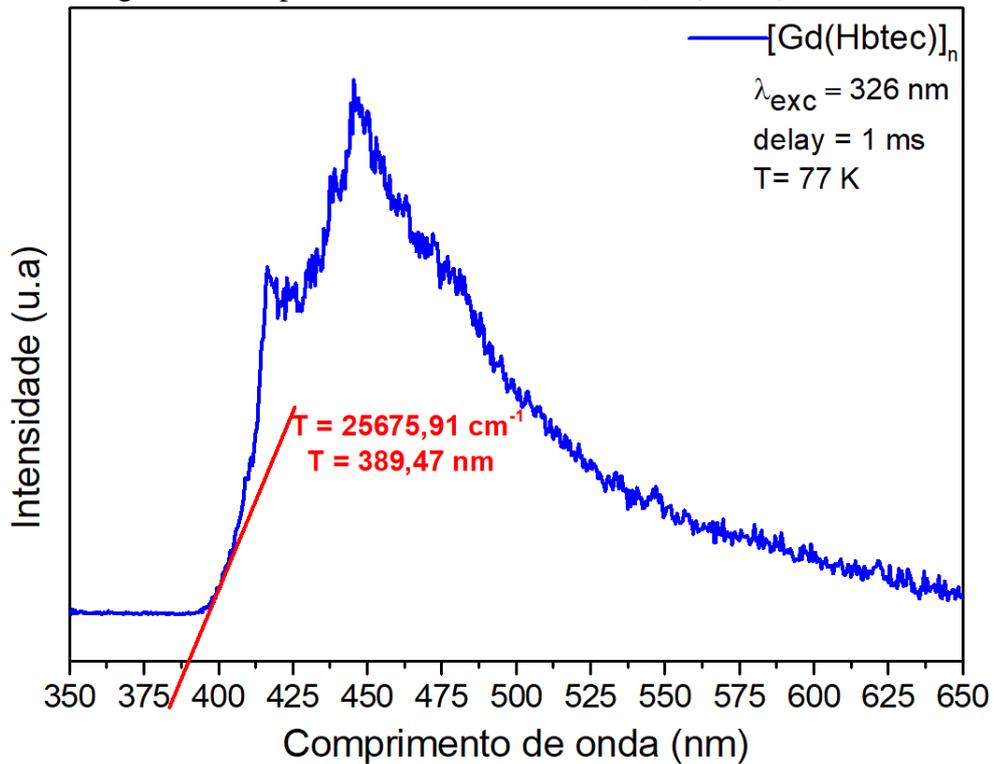
clareza a possibilidade de transferência de energia supracitada, foi esquematizado um diagrama de Jablonski, mostrado na Figura 28.

Figura 26 - Espectro de excitação do  $[\text{Gd}(\text{Hbtec})]_n$ , a 77 K.



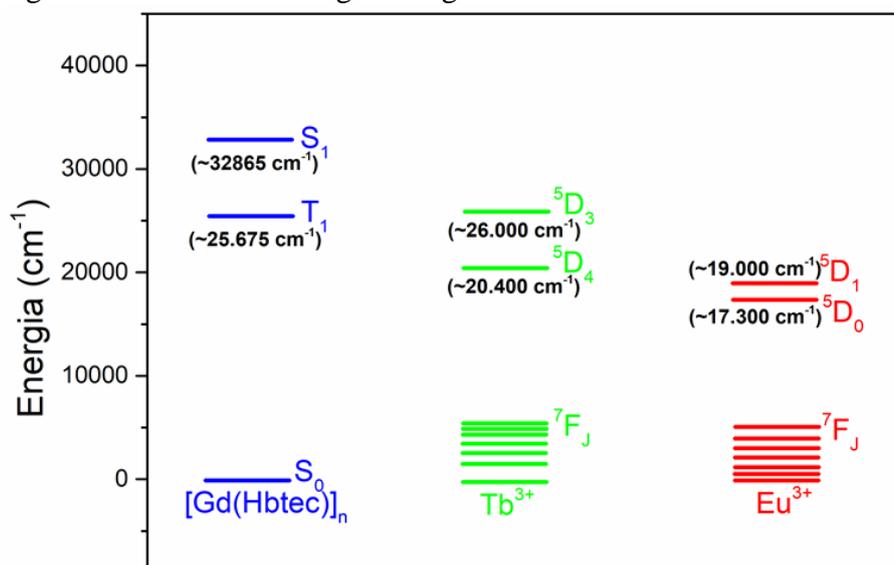
Fonte: A autora 2022.

Figura 27 – Espectro de fosforescência do  $[\text{Gd}(\text{Hbtec})]_n$ , a 77 K.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 28 - Níveis de energia do ligante na GdMOF e dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .

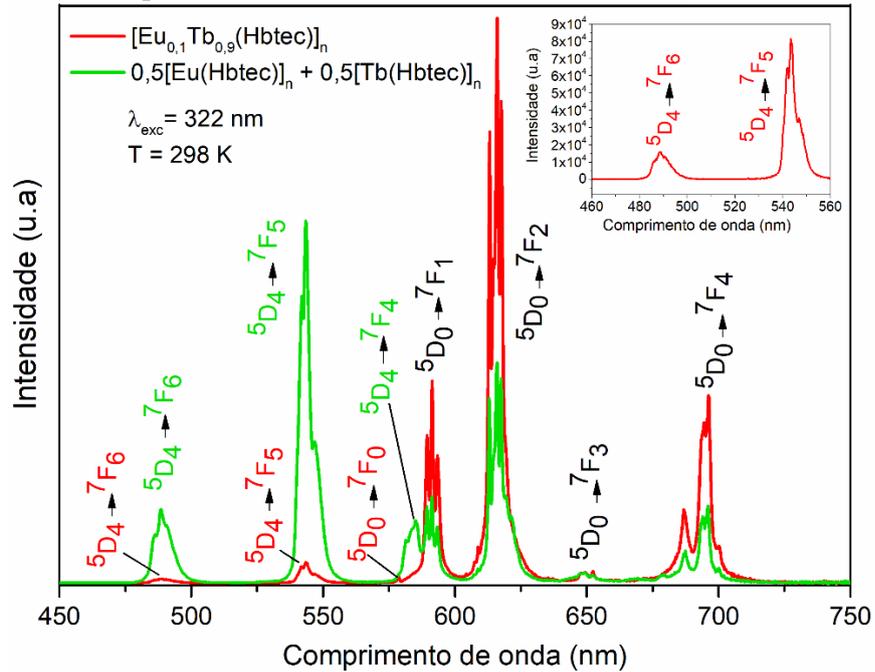


Fonte: A autora, 2022.

#### 4.5.2 Espectros de excitação e emissão das m-LnMOFs

Neste tópico serão mostrados os principais espectros de emissão e excitação das redes metalo-orgânicas mistas sintetizadas (m-LnMOFs), buscando vez ou outra estabelecer comparações com aqueles espectros obtidos para as MOFs de  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  e  $[\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n$ , previamente sintetizadas pelo nosso Grupo de Pesquisa (MARQUES et al., 2020; SILVA et al., 2019b). Um importante questionamento quando se planeja a síntese de redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos é inferir se os diferentes íons lantanídeos compõem a mesma rede de coordenação, ou se tais íons lantanídeos formam apenas fases diferentes, dando origem a MOFs contendo apenas um tipo de íon lantanídeo. Assim, a Figura 29 exibe os espectros de emissão da mistura física entre as MOFs  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  e  $[\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n$  (50% em massa, de cada uma) e da MOF  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ . Como é possível observar, os perfis espectrais de emissão são distintos, com o espectro da mistura física (em verde) apresentando as transições hipersensíveis do  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) e  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ) bastante intensas. Ao contrário, na MOF mista  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  as transições atribuídas ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  são consideravelmente mais intensas do que aquelas observadas para o íon  $\text{Tb}^{3+}$ , mesmo com este íon em maior quantidade na m-LnMOF. Tal observação já sugere uma possível transferência de energia  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  neste composto, como já era de se esperar.

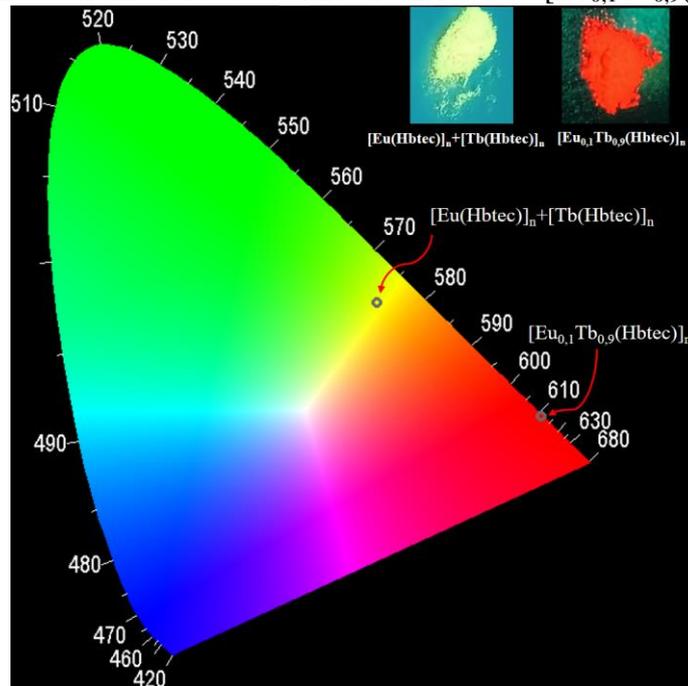
Figura 29 – Espectros de emissão da mistura física e da  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ .



Fonte: A autora, 2022

Ainda, a fim de avaliar a diferença entre os perfis de emissão entre a mistura física ( $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n : [\text{Tb}(\text{Hbtec})]_n / 50\% : 50\%$ ) e a m-LnMOF  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ , foi obtido um diagrama de cromaticidade, mostrado na Figura 30.

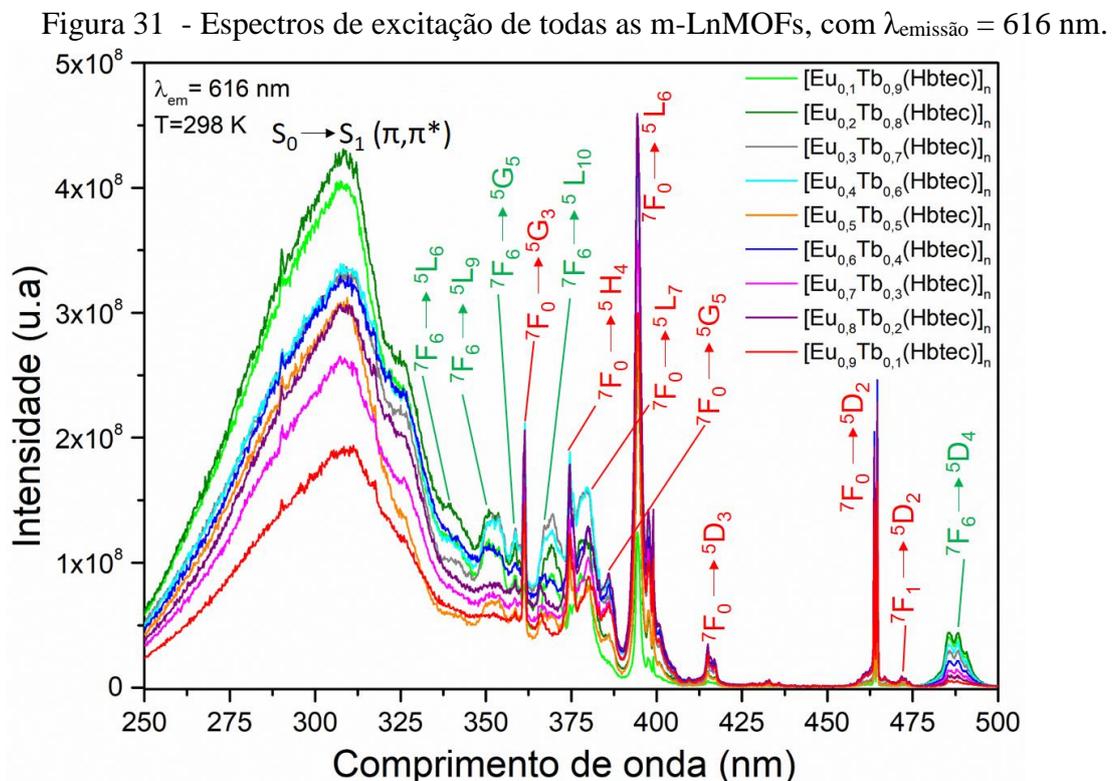
Figura 30 - Diagrama de cromaticidade da mistura física e da  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ , em 395 nm.



Fonte: A autora, 2022.

Fica evidenciado que a mistura física apresenta uma emissão na região amarelo-verde, enquanto a m-LnMOF apresenta sua emissão na região do vermelho, próximo da borda do diagrama. As coordenadas de cromaticidade são:  $X = 0,666$ ,  $Y = 0,327$  para  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  e  $X = 0,446$  e  $Y = 0,480$  para a mistura física. Esse fato pode ser comprovado visualmente, quando ambas as amostras são irradiadas no comprimento de onda de 254 nm, dando forte evidência de que houve a formação da rede metalo-orgânica mista.

A Figura 31 exibe os espectros de excitação para todas as  $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{Hbtec})]_n$  sintetizadas. Tais espectros foram obtidos no intervalo de 250 – 500 nm, fixando o comprimento de onda de emissão em 616 nm. Em todos esses espectros é observada uma banda larga na região 250-335 nm, com máximo em 308 nm para a  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ ,  $[\text{Eu}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}(\text{Hbtec})]_n$ ,  $[\text{Eu}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}(\text{Hbtec})]_n$  e  $[\text{Eu}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}(\text{Hbtec})]_n$ . Por outro lado, as demais -  $[\text{Eu}_{0,3}\text{Tb}_{0,7}(\text{Hbtec})]_n$ ,  $[\text{Eu}_{0,4}\text{Tb}_{0,6}(\text{Hbtec})]_n$ ,  $[\text{Eu}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}(\text{Hbtec})]_n$ ,  $[\text{Eu}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}(\text{Hbtec})]_n$  e  $[\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}(\text{Hbtec})]_n$  - apresentaram seu comprimento de onda máxima absorção em 309 nm. Essa banda é atribuída à transição  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) do ligante, sendo um eficiente canal de excitação para sensibilização nas m-LnMOFs.



Fonte: A autora, 2022

Pela análise dos espectros, pode-se também notar uma banda de excitação de elevada intensidade –  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  – atribuída ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ , tornando também um eficiente canal de excitação para as m-LnMOFs sintetizadas. Vale ressaltar que nestes espectros é notório tanto a presença das absorções ópticas pertencentes ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  (escritas em vermelho) quanto àquelas pertencentes ao íon  $\text{Tb}^{3+}$  (escritas em verde), sugerindo novamente a formação das m-LnMOFs e corroborando os dados discutidos anteriormente, como, por exemplo, a difração de raios X, através do refinamento de Pawley.

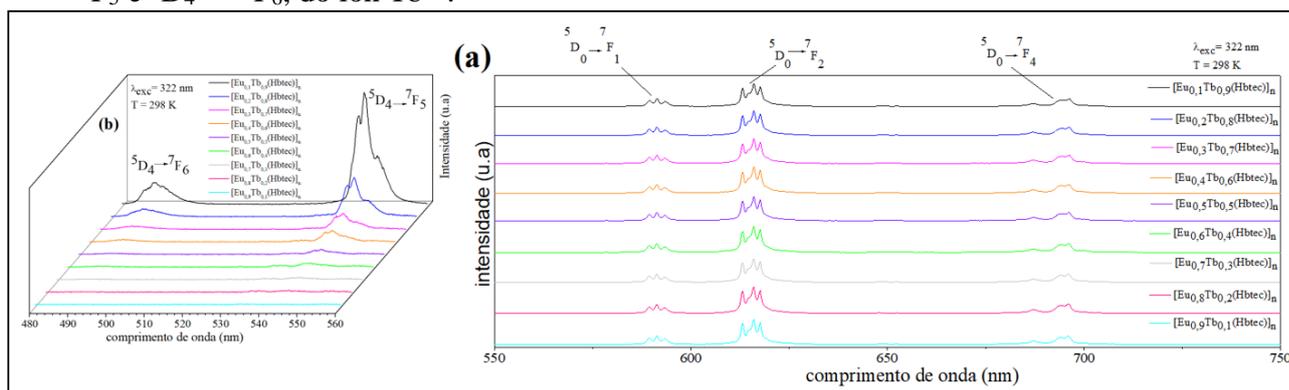
Constata-se que, nas m-LnMOFs contendo maior porcentagem de  $\text{Tb}^{3+}$ , a banda larga, atribuída à absorção do ligante orgânico, se apresenta mais intensa. Como já dito, além dessa banda intraligante, é bastante evidente um conjunto de bandas finas oriundas de transições intraconfiguracionais 4f-4f tanto, do íon  $\text{Eu}^{3+}$  quanto do íon  $\text{Tb}^{3+}$ .

As transições intraconfiguracionais características do íon térbio são dadas pelas transições  ${}^7F_6$  aos estados excitados  ${}^5L_6$  (339 nm),  ${}^5L_9$  (350 nm),  ${}^5G_5$  (358 nm),  ${}^5L_{10}$  (369 nm),  ${}^5G_6$  (377 nm) e  ${}^5D_4$  (488 nm). Em todas as redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos esses valores de comprimento de onda ficaram praticamente inalterados. É possível notar que embora as localizações das bandas não mudem entre cada espectro ilustrado, as intensidades das bandas de  $\text{Tb}^{3+}$  tendem a diminuir conforme a fração de  $\text{Eu}^{3+}$  é incorporada à rede de coordenação. Por exemplo, a partir do espectro de excitação da  $[\text{Eu}_{0,4}\text{Tb}_{0,6}(\text{Hbtec})]_n$  fica evidente que todas as transições oriundas do  $\text{Tb}^{3+}$  apresentam redução nas intensidades e, em alguns casos, ela desaparece, como para a transição  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_6$  (339 nm) na  $[\text{Eu}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}(\text{Hbtec})]_n$  e  $[\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}(\text{Hbtec})]_n$ . Outro exemplo semelhante, ocorre na transição  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$  (488 nm), sendo evidente a redução gradual dessa banda: a partir da MOF  $[\text{Eu}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}(\text{Hbtec})]_n$  em direção ao espectro da MOF  $[\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}(\text{Hbtec})]_n$ , observa-se que as intensidades são inversamente proporcionais a fração de  $\text{Eu}^{3+}$  nas redes metalo-orgânicas mistas. As bandas finas oriundas das transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$  foram observadas a partir do nível  ${}^7F_0$  e  ${}^7F_1$ . Com isso, observa-se que todos os espectros de excitação das m-LnMOFs apresentam as transições:  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$  (361 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$  (374 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$  (380 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_5$  (385 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  (395 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$  (316 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  (464 nm), além de uma excitação  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$  (473 nm).

A Figura 32(a) exhibe os espectros de emissão das nove redes metalo-orgânicas mistas sintetizadas, obtidos na faixa espectral de 550 – 750 nm, na temperatura de 298 K e sob excitação em 322 nm, como sugerido pelos espectros de excitação. À primeira vista, os perfis de emissão são bastante semelhantes, dados pelas transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon  $\text{Eu}^{3+}$ :  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (591 nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (616 nm) e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  (694 nm). Entretanto, a Figura

32(b) mostra uma porção ampliada (480 – 560 nm) desses espectros, onde é possível observar o aumento da intensidade das transições referentes ao íon  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) à medida que a concentração deste íon aumenta nas redes metalo-orgânicas.

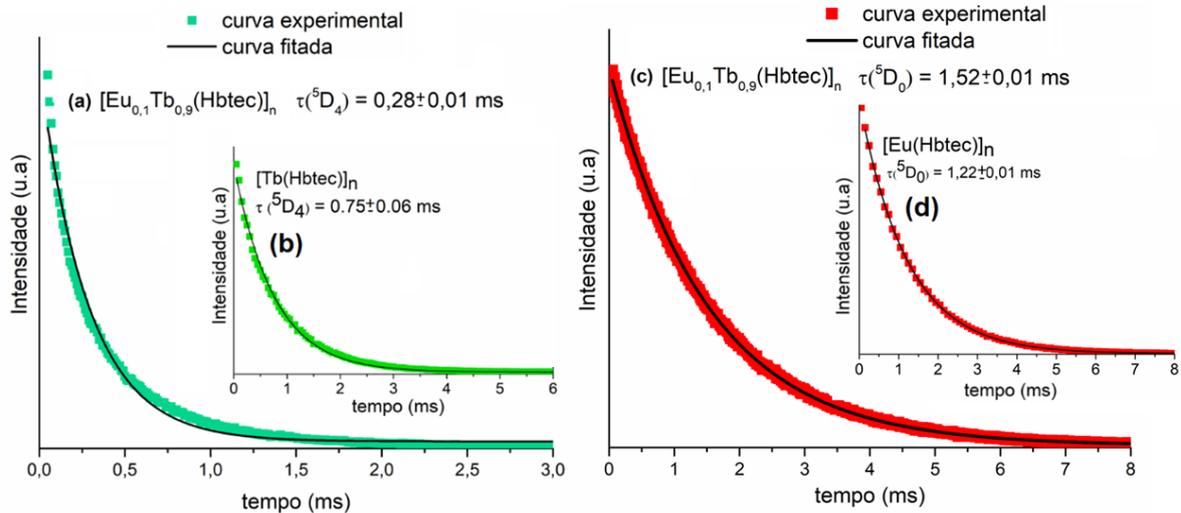
Figura 32 – (a) Espectros de emissão de todas as m-LnMOFs, a 298 K e  $\lambda_{exc} = 322$  nm, (b) ampliação dos espectros de emissão, na região de 480 – 560 nm, mostrando as transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ , do íon  $Tb^{3+}$ .



Fonte: A autora, 2022.

Um ponto crucial no estudo em questão, é notar que, mesmo na rede metalo-orgânica mista com maior porcentagem de íon  $Tb^{3+}$  (em relação ao íon  $Eu^{3+}$ ),  $[Eu_{0,1}Tb_{0,9}(Hbtec)]_n$ , a intensidade de emissão se situa na região do vermelho (ver Figura 30), indicando a transferência de energia  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ . A fim de avaliar essa transferência de energia, pode-se utilizar uma comparação dos tempos de vida ( $\tau$ ) dos estados emissores do íon  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4$ ) e  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0$ ) na m-LnMOF com aqueles obtidos nas MOFs homometálicas, previamente sintetizadas,  $[Eu(Hbtec)]_n$  e  $[Tb(Hbtec)]_n$ . Assim, para o entendimento desse processo, foi selecionada a rede metalo-orgânica mista  $[Eu_{0,1}Tb_{0,9}(Hbtec)]_n$ . Na Figura 33(a) nota-se que o tempo de vida do íon  $Tb^{3+}$  na m-LnMOF ( $\tau = 0,28 \pm 0,01$  ms) é menor do que em  $[Tb(Hbtec)]_n$  ( $\tau = 0,75 \pm 0,06$  ms) (Figura 33b). Por outro lado, a Figura 33(c) mostra que o tempo de vida do íon  $Eu^{3+}$  na m-LnMOF ( $\tau = 1,52 \pm 0,01$  ms) é maior do que aquele observado em  $[Eu(Hbtec)]_n$  ( $\tau = 1,22 \pm 0,01$  ms) (Figura 33d). Essa análise corrobora uma transferência de energia intermetálica  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ , como reportado em diferentes trabalhos (GONTCHARENKO et al., 2021; ZHAO, DIAN et al., 2019).

Figura 33 – (a) e (b) tempos de vida do íon  $Tb^{3+}$  na MOF mista e na homometálica, respectivamente; (c) e (d) tempos de vida do íon  $Eu^{3+}$  na MOF mista e na homometálica, respectivamente, com  $\lambda_{exc} = 322$  nm e 298K.

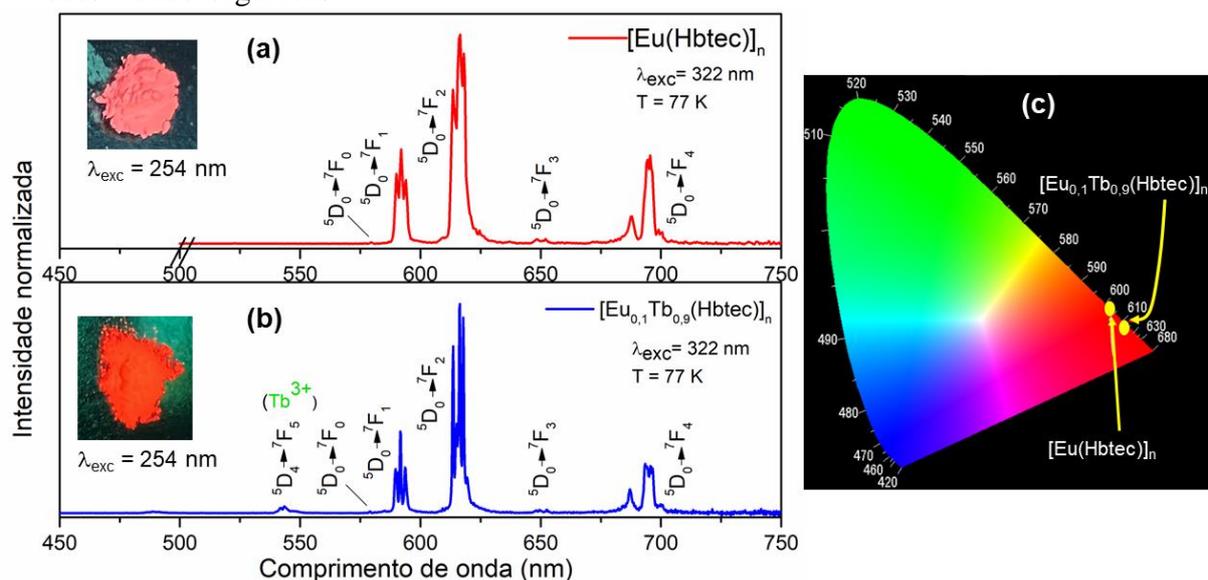


Fonte: A autora, 2022.

Vale ressaltar que todas as curvas de decaimento dos estados emissores apresentam um comportamento monoexponencial, regido pela equação  $[I = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + y_0]$ , onde  $I$  = intensidade. A Figura 34 mostra uma comparação entre os espectros de emissão da MOF  $[Eu(Hbtec)]_n$  (a) e da sua isoestrutural mista  $[Eu_{0.1}Tb_{0.9}(Hbtec)]_n$  (b). Como é possível observar, os perfis de emissão são muito semelhantes, com o mesmo número de componentes Starks em cada espectro, e com as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  do íon  $Eu^{3+}$  ( $J = 0-4$ ) dominando a luminescência. A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , no espectro da MOF mista sugere que o íon  $Eu^{3+}$  se encontra inserido em um ambiente de microsimetria  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$  (CANISARES et al., 2022). Em consonância com os estudos cristalográficos, a substituição do íon  $Tb^{3+}$  nos sítios de  $Eu^{3+}$  não provoca mudanças estruturais, e conseqüentemente, os íons  $Ln^{3+}$  se encontram em um mesmo ambiente de coordenação. De fato, sob irradiação sob luz UV a MOF  $[Eu_{0.1}Tb_{0.9}(Hbtec)]_n$  apresenta uma emissão vermelha, que é obtida através da supressão das transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  do íon  $Tb^{3+}$ , indicando a transferência de energia  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ . Com isso, a m-LnMOF apresenta uma emissão mais deslocada para a região do vermelho quando comparada com a emissão observada para a MOF homometálica de  $Eu^{3+}$ , como pode ser visto em anexo (Figura 34(a) e (b)), quando tais compostos são irradiados com luz UV, de  $\lambda = 254$  nm. Comprovando essa observação, a Figura 34 (c) traz o diagrama de cromaticidade para os compostos estudados: como é observado, a MOF mista apresenta suas coordenadas de cromaticidade ( $X = 0,666$  e  $Y = 0,327$ ) mais deslocadas para a borda do diagrama a região

avermelhada, demonstrando um caráter mais puro em sua emissão vermelha. Diferentemente, a MOF  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$ , exibe uma emissão mais deslocada para a região do vermelho-alaranjado, com coordenadas de cromaticidade  $X = 0,676$  e  $Y = 0,321$ .

Figura 34 – (a) e (b) espectros de emissão da  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  e  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ , respectivamente; (c) diagrama de cromaticidade mostrando as cores de emissão de ambas as redes metalo-orgânicas.

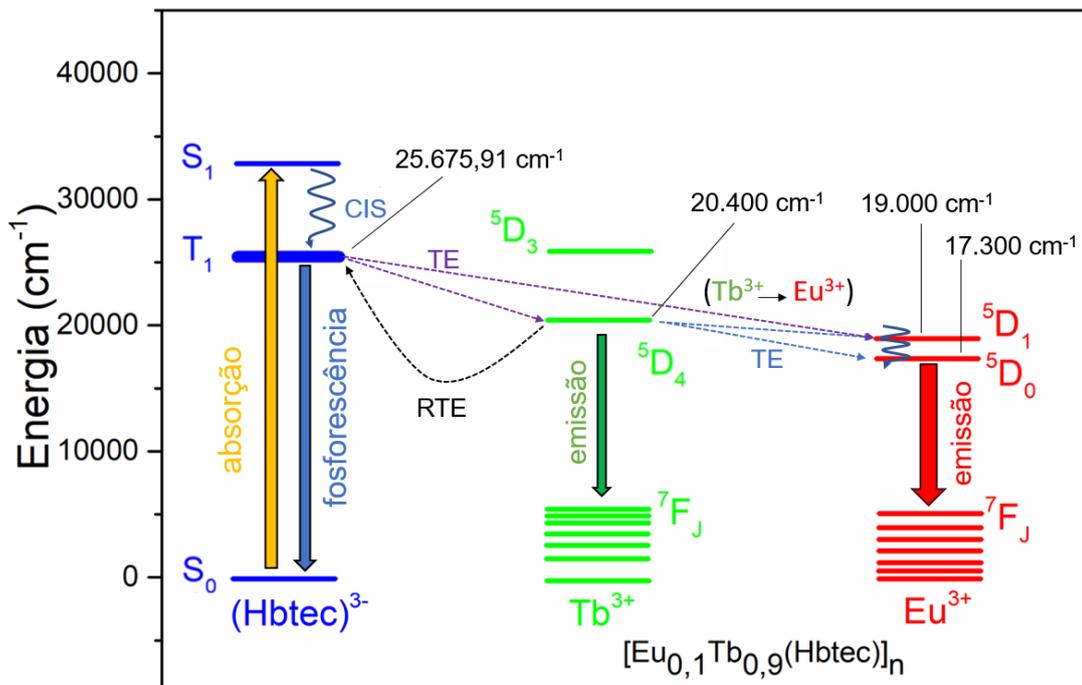


Fonte: A autora, 2022.

Em suma, quando luz UV é incidida na m-LnMOF, ocorre absorção de energia pelo ligante orgânico, e o estado tripleto  $T_1$  ( $\sim 25.675,91 \text{ cm}^{-1}$ ) transfere essa energia preferencialmente para o nível emissor do íon  $\text{Tb}^{3+}$  ( $^5\text{D}_4 \sim 20.400 \text{ cm}^{-1}$ ), em melhor condição de ressonância com o estado  $T_1$ . Posteriormente, grande parte dessa energia é então recebida por um dos estados emissores do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , preferencialmente o nível  $^5\text{D}_1$  ( $\sim 19.000,00 \text{ cm}^{-1}$ ). A partir deste ponto, o *gap* de energia entre os níveis emissores do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $^5\text{D}_1$  e  $^5\text{D}_0$ , sendo muito pequeno ( $\sim 1.700,00 \text{ cm}^{-1}$ ), ocorre um decaimento não radiativo  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ , culminando nas emissões características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , ou seja,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ). Esse processo de transferência de energia no composto  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  pode ser visualizado pela Figura 35. Essa análise se encontra em completo acordo com a chamada regra empírica de Latva (LATVA et al., 1997), que racionaliza a eficiência de transferência de energia intramolecular ligante  $\rightarrow \text{Ln}^{3+}$  em termos dos valores dos principais níveis de energia envolvidos no processo. Em compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ , espera-se uma eficiente transferência de energia quando

$\Delta(T_1 - {}^5D_0) = 2.500 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ , e para compostos contendo o íon  $\text{Tb}^{3+}$ , quando  $\Delta(T_1 - {}^5D_4) = 2.500 - 4.500 \text{ cm}^{-1}$ . Os *gaps* de energia para os compostos em estudo são:  $\Delta(T_1 - {}^5D_0) = 8.375,91 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$  e  $\Delta(T_1 - {}^5D_4) = 5.275,91 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ , demonstrando que os níveis emissores do íon  $\text{Tb}^{3+}$  se encontram em melhor condição de ressonância para recepção de energia a partir do estado  $T_1$ .

Figura 35 – Diagrama de Jablonski ilustrando os mais prováveis canais de transferência de energia na MOF mista  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ , onde  $S_0$  = estado singlete fundamental,  $S_1$  = primeiro estado singlete excitado,  $T_1$  = primeiro estado tripleto excitado, CIS = cruzamento intersistemas, TE = transferência de energia e RTE = retrotransferência de energia.

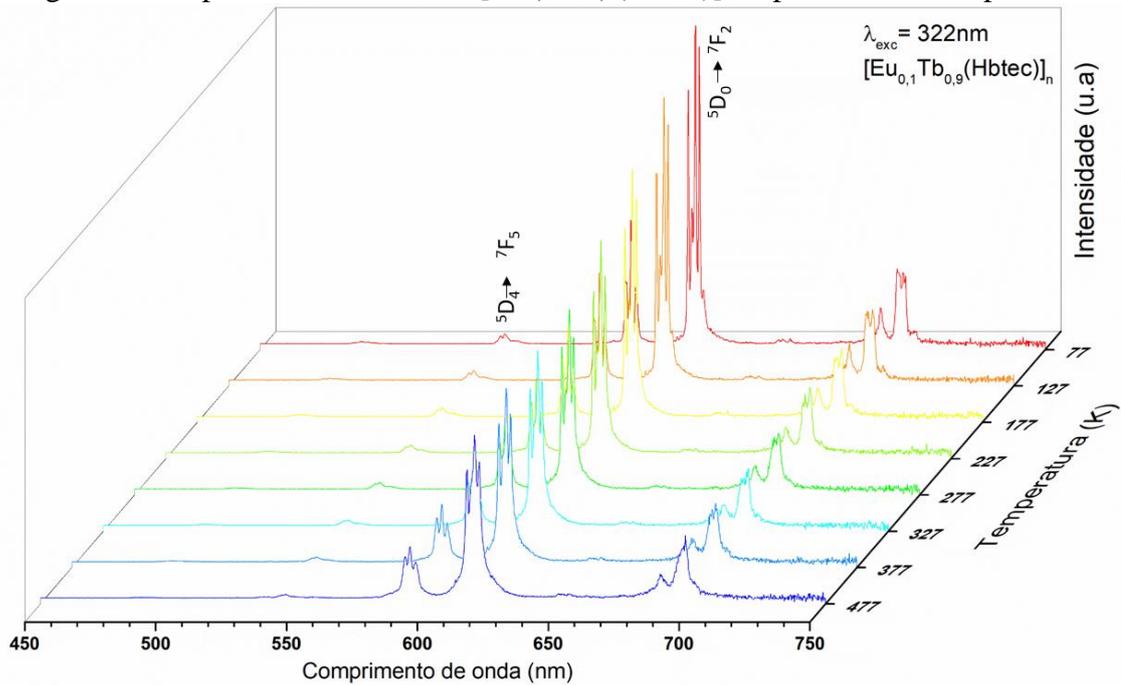


Fonte: A autora, 2022.

As redes metalo-orgânicas de lantanídeos vêm sendo extensivamente estudadas como “termômetros luminescentes” (PIÑOL et al., 2020; ZHANG, FENGXIAO et al., 2019). Isso se deve à sensibilidade das transições 4f-4f de acordo com variações ínfimas de temperatura. Dessa forma, se torna possível medidas de temperaturas em escala nanométrica, como por exemplo em uma célula ou mesmo para monitorar um processo metabólico. Apesar de não ser o foco desta dissertação, e considerando as interessantes propriedades fotofísicas da MOF  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ , (emissão dual de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ) foram obtidos os espectros de emissão, com variação de temperatura, na seguinte ordem crescente: 77K, 127K, 177K, 227K, 277K, 327K, 377K e 477K (Figura 36). Como é possível observar, um aumento na temperatura

provoca a diminuição das intensidades da transição do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (bastante perceptível pela transição hipersensitiva  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) e do íon  $\text{Tb}^{3+}$  (perceptível pela transição  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ). Neste caso, o aumento de temperatura favorece os processos não radiativos, diminuindo as intensidades das transições de ambos os íons, como também justificado por Trannoy e colaboradores (TRANNOY et al., 2021). Estudos mais aprofundados a respeito da variação das emissões duais com a variação da temperatura estão em andamento em nosso laboratório.

Figura 36 - Espectro de emissão da  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  dependente da temperatura.

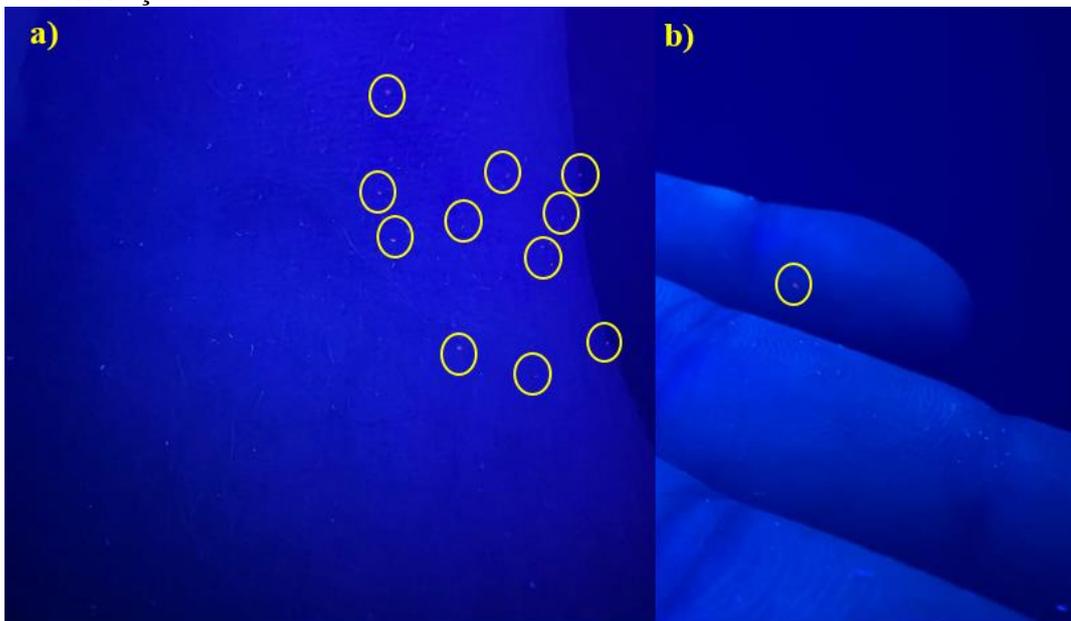


Fonte: A autora, 2022.

#### 4.6 Aplicação da $[Eu_{0,1}Tb_{0,9}(Hbtec)]_n$ como marcador luminescente de resíduo de tiros

A utilização da  $[Eu_{0,1}Tb_{0,9}(Hbtec)]_n$  como marcador de resíduos de tiros gerou resultados satisfatórios. O primeiro disparo foi realizado com a utilização de 40 mg da m-LnMOF na pistola .380, contudo, os resíduos luminescentes não foram identificados no alvo, na arma ou no chão. Apenas pequenos fragmentos foram identificados no antebraço e no dedo do atirador, como mostra a Figura 37. O atirador reportou, após o disparo, que o tiro foi realizado sem a percepção de qualquer alteração na potência de detonação da carga, ao inserir-se a  $[Eu_{0,1}Tb_{0,9}(Hbtec)]_n$  como marcador do tiro. Possíveis explicações para a não observação de partículas luminescentes utilizando essa quantidade de marcador é o grande percentual de degradação térmica da m-LnMOF, a potência da lâmpada utilizada e uma maior dispersão dos resíduos de tiros, já que utilizamos uma munição com maior poder de detonação.

Figura 37 - A imagem ilustra em (a) o braço do atirador marcado com resíduos de tiro luminescentes; (b) dedo mindinho contendo resíduo puntiforme da munição marcada, sob excitação UV.



Fonte: A autora, 2022.

O segundo disparo foi, então, realizado utilizando-se o dobro da massa anterior (~ 80 mg), a mesma arma, após a sua completa higienização com álcool 70°, uma vez que o primeiro não gerou muitos resíduos luminescentes. Entretanto, com essa massa utilizada de marcador, houve um comprometimento no disparo. A pistola ficou com o cano obstruído, ou seja, o projétil não foi expelido e o estojo ficou na câmara. Esse comprometimento no disparo se deve sobretudo à maior quantidade de marcador adicionado (para observarmos uma visualização das partículas luminescentes geradas), o que comprometeu a queima da pólvora. A Figura 38 ilustra em (a) e (b) o projétil e o estojo que não foram ejetados com o disparo da arma de fogo, destacados pelos círculos vermelhos. Em (c) tem-se a pistola sob luz visível e em (d), sob lâmpada UV (ambas as fotos após o disparo). É possível observar alguns pontos avermelhados oriundos da  $[Eu_{0,1}Tb_{0,9}(Hbtec)]_n$  que foi inserida como marcador de tiro, principalmente no cão da pistola e na parte superior, próxima à câmara.

Figura 38 - Imagem que ilustra o tiro comprometido, efetuado com a pistola .380.



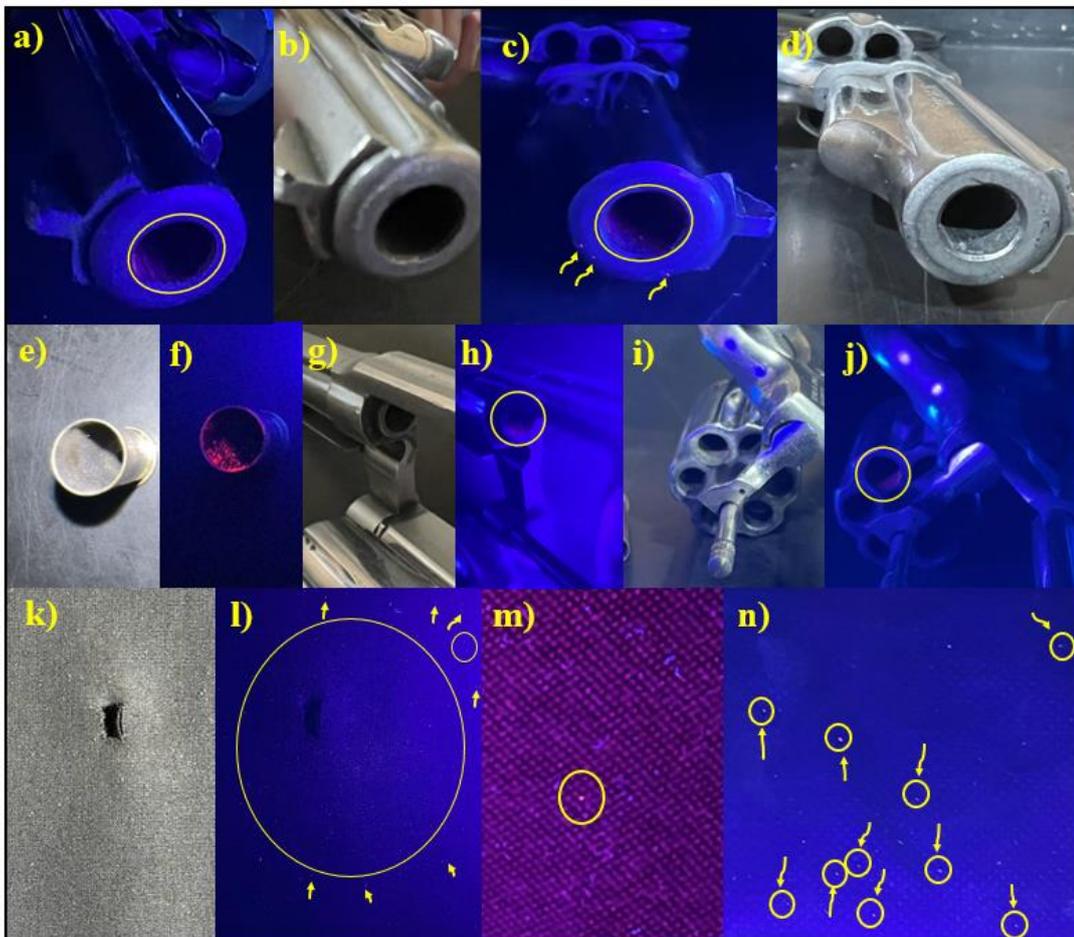
Fonte: A autora, 2022.

Em suma, ficou evidenciado que ~80 mg do marcador não resulta em um tiro limpo, uma vez que o mesmo foi comprometido, já 40 mg gera uma dispersão dos resíduos de tiro limitada, já que somente no antebraço do atirador e no dedo foram possíveis identificar tais

partículas luminescentes. Logo, a quantidade ideal do marcador, que deve ser adicionada à munição, que não comprometa o disparo da arma e a identificação dos resíduos de tiros luminescentes (RTL) nos cenários forenses, deve ser investigada, devendo ser, provavelmente, superior a 40 mg e inferior a 80 mg.

Tendo como finalidade observar a influência da utilização de dois diferentes tipos de armas, com diferentes mecanismos de disparo, o revólver calibre 38 foi empregado. Para tanto, um disparo foi realizado a fim de comparar o comportamento das duas armas frente a inserção de 40 mg da  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  como marcador. O tiro foi dado a uma distância de 6 cm do alvo, observando-se partículas luminescentes no cano Figura 39(a, b, c e d), no cano, na Figura 39(e e f) no cartucho, no chão Figura 39(g e h) na vareta extrator, Figura 39(i e j) no tambor, Figura 39(k e l) no alvo, Figura 39(m) na camisa e no chão Figura 39(n).

Figura 39 – Imagem que ilustra os resíduos luminescentes gerados após o disparo com o revólver.



Legenda: Partículas luminescentes geradas em (a),(b),(c) e (d), tem-se o cano; (e) e (f) o cartucho; (g) e (h) a vareta extrator; (i) e (j) o tambor; (k) e (l) o alvo; (m) a camisa do atirador e em (n) o chão.

Fonte: A autora, 2022.

Novamente o atirador foi estimulado a comentar como foi a experiência dele ao realizar o disparo da arma de fogo com a inserção do marcador luminescente. O mesmo reportou que o tiro realizado foi dado sem que nenhuma alteração no ato fosse perceptível, quando comparado a ausência da  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$ . Ao confrontar os disparos oriundos dos dois tipos de armas, foi possível analisar que o revólver calibre 38 apresentou maior disseminação das partículas luminescentes frente à pistola, o que foi notado pela identificação de mais resíduos luminescentes. Esse fato ocorre, pois, o revólver calibre 38 possui um mecanismo de disparo diferente da pistola .380, tendo este primeiro armamento mais espaços abertos, gerando uma maior formação de resíduos de tiros, e conseqüentemente das partículas luminescentes detectadas. Vale ressaltar que são diversos os parâmetros que podem influenciar na formação e geração de resíduos luminescentes, como, por exemplo, o tipo de munição e arma utilizadas, a distância e a temperatura alcançada durante o disparo, a quantidade de marcador utilizado, dentre outros. Tais testes, serão posteriormente performados, a fim de elucidar todas essas variações.

## CONCLUSÕES

Foram sintetizadas neste trabalho nove novas redes metalo-orgânicas mistas de lantanídeos (m-LnMOFs), proveniente do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (H<sub>4</sub>btec) e de fórmula geral [Eu<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>(Hbtec)]<sub>n</sub>. Os dados de análise elementar de C e H foram concordantes com as fórmulas mínimas propostas para todas as m-LnMOFs, gerando erros menores do que 2,4%. As espectroscopias vibracionais na região do infravermelho e Raman evidenciaram os modos de coordenação monodentado e bidentado dos ligantes carboxilatos aos íons Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>. Através destes espectros, ainda, foi possível observar a existência de grupos carboxílicos, pela presença de uma intensa banda, centrada em 1670 cm<sup>-1</sup>.

A difração de raios X por policristais se mostrou importante ao revelar a formação de uma série isoestrutural, independente da razão molar de Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> utilizada. Esses compostos se cristalizam no sistema triclínico, como ratificado pelo refinamento de Pawley, o qual foi realizado tanto para a determinação dos parâmetros de rede quanto na determinação do volume da célula unitária primitiva para as nove novas m-LnMOFs. Através desse método detectou-se que os volumes seguem uma tendência crescente conforme a fração de Eu<sup>3+</sup> aumenta nos polímeros de coordenação, dado que seu raio iônico é superior ao do térbio.

A análise térmica (curvas TG) de todas as m-LnMOFs sintetizadas apresentaram perfis semelhantes de decomposição frente a mudança de temperatura, na faixa de 50-800 °C, evidenciando uma série isoestrutural de compostos. Tais curvas TG, revelam, que a estabilidade é elevada, variando entre 446-458 °C. Os espectros de emissão comparativos entre a [Eu<sub>0,1</sub>Tb<sub>0,9</sub>(Hbtec)]<sub>n</sub> e a mistura física da [Eu(Hbtec)]<sub>n</sub> e [Tb(Hbtec)]<sub>n</sub>, permitiram a confirmação da formação da m-LnMOF almejada, uma vez que possuem perfis completamente diferentes. A formação da [Eu<sub>0,1</sub>Tb<sub>0,9</sub>(Hbtec)]<sub>n</sub> foi ratificada, uma vez que, o seu espectro apresentou bandas de emissão tanto referentes ao íon Eu<sup>3+</sup> quanto ao íon Tb<sup>3+</sup>, em diferentes intensidades. Ainda, como o íon Tb<sup>3+</sup> possui um estado emissor (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>), superior em energia e em melhor condição de ressonância com a energia do estado tripleto (T<sub>1</sub>) do sistema ligante, há uma transferência de energia intermetálica, Tb<sup>3+</sup>→Eu<sup>3+</sup>, sendo evidenciado pela intensa emissão vermelha para a MOF analisada e pela análise dos tempos de decaimento dos estados emissores dos íons Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>. Em contrapartida, para o espectro de emissão da mistura física, surgem bandas atribuídas tanto aos íons Tb<sup>3+</sup> quanto Eu<sup>3+</sup>, porém em elevadas intensidades, uma vez que não há transferência de energia Tb<sup>3+</sup>→Eu<sup>3+</sup>.

O espectro de emissão da  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  foi investigado quanto a emissão frente a mudança de temperatura, dado que apresentou uma mudança na cor emitida frente à  $[\text{Eu}(\text{Hbtec})]_n$ . As transições características de ambos os metais apresentaram redução de intensidade conforme a variação dessa variável termodinâmica, o que pode ser justificado pelo aumento das taxas de emissão não radiativas. Esse material, pode, portanto, ser investigado pelo seu potencial como termômetro luminescente, já que uma variação na temperatura provoca modificação na sua intensidade de emissão.

Diante dos resultados de estabilidade térmica e das interessantes propriedades espectroscópicas (emissão dual dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ), a  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  foi empregada como marcador de resíduo de tiro em duas armas de fogo: pistola .380 e revólver calibre 38. A partir dos testes forenses realizados, foi possível identificar partículas luminescentes após os disparos com cada uma dessas armas. Apesar de muitos fatores estarem associados à formação e dispersão dos resíduos luminescentes, a m-LnMOF selecionada se mostrou mais promissora para a marcação de munições no revólver calibre 38. Neste tipo de arma, foi observada uma intensa marcação em várias regiões da arma, no cartucho deflagrado, no chão e no alvo, utilizando uma menor massa deste marcador e não comprometendo o disparo.

Assim, esse trabalho, além de trazer contribuição para a Química de Coordenação e Espectroscopia, também tem o papel de contemplar o desenvolvimento de novos materiais luminescentes, que atuem como potenciais marcadores de munições em armas de fogo, procurando contribuir com a Política de Segurança Pública do nosso estado, área de crucial importância para o desenvolvimento econômico de uma nação.

## PERSPECTIVAS

Este trabalho se encontra em pleno estágio de desenvolvimento, com dois projetos selecionados e financiados pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ): Jovem Cientista do Nosso Estado (JCNE) e Programa Ciências Forenses. Desta forma, temos várias perspectivas em relação à aplicação das redes metalo-orgânicas de lantanídeos como marcadores de munições. Dentre tais perspectivas, é possível citar:

1. A síntese e caracterização estrutural de novas LnMOFs (homometálicas) e mistas, de elevadas estabilidades térmicas e com alterações mais diversificadas nas proporções dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , gerando cores de emissões mais distintas;
2. Continuação dos testes forenses com as m-LnMOFs sintetizadas neste trabalho, estabelecendo a quantidade ideal de marcador a ser adicionado em cada tipo de munição e o padrão de dispersão dos resíduos luminescentes em função da distância do disparo. Este último estudo permitirá estimar tanto a distância quanto à altura do atirador;
3. Utilização das m-LnMOFs na marcação em munições de armas de maior calibre, como fuzis utilizados pelas polícias do Estado do Rio de Janeiro, estabelecendo os mesmos testes forenses especificados no item 2. Para tais testes contaremos com a ajuda de peritos forenses da Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro (PCERJ);
4. Testes que avaliarão a toxicidade dos resíduos luminescentes gerados, uma vez que com a elevada temperatura ocorrida durante o disparo ( $\sim 2.000 - 2.500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), podem ser gerados subprodutos tóxicos. Tais testes são de suma importância, uma vez que tais marcadores são projetados para serem utilizados nas munições dos agentes de segurança pública.

## REFERÊNCIAS

- ABUZALAT, Osama et al. Sonochemical fabrication of Cu(II) and Zn(II) metal-organic framework films on metal substrates. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 45, n. December 2017, p. 180–188, 2018.
- ALMEIDA, Filipe B. de et al. Structural and Topological Study of Two Coordination Polymers Formed by 1,2,4,5 – Benzenetetracarboxylic Acid, Isonicotinylhydrazine and Metallic Ions Co<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. *ChemistrySelect*, v. 1, n. 13, p. 3770–3776, 2016.
- AROUCA, A. M. et al. Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context—Part II. *Forensic Science International*, v. 281, n. November, p. 161–170, 2017.
- BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- CANISARES, Felipe S.M. et al. Luminescence and cytotoxic study of red emissive europium(III) complex as a cell dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 422, n. August 2021, p. 113552, 2022.
- CHÁVEZ, Fernando González et al. New 2D Lanthanide MOFs Constructed from Bis(imide) Pyromellitic Alanine Ligands with Enhanced Fluorescence toward Activation and Modulation of Microstructure. *Crystal Growth and Design*, v. 20, n. 7, p. 4273–4292, 2020.
- CHEISSON, Thibault; SCHELTER, Eric J. Rare earth elements: Mendeleev’s bane, modern marvels. *Science*, v. 363, n. 6426, p. 489–493, 2019.
- CHEN, C-W et al. Effect of 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid on Unsaturated Poly(butylene adipate-co-butylene itaconate) Copolyesters: Synthesis, Non-Isothermal Crystallization Kinetics, Thermal and Mechanical Properties. *Polymers*, v. 12, n. 5, p. 21, 2020.
- CHEN, Fei et al. Color-tunable lanthanide metal-organic framework gels. *Chemical Science*, v. 10, n. 6, p. 1644–1650, 2019.
- CHENG, Guofeng et al. Effects of strontium substitution on the structural distortion of hydroxyapatite by rietveld refinement and Raman Spectroscopy. *Ceramics International*, v. 45, n. 8, p. 11073–11078, 2019.
- DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 33, p. 227–250, 1980.
- DINNEBIER, Robert E.; LEINEWEBER, Andreas; EVANS, John S.O. *Rietveld Refinement: Practical Powder Diffraction Pattern Analysis Using Topas*. [S.l: s.n.], 2018.
- DOTY, Kyle C. et al. What can Raman spectroscopy do for criminalistics? *Journal of Raman*

*Spectroscopy*, v. 47, n. 1, p. 39–50, 2016.

EDDAOUDI, Mohamed et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science*, v. 295, n. January, p. 32–34, 2002.

EKAWA, Bruno et al. Synthesis, thermoanalytical and spectroscopic studies of trivalent lanthanides (Eu-Ho) complexes with the valsartan ligand. *Thermochimica Acta*, v. 686, n. July 2019, p. 178532, 2020.

EMAM, Hossam E.; ABDELHAMID, Hani Nasser; ABDELHAMEED, Reda M. Self-cleaned photoluminescent viscose fabric incorporated lanthanide-organic framework (Ln-MOF). *Dyes and Pigments*, v. 159, n. July, p. 491–498, 2018.

EVANS, John S.O.; EVANS, Ivana Radosavljevic. Structure Analysis from Powder Diffraction Data: Rietveld Refinement in Excel. *Journal of Chemical Education*, v. 98, n. 2, p. 495–505, 2021.

FIRMINO, Ana D.G. et al. Metal–Organic Frameworks assembled from tetraphosphonic ligands and lanthanides. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 355, p. 133–149, 2018.

FREM, Regina C.G. et al. Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. *Quimica Nova*, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.

FURUKAWA, Hiroyasu et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks The Chemistry and Applications of. *Science*, v. 341, n. August, p. 1230444, 2013.

GAI, Yanli et al. Mixed-Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Tunable Color and White Light Emission. *Crystal Growth and Design*, v. 17, n. 3, p. 940–944, 2017.

GÁMEZ-HEREDIA, Raquel G et al. Inorganica Chimica Acta Synthesis , structural characterization and photoluminescence properties of 5-tris ( pyridin-2-yl ) -imidazoline as ligand. *Inorganica Chimica Acta*, v. 486, n. October 2018, p. 377–386, 2019.

GANGU, Kranthi Kumar et al. A review on contemporary Metal-Organic Framework materials. *Inorganica Chimica Acta*, v. 446, p. 61–74, 2016.

GEORGE, Michael R et al. Modified pyridine-2 , 6-dicarboxylate acid ligands for sensitization of near-infrared luminescence from lanthanide ions ( Ln 3 + = Pr 3 + , Nd 3 + , Gd 3 + ,. *Journal of Luminescence*, v. 230, n. August 2020, p. 117715, 2021.

GHOSH, Shankhamala et al. Lanthanide (III) Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Structures and Supercapacitor Application. *ChemistrySelect*, v. 4, n. 36, p. 10624–10631, 2019.

GŁOWNIAK, Sylwia et al. Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal–organic frameworks. *Materials Today*, v. 46, n. June, p. 109–124, 2021.

GODLEWSKA, P et al. Optical properties of terbium ( III ) and gadolinium ( III ) complexes with 2-hydroxy-5-methyl-3-nicotinic and 5-methyl-3-nicotinic acids – A new sensitive ligands for energy-transfer process. *Optical Materials*, v. 109, n. February, p. 110208, 2020.

GONTCHARENKO, Victoria E et al. Mono- and Mixed Metal Complexes of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ , and  $\text{Tb}^{3+}$  with a Diketone, Bearing Pyrazole Moiety and  $\text{CHF}_2$ -Group: Structure, Color Tuning, and Kinetics of Energy Transfer between Lanthanide Ions. *Molecules*, v. 26, p. 2655, 2021.

GUO, Xiaohai et al. Dual functional three-dimensional LnMOFs for luminescence sensing of nitrobenzene and  $\text{Fe}^{3+}$  ions. *Polyhedron*, v. 133, p. 238–244, 2017.

HARSHEY, Abhimanyu; DAS, Tanurup; SRIVASTAVA, Ankit. Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis. *Microchemical Journal*, v. 154, n. January, p. 104597, 2020.

HASAN, Md Nur et al. Sensitization of nontoxic MOF for their potential drug delivery application against microbial infection. *Inorganica Chimica Acta*, v. 523, n. March, p. 120381, 2021.

HE, Ning et al. Rapid visual detection of nitroaromatic explosives using a luminescent europium-organic framework material. *Forensic Science International*, v. 297, p. 1–7, 2019.

HERINGER, Rodrigo d.; RANVILLE, James F. Gunshot residue (GSR) analysis by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (spICP-MS). *Forensic Science International*, v. 288, p. e20–e25, 2018.

HORIKE, Satoshi et al. A New Dimension for Coordination Polymers and Metal–Organic Frameworks: Towards Functional Glasses and Liquids. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 59, n. 17, p. 6652–6664, 2020.

HOUSECROFT, Catherine E; SHARPE, Alan G. *Catherine e. housecroft and alan g. sharpe*. [S.l: s.n.], 2005.

HU, Jiaqi et al. TEA-assistant synthesis of MOF-74 nanorods for drug delivery and in-vitro magnetic resonance imaging. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 315, n. May 2020, p. 110900, 2021.

HUMBE, Ashok V. et al. Rietveld refinement, morphology and superparamagnetism of nanocrystalline  $\text{Ni}_{0.70-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite. *Ceramics International*, v. 44, n. 5, p. 5466–5472, 2018.

JIA, Zhi-Hui et al. Four-step thermosensitive dielectric response arising from motionable low-symmetry ammonium confined in deformable supramolecular cages. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 9, n. 25, p. 8076–8082, 2021.

KALMUTZKI, Markus J.; HANIKEL, Nikita; YAGHI, Omar M. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. *Science Advances*, v. 4, n. 10, p. eaat9180, 2018.

KANG, Yan Shang et al. Metal–organic frameworks with catalytic centers: From synthesis to catalytic application. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 378, p. 262–280, 2019.

KIRCHON, Angelo et al. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. *Chemical Society Reviews*, v. 47, n. 23, p. 8611–8638, 2018.

LAHOUD, Marcelo G. et al. A novel near monochromatic red emissive europium(III) metal-organic framework based on 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate: From synthesis to photoluminescence studies. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 253, n. May, p. 176–183, 2017.

LATVA, Martti et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*, v. 75, n. 2, p. 149–169, 1997.

LI, Chongliang et al. Luminescent lanthanide metal-organic framework test strip for immediate detection of tetracycline antibiotics in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 384, n. May 2019, p. 121498, 2020.

LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, v. 402, n. November, p. 276–279, 1999.

LI, Hui et al. Dual-Function Mixed-Lanthanide Metal-Organic Framework for Ratiometric Water Detection in Bioethanol and Temperature Sensing. *Analytical Chemistry*, v. 91, n. 3, p. 2148–2154, 2019.

LI, Liangying et al. Inverse Adsorption Separation of CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Mixture in Cyclodextrin-Based Metal-Organic Frameworks. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 11, n. 2, p. 2543–2550, 2019.

LI, Mei et al. Designing water-quenching resistant highly luminescent europium complexes by regulating the orthogonal arrangement of bis-β-diketone ligands. *Dalton Transactions*, v. 50, n. 28, p. 9914–9922, 2021.

LUCENA, Marcella A.M. et al. Application of the Metal-Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 9, n. 5, p. 4684–4691, 2017.

MAGRINO, D A Kordeyro et al. Inorganica Chimica Acta ligand 2, 4, 6-tris ( 1 H -pyrazol-1-yl ) -1, 3, 5-triazine. *Inorganica Chimica Acta*, v. 510, n. May, p. 119764, 2020.

MARQUES, Lippy F. et al. New Eu(III) Pyromellitic Metal-Organic Framework of Intense Red-Orange Luminescence and High Thermal Stability for Marking in Gunshot Residues. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 18, p. 9996–10006, 2020.

MARQUES, Lippy F. et al. Structure, characterization and near-infrared emission of a novel 6-connected uninodal 3D network of Nd(III) containing 2,5-thiophenedicarboxylate anion. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 37, p. 66–70, 2013.

MARQUES, Lippy F. et al. Synthesis, structural characterization, luminescent properties and theoretical study of three novel lanthanide metal-organic frameworks of Ho(III), Gd(III) and Eu(III) with 2,5-thiophenedicarboxylate anion. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 227, p. 68–78, 2015.

MARQUES, Lippy F. et al. Terbium(III) and dysprosium(III) 8-connected 3D networks containing 2,5-thiophenedicarboxylate anion: Crystal structures and photoluminescence studies. *Polyhedron*, v. 38, n. 1, p. 149–156, 2012.

MARTINY, Andrea; PINTO, André Luiz. *Aplicação da Microscopia Eletrônica de Varredura à Análise de Resíduos de Tiro. Handbook of Pediatric Retinal OCT and the Eye-Brain Connection*. [S.l.: s.n.], 2008

MATTHES, P. R. et al. Luminescence tuning of MOFs via ligand to metal and metal to metal energy transfer by co-doping of  $2 \times [Gd_2Cl_6(bipy)_3] \cdot 2bipy$  with europium and terbium. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 20, p. 10179–10187, 2012.

METLIN, Mikhail T. et al. Bright Yb<sup>3+</sup> complexes for efficient pure near-infrared OLEDs. *Dyes and Pigments*, v. 195, p. 109701, 2021.

MOELLER, THERALD. The Lanthanides. *The Chemistry of the Lanthanides*, v. 60, n. 1941, p. 1–101, 1973.

NASRUDDIN et al. Synthesis and characterization of a novel microporous lanthanide based metal-organic framework (MOF) using naphthalenedicarboxylate acid. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 4, p. 7409–7417, 2020.

PAN, Yue et al. A stable mixed lanthanide metal-organic framework for highly sensitive thermometry. *Dalton Transactions*, v. 48, n. 11, p. 3723–3729, 2019.

PECHARSKY, Vitalij K.; ZAVALIJ, Peter Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2. ed. [S.l.]: Springer US, 2009.

PIÑOL, Rafael et al. Real-Time Intracellular Temperature Imaging Using Lanthanide-Bearing Polymeric Micelles. *Nano Letters*, v. 20, n. 9, p. 6466–6472, 2020.

QIN, Si Jia; YAN, Bing. Dual-emissive ratiometric fluorescent probe based on Eu<sup>3+</sup>/C-dots@MOF hybrids for the biomarker diaminotoluene sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 272, n. June, p. 510–517, 2018.

RAMOS, Silvio J. et al. Rare Earth Elements in the Soil Environment. *Current Pollution Reports*, v. 2, n. 1, p. 28–50, 2016.

ROWSELL, Jesse L.C.; YAGHI, Omar M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 73, n. 1–2, p. 3–14, 2004.

SALA, Oswaldo. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2.ed ed. São Paulo: [s.n.], 2008.

SARDARU, Monica-Cornelia et al. Novel Lanthanide (III) Complexes Derived from an Imidazole–Biphenyl–Carboxylate Ligand: Synthesis, Structure and Luminescence Properties. *Molecules*, v. 26, n. Iii, p. 6942, 2021.

SHI, Chunyue et al. A new 3D high connection Cu-based MOF introducing a flexible tetracarboxylic acid linker: Photocatalytic dye degradation. *Polyhedron*, v. 208, p. 115441, 2021.

SHRIVER; ATKINS. *Química inorgânica*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, Mariane A. et al. A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: Synthesis, structural characterization

and application as a potential marker for gunshot residues. *Inorganica Chimica Acta*, v. 495, n. June, p. 118967, 2019a.

SILVA, Mariane A. et al. A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: Synthesis, structural characterization and application as a potential marker for gunshot residues. *Inorganica Chimica Acta*, v. 495, n. May, p. 118967, 2019b.

SMIRNOVA, K. S. et al. Luminescent properties of Ln(III) complexes with 2-[(phenylamino)methylene]-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione as an antenna. *Inorganica Chimica Acta*, v. 525, p. 120490, 2021.

STUART BATTEN et al. Point Defects in Molecular Solids. *Pure Appl. Chem*, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

SU, Feifei et al. Enhanced Tb<sup>3+</sup> luminescence in layered terbium hydroxide by intercalation of benzenepolycarboxylic species. *Materials Research Bulletin*, v. 88, p. 301–307, 2017.

SUN, Ou et al. Wheel-like {Ln 6} luminescent lanthanide complexes covering the visible and near-infrared domains. *CrystEngComm*, v. 22, n. 31, p. 5200–5206, 2020.

SWAVEY, S. Excited state energy transfer from terminal  $\beta$ -diketonate ligands to a central boron dipyrin (Bodipy), mediated by lanthanide (III) metals. *Inorganica Chimica Acta*, v. 496, n. May, p. 119023, 2019.

THOMAS-HILLMAN, Ieuan et al. Realising the environmental benefits of metal-organic frameworks: Recent advances in microwave synthesis. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 25, p. 11564–11581, 2018.

THORARINSDOTTIR, Agnes E; HARRIS, T David. Metal – Organic Framework Magnets. *Chemical Reviews*, v. 120, p. 8716–8789, 2020.

TRANNOY, Virgile et al. Engineering of Mixed Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> Metal-Organic Frameworks Luminescent Thermometers with Tunable Sensitivity. *Advanced Optical Materials*, v. 9, n. 6, p. 1–12, 2021.

TRINDADE, Arthur et al. Fórum Brasileiro De Segurança Pública Equipe Fórum Brasileiro De Segurança Pública. *Paper Knowledge . Toward a Media History of Documents*, 2021.

TYLER, Germund. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, v. 267, n. 1–2, p. 191–206, 2004.

VACHON, Crystina R.; MARTINEZ, Michael V. Understanding gunshot residue evidence and its role in forensic science. *American Journal of Forensic Medicine and Pathology*, v. 40, n. 3, p. 210–219, 2019.

VAKILI, Reza et al. Microwave-assisted synthesis of zirconium-based metal organic frameworks (MOFs): Optimization and gas adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 260, n. August 2017, p. 45–53, 2018.

VAZ, Raphael C. A. et al. Mononuclear lanthanide( iii )-oxamate complexes as new photoluminescent field-induced single-molecule magnets: solid-state photophysical and

- magnetic properties. *Dalton Transactions*, v. 49, p. 16106–16124, 2020.
- VERMA, Surbhi et al. Rietveld refinement, micro-structural, optical and thermal parameters of zirconium titanate composites. *Ceramics International*, v. 44, n. 2, p. 1653–1661, 2018.
- WANG, Jiao Min et al. Luminescence tuning and sensing properties of stable 2D lanthanide metal-organic frameworks built with symmetrical flexible tricarboxylic acid ligands containing ether oxygen bonds. *CrystEngComm*, v. 23, n. 2, p. 411–418, 2021.
- WANG, Qinzhi et al. Magnetic amino-functionalized-MOF ( M = Fe , Ti , Zr )@ COFs with superior biocompatibility : Performance and mechanism on adsorption of azo dyes in soft drinks. *Chemical Engineering Journal*, v. 420, p. 129955, 2021.
- WANG, Xinxin et al. Lanthanide-Organic Frameworks Featuring Three-Dimensional Inorganic Connectivity for Multipurpose Hydrocarbon Separation. *Inorganic Chemistry*, v. 60, n. 22, p. 17249–17257, 2021.
- WANG, Yi et al. A new bimetallic lanthanide metal-organic framework as a self-calibrating sensor for formaldehyde. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 89, p. 5–9, 2018.
- WARREN, B. E. X-ray diffraction methods. *Journal of Applied Physics*, v. 12, n. 5, p. 375–383, 1941.
- WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium. *The Journal of Chemical Physics*, v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942.
- WERNER, Denis et al. Comparison of three collection methods for the sodium rhodizonate detection of gunshot residues on hands. *Science and Justice*, v. 60, n. 1, p. 63–71, 2020.
- WIWASUKU, Theanchai et al. A Water-Stable Lanthanide-Based MOF as a Highly Sensitive Sensor for the Selective Detection of Paraquat in Agricultural Products. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 10, n. 8, p. 2761–2771, 2022.
- XIA, Chang Kun et al. Low pH hydrothermal syntheses, structural characterization and properties of several lanthanide complexes constructed with 1,2,3,5-benzenetetracarboxylic acid. *Polyhedron*, v. 141, p. 377–384, 2018.
- XU, Lifei et al. Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> functionalized Bi-based metal-organic frameworks toward tunable white-light emission and fluorescence sensing applications. *Dalton Transactions*, v. 47, n. 46, p. 16696–16703, 2018.
- XU, Mei-Yu et al. Temperature-Induced Structural Transformations of Lanthanide Coordination Polymers Based on a Semirigid Tricarboxylic Acid Ligand: Crystal Structures and Luminescence Properties. *Crystal Growth & Design*, 2022.
- XU, Zhenzhen et al. A robust Th-azole framework for highly efficient purification of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> from a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> mixture. *Nature Communications*, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2020.
- YANG, Xiaogang et al. Lanthanide Metal-Organic Framework Microrods: Colored Optical Waveguides and Chiral Polarized Emission. *Angewandte Chemie*, v. 129, n. 27, p. 7961–7965, 2017.

YANG, Yan et al. 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.

YIN, Hua Qing; YIN, Xue Bo. Metal-Organic Frameworks with Multiple Luminescence Emissions: Designs and Applications. *Accounts of Chemical Research*, v. 53, n. 2, p. 485–495, 2020.

YIN, Kunpeng et al. Lanthanide Metal-Organic Framework-Based Fluorescent Sensor Arrays to Discriminate and Quantify Ingredients of Natural Medicine. *Langmuir*, v. 37, n. 17, p. 5321–5328, 2021.

YU, Haihuan et al. A dual-emitting mixed-lanthanide MOF with high water-stability for ratiometric fluorescence sensing of Fe<sup>3+</sup> and ascorbic acid. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 9, n. 2, p. 562–568, 2021.

ZHANG, Fengxiao et al. Mixed-LnMOFs with tunable color and white light emission together with multi-functional fluorescence detection. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 280, p. 120972, 2019.

ZHANG, Mingquan et al. A highly efficient and durable fluorescent paper produced from bacterial cellulose/Eu complex and cellulosic fibers. *Nanomaterials*, v. 9, n. 9, p. 1–10, 2019.

ZHANG, Xuan et al. Electrochemical deposition of metal-organic framework films and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 16, p. 7569–7587, 2020.

ZHAO, Dian et al. Cryogenic Luminescent Tb/Eu-MOF Thermometer Based on a Fluorine-Modified Tetracarboxylate Ligand. *Inorganic Chemistry*, v. 57, n. 20, p. 12596–12602, 2018.

ZHAO, Dian et al. Isostructural Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> Co-Doped Metal-Organic Framework Based on Pyridine-Containing Dicarboxylate Ligands for Ratiometric Luminescence Temperature Sensing. *Inorganic Chemistry*, v. 58, n. 4, p. 2637–2644, 2019.

ZHAO, Lu et al. Ultrasensitive near-infrared electrochemiluminescence biosensor derived from Eu-MOF with antenna effect and high efficiency catalysis of specific CoS<sub>2</sub> hollow triple shelled nanoboxes for procalcitonin. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 191, p. 113409, 2021.

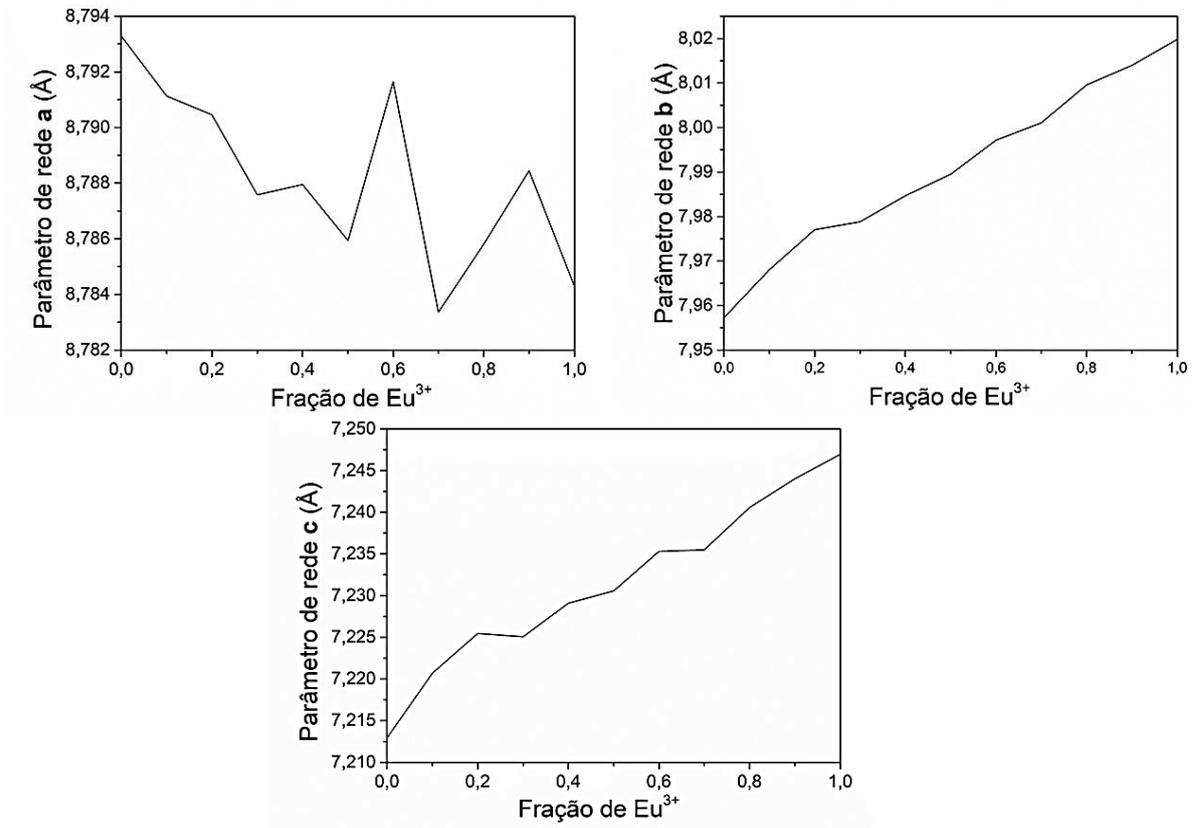
ZHENG, Kai et al. Ultrahigh luminescence quantum yield lanthanide coordination polymer as a multifunctional sensor. *Dalton Transactions*, v. 47, n. 48, p. 17432–17440, 2018.

ZHOU, Zhong Yuan et al. Microporous Lanthanide Metal–Organic Frameworks with Multiple 1D Channels: Tunable Colors, White-Light Emission, and Luminescent Sensing for Iron(II) and Iron(III). *ChemPlusChem*, v. 81, n. 8, p. 798–803, 2016.

ZHU, Zhenhua et al. External stimuli modulate the magnetic relaxation of lanthanide single-molecule magnets. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 7, n. 18, p. 3315–3326, 2020.

**APÊNDICE A** – Parâmetros de rede das m-LnMOFs e detalhes do refinamento de Palwey.

Figura 40 – Parâmetros de rede para o grupo espacial triclinico.



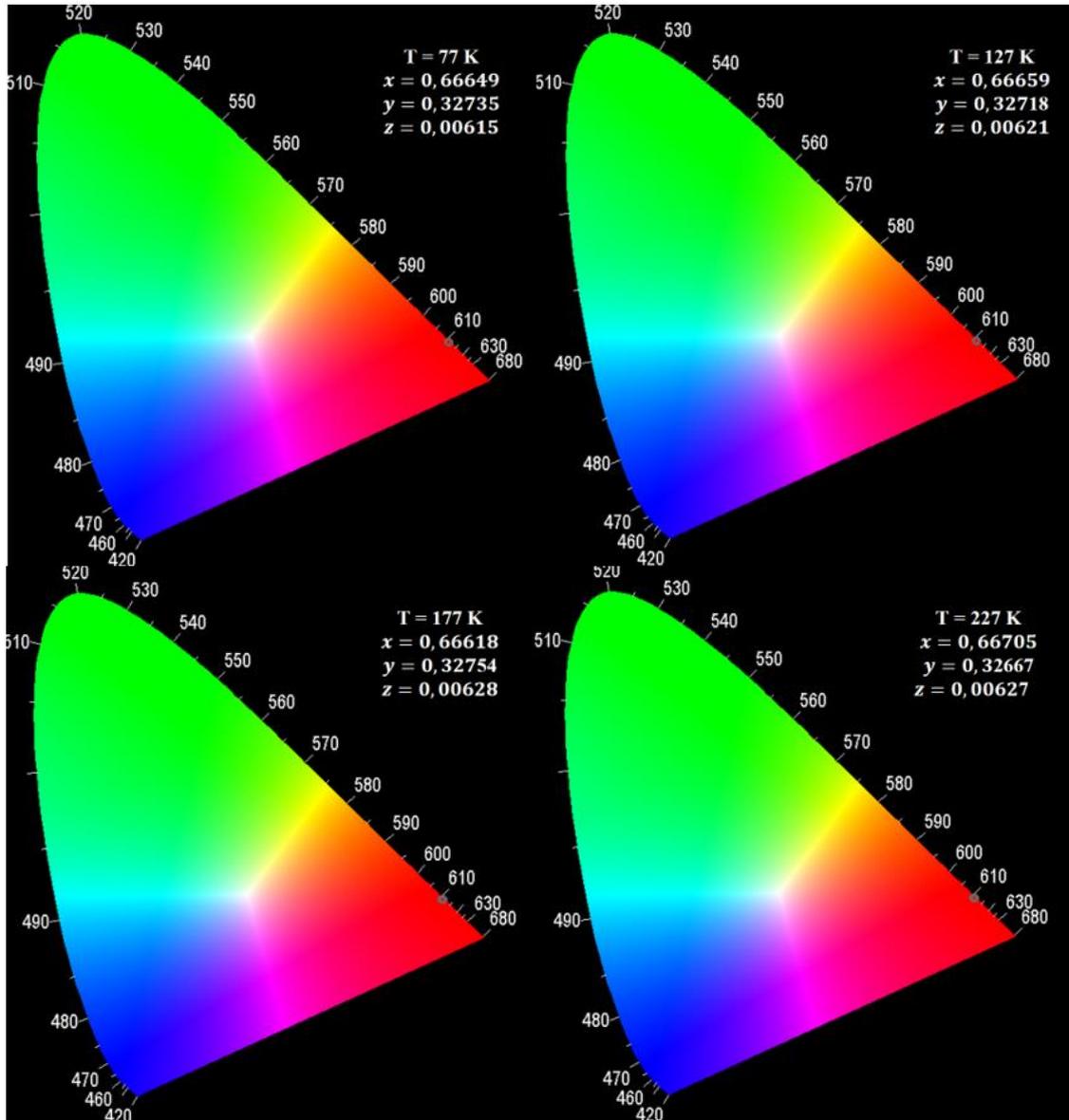
Fonte: A autora, 2022.

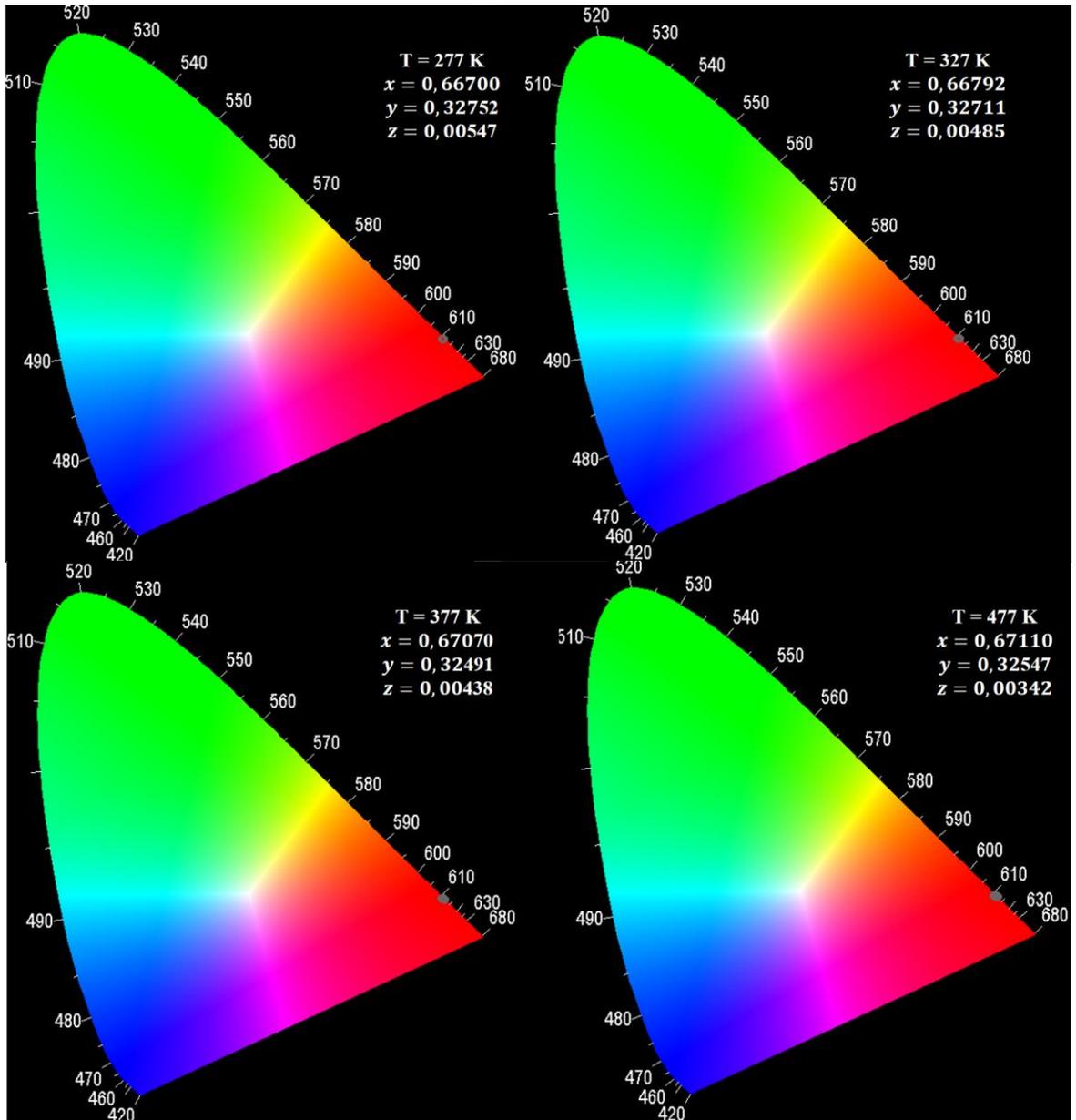
Tabela 5 – Parâmetros de rede e dados do refinamento de Pawley.

LnMOFs	Informações obtidas do refinamento de Pawley										
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (deg)	$\beta$ (deg)	$\gamma$ (deg)	Volume (Å <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>exp</sub> (%)	R <sub>Bragg</sub> (%)	GOF
[Tb(Hbtec)] <sub>n</sub>	7,2129(1)	7,95725(1)	8,7932(1)	65,397(1)	86,318(1)	84,379(1)	456,51(1)	3,283	0,974	0,210	3,368
[Eu <sub>0,1</sub> Tb <sub>0,9</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	7,2206(1)	7,9680(1)	8,7911(2)	65,451(1)	86,314(2)	84,371(1)	457,70(1)	4,725	0,912	0,510	5,177
[Eu <sub>0,2</sub> Tb <sub>0,8</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	7,2254(1)	7,9770(1)	8,7904(3)	65,422(1)	86,314(2)	84,376(1)	458,39(2)	4,620	0,932	0,428	4,952
[Eu <sub>0,3</sub> Tb <sub>0,7</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	7,2250(1)	7,9788(1)	8,7875(2)	65,446(1)	86,308(1)	84,369(1)	458,39(1)	4,258	0,308	0,345	3,251
[Eu <sub>0,4</sub> Tb <sub>0,6</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	7,2290(1)	7,9846(1)	8,7879(2)	65,454(1)	86,294(1)	84,357(1)	459,02(1)	4,655	0,899	0,627	5,174
[Eu <sub>0,5</sub> Tb <sub>0,5</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	7,23055(7)	7,98951(7)	8,7859(1)	65,4594(8)	86,298(1)	84,357(1)	459,30(1)	3,373	1,317	0,295	2,561
[Eu <sub>0,6</sub> Tb <sub>0,4</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	7,2353(1)	7,9971(1)	8,7916(2)	65,441(1)	86,2669(1)	84,358(1)	460,27(1)	4,090	0,980	0,866	4,171
[Eu <sub>0,7</sub> Tb <sub>0,3</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	7,2354(1)	8,00106(6)	8,7833(1)	65,4406(6)	86,2812(9)	84,3362(8)	460,064(9)	2,475	1,029	0,086	2,404
[Eu <sub>0,8</sub> Tb <sub>0,2</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	7,2405(1)	8,0095(1)	8,7858(1)	65,4351(8)	86,272(1)	84,340(1)	460,99(1)	2,928	0,977	0,180	2,993
[Eu <sub>0,9</sub> Tb <sub>0,1</sub> (Hbtec)] <sub>n</sub>	7,2440(1)	8,0139(1)	8,7884(2)	65,445(1)	86,256(1)	84,353(1)	461,63(1)	4,225	0,957	0,600	4,412
[Eu(Hbtec)] <sub>n</sub>	7,24694(8)	8,01982(8)	8,7842(1)	65,4555(9)	86,270(1)	84,345(1)	461,97(1)	3,849	0,998	0,214	3,854

Fonte: A autora, 2022.

**APÊNDICE B** – Diagrama de cromaticidade da  $[\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}(\text{Hbtec})]_n$  sob variação da temperatura e com excitação em 322 nm.





Fonte: A autora, 2022.