

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**MESTRADO EM QUÍMICA**

**Hudson Batista da Silva**

**Síntese e caracterização de polímeros de coordenação modificados com nanopartículas metálicas.**

**Juiz de Fora**  
**2021**

**Hudson Batista da Silva**

**Síntese e caracterização de polímeros de coordenação modificados com nanopartículas metálicas.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Charlane Cimini Corrêa

**Juiz de Fora**

**2021**

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Hudson Batista da .

Síntese e caracterização de polímeros de coordenação modificados com nanopartículas metálicas. / Hudson Batista da Silva. -- 2021.

86 f. : il.

Orientador: Gustavo Fernandes Souza Andrade

Coorientadora: Charlane Cimini Corrêa

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

1. Polímeros de Coordenação. 2. Nanopartículas de ouro. 3. SERS. I. Andrade, Gustavo Fernandes Souza , orient. II. Corrêa, Charlane Cimini, coorient. III. Título.

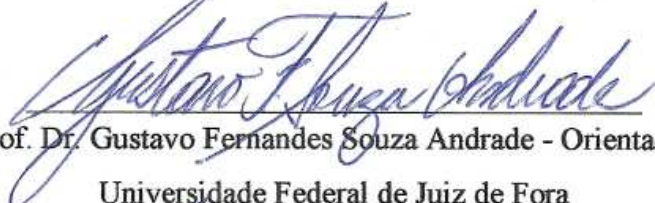
**Hudson Batista da Silva**


**Síntese e caracterização de polímeros de coordenação associados com nanopartículas metálicas**


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.


Aprovada em 03 de novembro de 2021.

**BANCA EXAMINADORA**

  
Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

  
Profa. Dra. Charlane Cimini Corrêa - Coorientadora  
Universidade Federal de Juiz de Fora

  
Profa. Dra. Célia Machado Ronconi  
Universidade Federal Fluminense

  
Profa. Dra. Flávia Cavalieri Machado  
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico este trabalho aos meus pais Sebastião e Luiza, que já se foram mas fizeram muito por mim em vida e continuam sendo minha inspiração. E ao meu irmão Anderson, por todo carinho e apoio nos momentos bons e ruins.

## AGRADECIMENTOS

Essa é uma das partes mais difíceis do texto, não porque eu acho difícil agradecer (muito pelo contrário) mas porque eu tive ajuda de tantas pessoas que fica difícil colocar o nome de todas elas nesse pequeno espaço, mas eu juro que vou fazer meu melhor.

Agradeço a Deus pela minha família, pelas oportunidades. Agradeço aos meus pai Sebastião e a minha mãe Luiza por tudo que fizeram por mim em vida e pelo carinho e os ensinamentos que levarei para vida toda. Agradeço meu irmão Anderson por todo o carinho e apoio. Meu tio Djalma por todas as orientações e ensinamentos. Minha sobrinha linda Cecília. Minha cunhada Ingrid. Meu primo Sam e toda minha família.

Agradeço imensamente ao meu orientador Gustavo por todos os ensinamentos, todo o apoio e ajuda nos momentos difíceis e por sempre reservar um tempinho para conversar comigo quando eu aparecia de surpresa na sua sala cheio de dúvidas. Obrigado por ser um exemplo para mim de profissional e de pessoa e por me aturar desde os tempos de IC.

Agradeço muitíssimo a Charlene que me orientou durante o TCC, e aceitou continuar me orientado durante o mestrado. Muito obrigado por todo o apoio e carinho ao longo de todo esse tempo. Obrigado por abrir o laboratório para mim e disponibilizar suporte para a realização desse trabalho.

Agradeço ao professor Antônio e a professora Celly por todo o apoio ao longo de todo esse tempo no laboratório.

Agradeço ao professor Alexandre Cuim e ao mestrando Kaique por toda ajuda na determinação das estruturas. Agradeço também ao professor Rômulo e a doutoranda Beatriz pelas análises de CHN.

Agradeço ao Laboratório de Multiusuário de Difração de raios X da UFF e os pesquisadores responsáveis Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Daniele Cristina Silva de Freitas, Prof. Dr. Guilherme Pereira Guedes, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Méri Domingos Vieira e Prof. Dr. Renato Bastos Guimarães.

Agradeço aos amigos do LabNano com quem eu tive o imenso prazer de dividir a bancada e as vezes os colóides: Flavia, Gabriela, Patrícia, Álvaro, Bismark, Moyra, Kleber e Naiane. Agradeço também os amigos que não estão mais no laboratório: Débora, Patrícia, William, Pâmella, Aline, Bruno, Beatriz, Lucas, Marcelo e Erix e em especial ao Linus por toda a ajuda e disponibilidade mesmo estando distante. Eu também não posso deixar de agradecer

aos amigos do cafezinho: Paulo, Hugo (que não bebe), Pedro, Daphne, Rafael, Thais, Nathalia e Guilherme. Valeu pelas ótimas conversas depois do almoço. Obrigado a todos vocês por todo o apoio e amizade.

Agradeço aos amigos do grupo GPQMAP: Talita e Gabriel por toda a ajuda e suporte no laboratório, Carlos pela ajuda nas medidas de DRX realizadas na UFF, José Rafael e Thalison pela ajuda nas inúmeras sínteses e Leonã e Flávia pelo apoio e ajuda nas caracterizações. Agradeço também ao meu grande amigo Filipe que não está mais no grupo, mas sempre me deu muito apoio. Obrigado a todos vocês pelo incrível acolhimento que tive no grupo.

Agradeço também aos amigos da física: Nayton, Alessandro, Anne, Natalia, Fábio e Giovanni.

Agradeço ao técnico Pedro do Laboratório Multiusuários de microscopia eletrônica pela ajuda nas obtenções das medidas de microscopias.

Agradeço aos funcionários do departamento de química por todo suporte e aos funcionários de serviços gerais por manter os espaços limpos e organizados.

Agradeço também às agências de fomento CAPES (pela bolsa de mestrado), FAPEMIG e CNPq e à UFJF por todo apoio material e auxílio financeiro aos laboratórios onde essa pesquisa foi realizada.

Essa dissertação só foi possível graças a contribuição de todos vocês que me ajudaram direto e indiretamente. MUITO OBRIGADO.

“A ciência é muito mais que um corpo de conhecimentos. Ela é uma maneira de pensar”  
(SAGAN, 1996).



## RESUMO

Polímeros de coordenação são compostos formados por um ou mais ligantes polidentados (conectores) coordenados a cátions metálicos (nós) formando entidades de coordenação uni, bi ou tridimensionais. Neste contexto, as redes metalorgânicas, mais conhecidas como MOFs, são uma classe especial de polímeros de coordenação pois apresentam uma estrutura com dimensões porosas bem definidas. As redes metalorgânicas apresentam propriedades interessantes como alta cristalinidade, alta porosidade e boa estabilidade térmica. Uma das áreas que mais tem crescido nos últimos anos é a utilização de nanopartículas metálicas para modificação de polímeros de coordenação, em especial, nanoestruturas metálicas como ouro, prata e cobre que se destacam devido as suas propriedades plasmônicas. Esse tipo de modificação pode promover mudanças nas propriedades dos compostos, como as propriedades ópticas, por exemplo. Em especial, a intensificação de bandas Raman devido ao efeito de espalhamento Raman intensificado por superfície. No presente trabalho os polímeros de coordenação HKUST-1 (abreviação de *Hong Kong University of Science and Technology*) e JR-172 foram modificados com dois diferentes tipos de nanopartículas de ouro sintetizadas com borohidreto de sódio e sintetizadas com citrato de sódio. No primeiro caso o borohidreto de sódio resulta em tetrahidroxiborato como estabilizante das AuNPs e, no outro caso, o citrato de sódio que também o protetor superficial resultou na formação de íons citrato na superfície das nanopartículas. As modificações foram realizadas durante a síntese dos polímeros de coordenação (modificação *in situ*) e após o preparo (modificação pós-síntese). Foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização para observar as mudanças nas propriedades dos polímeros de coordenação e foram observadas mudanças nas propriedades desses materiais após a modificação com nanopartículas de ouro.

Palavras Chaves: Polímeros de Coordenação. MOFs. Nanopartículas de ouro. SERS.

## ABSTRACT

Coordination polymers are compounds formed by one or more polycationic ligands (connectors) coordinated to metal cations (nodes) forming one-, two- or three-dimensional coordination entities. In this context, metallorganic networks, better known as MOFs, are a special class of coordination polymers because they present a structure with well-defined porous dimensions. Metalorganic networks present interesting properties such as high crystallinity, high porosity and good thermal stability. One of the areas that has grown the most in recent years is the use of metallic nanoparticles to modify coordination polymers, in particular, metallic nanostructures such as gold, silver and copper that stand out due to their plasmonic properties. This type of modification can promote changes in the properties of the compounds, such as optical properties, for example. In particular, the intensification of Raman bands due to the surface-enhanced Raman scattering effect. In the present work the coordination polymers HKUST-1 (short for Hong Kong University of Science and Technology) and JR-172 were modified with two different types of gold nanoparticles synthesized with sodium borohydride and synthesized with sodium citrate. In the first case sodium borohydride results in tetrahydroxyborate as the stabilizer of AuNPs and in the other case sodium citrate which also the surface protector resulted in the formation of citrate ions on the surface of the nanoparticles. The modifications were carried out during the synthesis of the coordination polymers (*in situ* modification) and after the preparation (post-synthesis modification). Different characterization techniques were used to observe the changes in the properties of the coordination polymers, and changes in the properties of these materials were observed after modification with gold nanoparticles.

Keywords: Coordination Polymers. MOFs. Gold Nanoparticles. SERS.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Processo de formação de um polímero de coordenação .....	18
Figura 2 - Alguns exemplos de ligantes polidentados N- e O- doadores .....	19
Figura 3 - Representação estrutural da influência da remoção do grupo hóspede (G) nas MOFs de diferentes gerações.....	21
Figura 4 - Esquema para a LSPR em nanoestruturas de metais de cunhagem (Au, Ag e Cu) .	22
Figura 5 - Microscopia eletrônica e espectro de extinção de nanopartículas de ouro com diferentes formatos: (a) nanoesfera, (b) nanocubo, (c) nanobastão (d) nanoprisma .....	23
Figura 6 - Gráficos da componente real (a), da componente imaginária (b) e do fator de qualidade para diferentes nanoestruturas metálicas.....	29
Figura 7 - Três principais formas de preparo de NPs associadas com MOF: (a) ship in botle, (b) bottle around ship e (c) síntese em uma única etapa .....	30
Figura 8 - Três principais classes de associação entre nanopartículas metálicas e MOF. Classe A NPs preferencialmente na superfície da MOF, classe B NPs de tamanho heterogêneo no interior da MOF e classe C NPs de tamanho homogêneo no interior da MOF.....	32
Figura 9 - Fragmento da MOF HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ .....	34
Figura 10 - Fragmento do composto JR-172 .....	35
Figura 11 - Espectro UV-Vis de extinção das nanopartículas de ouro AuNP Cit.....	44
Figura 12 - Espectro UV-Vis de extinção das nanopartículas de ouro AuNP Boro.....	45
Figura 13 - Espectros vibracionais no Infravermelho das amostras HKUST-1 e a HKUST-1 modificada com AuNPs.....	47
Figura 14 - Espectros Raman comparativos dos compostos HKUST-1 pura e modificada in situ (HKUST-AuBoro e HKUST-AuCit).....	48
Figura 15 - Difratograma de raios X de pó comparando as amostras HKUST-1, HKUST-AuCit e HKUST-AuBoro.....	51
Figura 16 - Espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS comparando a amostra HKUST-1 pura com as amostras modificadas in situ HKUST-AuCit e HKUST-AuBoro. ....	52
Figura 17 - Microscopias eletrônica de varredura para as amostras HKUST-AuCit(A), HKUST-AuBoro(B) e HKUST-1 (C) .....	53
Figura 18 - Interação entre a MOF HKUST-1 e a AuNP Cit (A) e interação entre a MOF HKUST-1 e a AuNP Boro com a remoção dos íons $\text{B}(\text{OH})_4^-$ pelo ligante BTC (B).....	54
Figura 19 - Espectro Infravermelho comparando a HKUST-1 ativada e não ativada na região entre 400-1800 $\text{cm}^{-1}$ (A) e na região de 2400-3800 $\text{cm}^{-1}$ . (B).....	55

Figura 20 - Difratoograma de raios X de pó comparando as amostras HKUST-1 ativada e não ativada.....	56
Figura 21 - Espectro vibracional no Infravermelho comparando a HKUST-1 ativada e a HKUST-1 modificada com as NPs após ser ativada .....	57
Figura 22 - Espectro Raman da HKUST-1 ativada e da HKUST-1 modificada com AuNP após ser ativada.....	58
Figura 23 - Espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS comparando aHKUST-1 com as amostras modificadas pós-síntese: HKUST-1+AuCit e HKUST-1 +AuBoro .....	59
Figura 24 - Difratoograma de raios X de pó comparando as amostras HKUST-1 pura e as amostras de HKUST-1 modificadas após a síntese ( HKUST-1+AuNPCit e HKUST-1 +AuNPBoro).....	60
Figura 25 - Espectro vibracional no Infravermelho comparando a HKUST-1 não ativada e a HKUST-1 modificada com as NPs após ser ativada .....	61
Figura 26 - Espectros Raman da HKUST-1 e da HKUST-1 modificada com as AuNP-Cit e AuNP-Boro.....	62
Figura 27 - Espectros Raman da HKUST-1 e da MOF HKUST-1 modificada com as AuNP-Boro in situ e pós-síntese.....	63
Figura 28 - Espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS da HKUST-1 e das amostras modificadas pós-síntese: HKUST-1+AuNPCit e HKUST-1 +AuNPBoro .....	64
Figura 29 - Difratoograma de raios X de pó comparando as amostras HKUST-1 pura e as amostras de HKUST-1 modificadas após a síntese (HKUST-1 não ativada + AuNPCit e HKUST-1 não ativada + AuNPBoro).....	65
Figura 30 - Espectros Raman comparativos para as amostras Hud12 e JR-172 .....	66
Figura 31 - Espectros vibracionais no infravermelho comparativos para as amostras Hud12 e JR-172.....	67
Figura 32 - Difratoogramas de raios X de pó comparativos para as amostras Hud12 e JR-172	68
Figura 33 - Difratoogramas das amostras Hud11, Hud12 e Hud13 modificadas com ouro e simulado do ouro .....	69
Figura 34 - Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para os compostos Hud11, Hud12 e Hud13.....	70
Figura 35 - Espectros Raman das amostras Hud11, Hud12 e Hud13.....	71
Figura 36 - Espectros de refletância difusa de radiação UV-Vis obtido para as amostras Hud12 e Hud13 .....	73
Figura 37 - Microscopias eletrônica de varredura para as amostras Hud 13 (A) e Hud12 (B)	73

Figura B1 - Medidas de reflectância comparando a HKUST-1 e HKUST-AuBoro.....	85
Figura B2 - Medidas de reflectância comparando a HKUST-AuBoro antes e depois de normalizar.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais ativos nos espectros Raman e infravermelho para a HUKUST-1. ....	50
Tabela 2 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais ativos no Raman e no infravermelho para a HUKUST-1 modificada in situ. ....	50
Tabela 3 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os compostos HUD11, HUD12 e HUD13. ....	72

## LISTA DE ABREVIACOES

AuNPs	Nanopartículas de ouro
AuNP Boro	Nanopartículas de ouro sintetizadas com borohidreto de sódio
AuNP Cit	Nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato de sódio.
CIF	Arquivos de informa�es cristalográficas
DLS	Espalhamento dinâmico de Luz
DRX	Difrac�o de raios X
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
HKUST-1	Hong Kong University of Science and Technology
IV	Infravermelho
LSPR	Ressonância de plasmon de superfície localizado
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	Redes metalorgânicas
NP	Nanoestruturas plasmônicas
SERS	Espalhamento Raman intensificado por superfície
SBU	Bloco de constru�o secundário.
UV	Ultravioleta-visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\nu$	Estiramento
$\nu_s$	Estiramento simétrico
$\nu_{as}$	Estiramento assimétrico
$\delta$	Deformação angular no plano
$\gamma$	Deformação angular no plano fora do plano



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E AS REDES METALORGANICAS (MOFs).....	17
1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS .....	21
1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS) ....	26
1.4 MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	29
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>36</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS. ....	36
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS. ....	36
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>37</b>
3.1 REAGENTES E SOLVENTES. ....	37
3.2 SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE OURO (AuNPs). ....	37
<b>3.2.1 Síntese de AuNP com citrato de sódio (AuNP Cit).....</b>	<b>37</b>
<b>3.2.2 Síntese de AuNP com borohidreto de sódio (AuNP Boro).....</b>	<b>38</b>
3.3 SÍNTESE DA MOF HKUST-1. ....	38
3.4 MODIFICAÇÃO DA MOF HKUST-1 COM NANOPARTÍCULAS DE OURO...38	
<b>3.4.1 Modificação <i>in situ</i> da MOF HKUST-1 com nanopartículas de ouro.....</b>	<b>38</b>
<b>3.4.2 Modificação pós-síntese da MOF HKUST-1 com nanopartículas de ouro (<i>ex situ</i>).....</b>	<b>39</b>
3.5 SÍNTESE DO POLÍMERO JR-172. ....	40
3.6 MODIFICAÇÃO <i>IN SITU</i> DO JR-172 COM NANOPARTICULAS DE OURO. ..	40
3.7 CARACTERIZAÇÃO.....	40
<b>3.7.1 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>40</b>
<b>3.7.2 Espectroscopia no Infravermelho.....</b>	<b>41</b>
<b>3.7.3 Difração de raios X por policristais (DRX de policristais).....</b>	<b>41</b>

<b>3.7.4 Espectroscopia no UV-Vis-NIR por absorção e reflectância difusa.....</b>	<b>42</b>
<b>3.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>42</b>
<b>3.7.6 Análise por espalhamento dinâmico de luz (DLS).....</b>	<b>42</b>
<b>4 RESULTADOS DISCUSSÕES.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1 NANOPARTICULAS DE OURO (AuNP Cit e AuNP Boro).....</b>	<b>43</b>
<b>4.2 MODIFICAÇÃO DA HKUST-1. ....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.1 Modificação <i>in situ</i> da MOF HKUST-1.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.2 Modificação pós-síntese da HKUST-1.....</b>	<b>54</b>
<b>4.3 POLIMERO DE COORDENAÇÃO JR-172 .....</b>	<b>65</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>74</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>76</b>
<b>APÊNDICE A – Perspectivas futuras.....</b>	<b>84</b>
<b>APÊNDICE B – Normalização dos espectros de reflectância difusa.....</b>	<b>85</b>

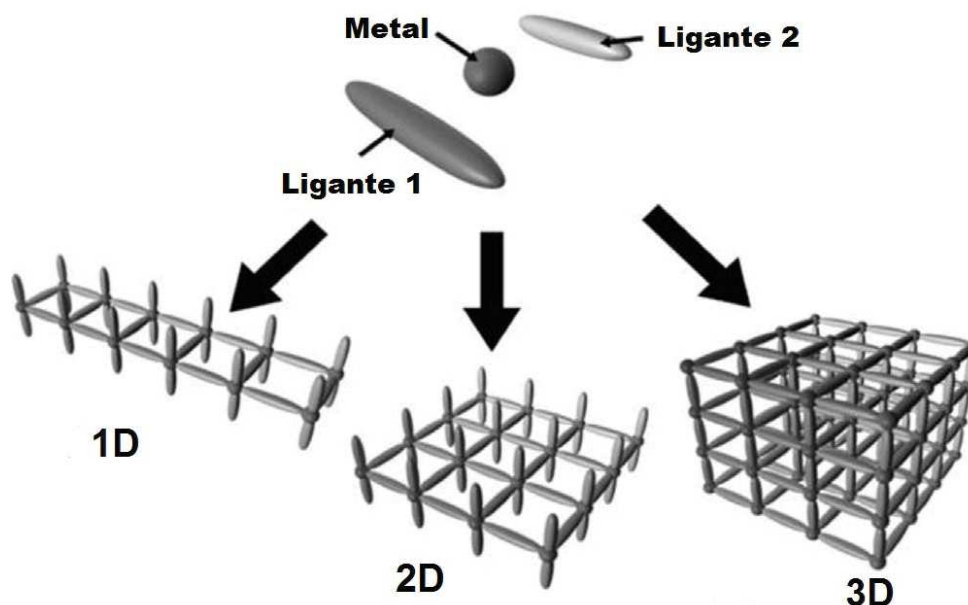
## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de modificações de polímeros de coordenação com nanopartículas metálicas é uma das áreas que mais tem crescido nos últimos anos, pois apresenta uma diversidade de métodos e aplicações; em especial, pode-se destacar a modificação de propriedades ópticas devido às atividades plasmônicas associadas às nanopartículas de ouro, prata e cobre. Nos próximos itens, serão apresentadas as definições de polímeros de coordenação e de MOFs, os principais métodos de modificação desses compostos com nanopartículas e as propriedades plasmônicas associadas a esses nanomateriais amplamente utilizados como substratos para o fenômeno de espalhamento Raman intensificado por superfície (*surface-enhanced Raman scattering*, SERS).

### 1.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E AS REDES METALORGANICAS (MOFs)

Polímeros de coordenação ou redes de coordenação são compostos formados por ligantes orgânicos polidentados que se coordenam a centros metálicos formando entidades de coordenação que podem se estender em uma (WANG et al., 2018), duas (LIU et al., 2018) ou até três dimensões (MARTINS;RONCONI, 2017) como esquematizado na Figura 1.

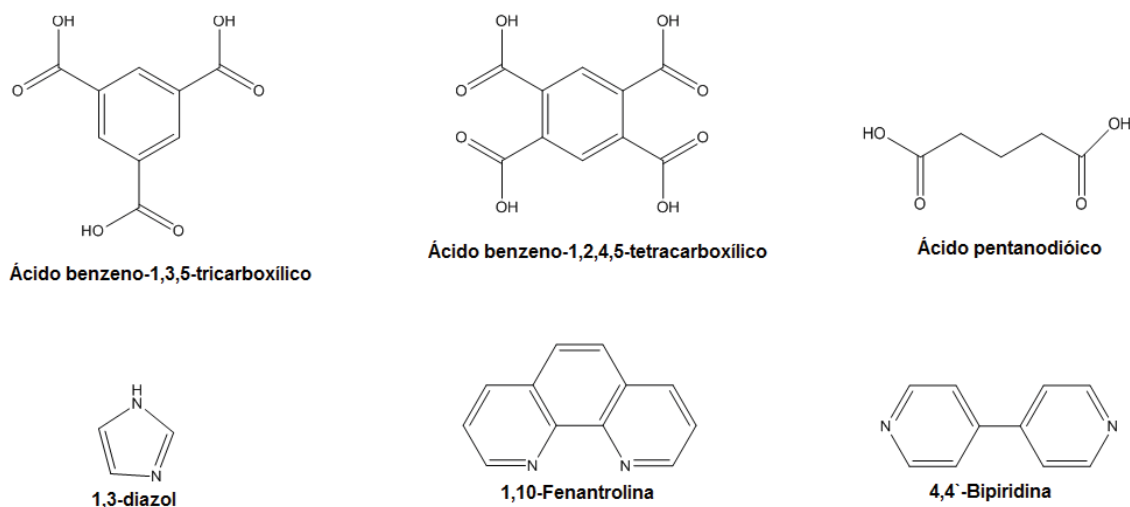
Figura 1 - Processo de formação de um polímero de coordenação



Fonte: Adaptado de (ZAKARIA; CHIKYOW, 2017).

Os ligantes polidentados atuam como bases de Lewis doando elétrons para formação das ligações com os metais que atuam como ácidos de Lewis (SHU et al., 2021). Os ligantes orgânicos polidentados mais utilizados são os que apresentam átomos com elevada densidade eletrônica, como os ligantes N-doadores que podem ser, por exemplo, o 1,3-diazol (KHUDOZHITKOV et al., 2020), a 1,10-fenantrolina (GU et al., 2016) ou a 4,4'-bipiridina (JIN et al., 2019) e os ligantes O-doadores que são, na maioria das vezes, moléculas aromáticas ou alifáticas com dois ou mais grupos carboxílicos, como o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (ácido trimésico, ou BTC) (MAYERS; LARSEN, 2020), o 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico) e o ácido pentanodióico (glutárico) (NAIMI JOUBANI et al., 2020). A Figura 2 apresenta a estrutura plana dos exemplos citados. Esses ligantes se combinam normalmente a íons de metais de transição ou de lantanídeos para formar blocos de construção (STOCK; BISWAS, 2012).

Figura 2 - Alguns exemplos de ligantes polidentados N- e O- doadores



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Os polímeros de coordenação se destacam frente aos materiais puramente inorgânicos, como silicatos, pois podem ter suas estruturas facilmente modificadas (FENG et al., 2021). O emprego de diferentes blocos de construção pode levar à formação de diferentes polímeros de coordenação e topologias, o que possibilita a utilização em diversas aplicações (TRANCHEMONTAGNE et al., 2009).

As redes metalorgânicas (*Metal-Organic Framework*, MOF) são uma classe de polímeros de coordenação que apresentam dimensões porosas (LI et al., 2021). Os estudos sobre MOFs começaram na década de 1990, sendo que o termo foi inicialmente utilizado em 1995 no trabalho de Yaghi e Li sobre um composto de  $Zn^{2+}$  contendo o 1,4-benzeno-dicarboxilato (tereftalato) como ligante, denominado MOF-5 (YAGHI; LI, 1995).

As MOFs possuem características distintas frente a outros materiais porosos, pois apresentam poros com elevada área superficial e grande capacidade de modulação de sua topologia, formato e geometria (HARANO, 2021). Algumas das propriedades bem características que as MOFs apresentam são alta cristalinidade, porosidade permanente, elevada área superficial e boa estabilidade térmica (EVANS; LUEBKE; PETIT, 2018). A forte interação metal-ligante confere porosidade permanente à MOF, mesmo após a retirada de moléculas de solvente, sem que a estrutura colapse (FÉREY; SERRE, 2009). A área superficial das MOFs pode atingir  $7010 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e os poros podem apresentar volume considerável, de até  $3,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , com dimensões e topologias variadas (LI et al., 2020). A alta área superficial, além da facilidade de ajuste do tamanho dos poros (através da escolha dos ligantes ideais) e de outras

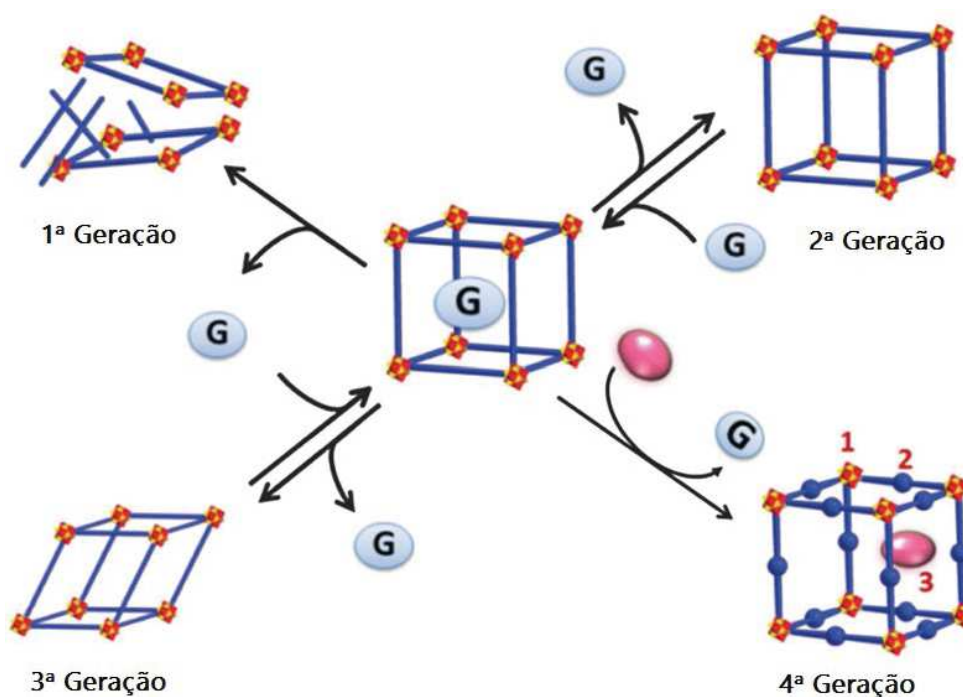
propriedades, fizeram com que uma ampla gama de aplicações se tornasse possível para as MOFs; uma das primeiras aplicações das MOFs foi na área de separação e armazenamento de gases (EVANS; LUEBKE; PETIT, 2018; FERREIRA et al., 2015). Além dessa propriedade importante, em função de suas características, as MOFs possuem diversas outras aplicações como, ímãs permanentes (YE et al., 2020), luminescência (LI et al., 2018), catálise heterogênea (CHEN et al., 2018), sensores químicos (RAZAVI; MORSALI, 2020), transporte de fármacos (LI et al., 2020) entre outros (FREM et al., 2018). Por conta da grande aplicabilidade, as MOFs têm atraído atenção tanto no campo da pesquisa acadêmica quanto no tecnológico (MA et al., 2020).

MOFs são sintetizadas a partir dos ligantes e de um sal contendo o íon metálico. A junção entre metal e ligante promove o processo de automontagem, com os metais ou *clusters* formando os nós e a molécula orgânica sendo as hastes ou conectores, atuando como ligante, cedendo os elétrons na ligação com o centro metálico (MARTINS; M. RONCONI, 2017). É possível, nessa estrutura, a presença de moléculas convidadas no interior dos poros após a síntese (CHOI et al., 2018). Essas moléculas hóspedes são, na maioria das vezes, solventes utilizados para solubilizar os reagentes. A remoção das substâncias indesejadas presentes no interior dos poros é importante para a utilização das MOFs em diferentes aplicações ou para realização de modificações pós-sínteses dos poros (WOODLIFFE et al., 2021). Esse processo de desocupação dos poros da MOF é conhecido como ativação (DODSON; WONG-FOY; MATZGER, 2018). Algumas das principais estratégias de ativação das MOFs são tratamento térmico (DAY et al., 2020), troca de solvente (ANDRÉS et al., 2021), tratamento com fluido supercrítico (DOAN et al., 2019), tratamento ácido (LI et al., 2020), tratamento com radiação ultravioleta (NGUYEN; NGUYEN, 2014) e liofilização (DAHAL et al., 2019). A escolha da melhor estratégia de ativação depende das características da MOF e das propriedades da substância que será removida dos poros (DODSON; WONG-FOY; MATZGER, 2018).

As MOFs podem ser classificadas de acordo com o efeito exercido pela saída ou entrada da molécula ou íon hospedeiro em seus poros (LIU et al., 2014). De acordo com sua estrutura, as MOFs são classificadas em diferentes gerações, como demonstrado na Figura 3. MOFs que apresentam apenas um íon metálico como vértice em sua rede metalorgânica não são robustas o suficiente para manter sua rigidez estrutural após a remoção da molécula hospedeira de seus poros e, por isso, elas colapsam. MOFs com essa característica estrutural são classificadas como de primeira geração. As MOFs que apresentam blocos de construção secundário em seus vértices (SBUs) e possuam estrutura e porosidade que permaneçam inalteradas ao se remover

uma molécula hospedeira são classificadas como de segunda geração. As MOFs de terceira geração têm como principal característica a flexibilidade estrutural, permitindo que a sua estrutura se deforme reversivelmente para adsorção ou dessorção de molécula hospedeira ou, ainda, devido a estímulos externos como luz, pressão e temperatura (COUDERT, 2015). E, por fim, as MOFs de quarta geração apresentam modificações pós-sintéticas com determinados grupos funcionais (FENG et al., 2021). Essa modificação consiste na funcionalização da MOFs visando adsorção seletiva por meio dos sítios específicos (HAO et al., 2018). MOFs modificadas com nanopartículas de ouro podem ser consideradas de quarta geração dependendo da aplicação.

Figura 3 - Representação estrutural da influência da remoção do grupo hóspede (G) nas MOFs de diferentes gerações



Fonte: Adaptado de (LIU et al., 2014)

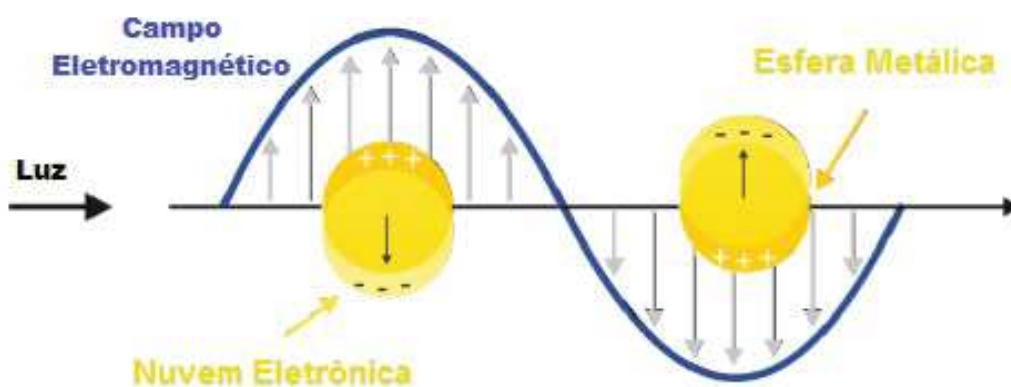
## 1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Nanociência é a área da ciência que estuda a síntese, estrutura e desenvolvimento de nanomateriais (GOESMANN; FELDMANN, 2010). Ela engloba a produção de vários

componentes em escala nanométrica, controlando a forma e o tamanho desses materiais, denominados nanomateriais, que apresentam pelo menos uma de suas dimensões entre 1 a 100 nanômetros (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004). O tamanho, o formato e a composição dos nanomateriais podem influenciar nas suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, nas propriedades ópticas (KHAN; SAEED; KHAN, 2019).

Nanopartículas metálicas apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. Nanopartículas de alguns metais possuem propriedades ópticas diferentes do seu material *bulk*, o que permite aplicações diferentes em relação ao último. Uma propriedade importante emergente nessa escala é a ressonância do *plasmon* de superfície localizado (LSPR, do inglês *localized surface plasmon resonance*), que é a excitação coletiva dos elétrons da superfície de um metal como ouro, prata e cobre quando se apresentam em escala nanométrica; nanopartículas que apresentam essas propriedades são chamadas de nanoestruturas plasmônicas (NPs) (PETRYAYEVA; KRULL, 2011). A LSPR ocorre quando a radiação incidente interage com as nanopartículas metálicas e o campo eletromagnético da luz incidente induz uma oscilação coletiva do movimento natural dos elétrons da superfície do nanomaterial em ressonância com a frequência da radiação (MAIER, 2007), como esquematizado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema para a LSPR em nanoestruturas de metais de cunhagem (Au, Ag e Cu)



Fonte: Adaptado de (LIS; CECCHET, 2014).

Para que o fenômeno da LSPR ocorra de forma eficiente, a nanoestrutura plasmônica deve apresentar dimensões muito menores do que o comprimento de onda da radiação incidente. Quando o diâmetro da nanopartícula é bem menor do que o comprimento de onda da radiação ( $2r \ll \lambda$ ), o campo elétrico da radiação eletromagnética incidente é considerado como sendo

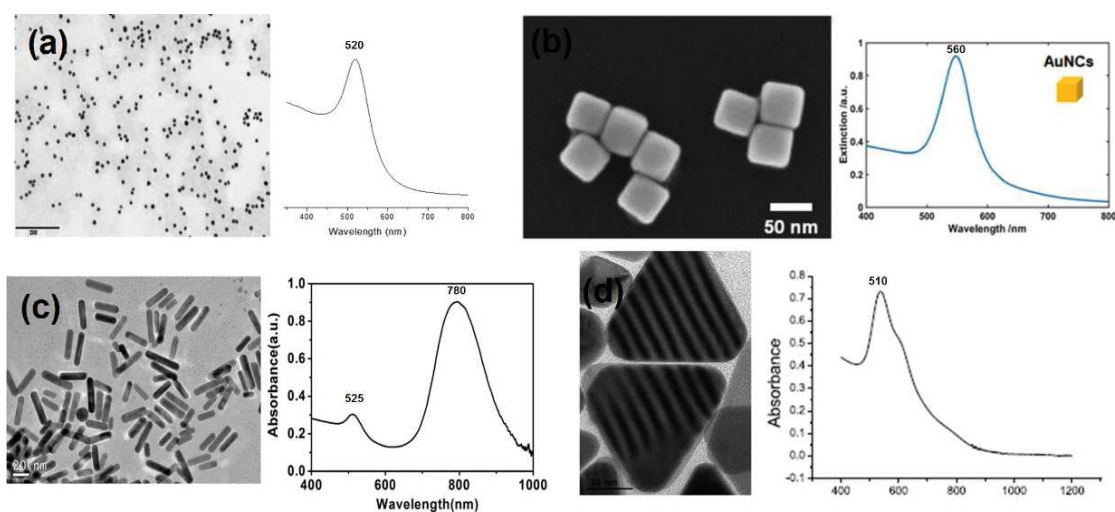


homogêneo em relação à nanopartícula por um determinado período, essa condição é denominada quase estática (LI; WANG; YIN, 2020). No caso de uma nanopartículas metálica de formato esférico, ocorre uma excitação coletiva dos elétrons em relação à posição inicial, havendo a formação de um dipolo induzido oscilante (TONG et al., 2014).

Uma das principais consequências do LSPR é a intensificação do campo elétrico local, próximo a superfície da nanopartícula metálica. Essa consequência é essencial para aplicações espectroscópicas, como o SERS (RU; ETCHEGOIN, 2009), que será descrito com mais detalhes no tópico 1.3.

Nanoestruturas plasmônicas podem apresentar uma diversidade de morfologias; dependendo de suas características morfológicas elas podem apresentar cores diferentes, que são consequência da dependência da LSPR com a forma e tamanho das NPs (GUO et al., 2019). As NPs podem apresentar morfologias esférica (MORIS et al., 2017), cúbica (JEON; TSALU; HA, 2019), de bastão (LIU et al., 2020), prisma (ZHENG et al., 2020) etc. Para controle sobre a morfologia é necessário utilizar agentes estabilizantes que permitam obter nanopartículas estáveis e com pouca dispersão de tamanhos (PARK; SHUMAKER-PARRY, 2014). Dependendo da sua morfologia, as NPs podem apresentar diferenças na frequência de LSPR, ou seja, o espectro de extinção poderá apresentar diferenças no máximo de extinção, como está demonstrado Figura 5.

Figura 5 - Microscopia eletrônica e espectro de extinção de nanopartículas de ouro com diferentes formatos: (a) nanoesfera, (b) nanocubo, (c) nanobastão (d) nanoprisma



Fonte: Adaptado de (JEON; TSALU; HA, 2019; MORIS et al., 2017; YAO et al., 2018; ZHENG et al., 2020).

O modo de deformação da nuvem eletrônica na superfície do metal é fortemente influenciado pelo formato da nanopartícula (KAWAMURA; NOGAMI; MATSUDA, 2013). A síntese de NPs com diferentes formatos como esferas, cubos, prismas e bastões permite obter nanoestruturas com bandas de LSPR variando do visível ao infravermelho próximo (GUO et al., 2019).

Para entender a influência da forma e tamanho sobre a LSPR, pode-se começar definindo a polarizabilidade da NP ( $\alpha$ ), que é a distorção ocorrida na nuvem eletrônica como resposta ao campo elétrico, dada pela Equação 1.

$$\alpha(\lambda) = 3\varepsilon_m(\lambda)V_{NP} \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m(\lambda)}{\varepsilon(\lambda) + \chi\varepsilon_m(\lambda)} \quad (1)$$

Onde  $\varepsilon_m$  é a constante dielétrica do meio,  $V_{NP}$  o volume da nanopartícula,  $\chi$  é o fator geométrico ( $\chi = 2$  para esferas) e  $\varepsilon$  função dielétrica do material, que é uma grandeza complexa (VINCENZO et al., 2017). A condição de ressonância ocorre quando o denominador assume o valor mínimo na função, que ocorre para  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] \approx -\chi \varepsilon_m$  resultando na polarizabilidade máxima e, como consequência, no maior valor possível para a LSPR (FERNÁNDEZ-LÓPEZ et al., 2015).

Com base no modelo de Drude, a função dielétrica do metal  $\varepsilon(\omega)$  dependente da frequência angular do campo incidente ( $\omega$ ), e é definida de acordo com as equações 2-5.

$$\varepsilon(\omega) = \text{Re}[\varepsilon(\omega)] + i\text{Im}[\varepsilon(\omega)] \quad (2)$$

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = 1 - \frac{\omega_p^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3)$$

$$\text{Im}[\varepsilon(\omega)] = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (4)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (5)$$

Sendo  $\text{Re}[\varepsilon(\omega)]$  é a componente real,  $\text{Im}[\varepsilon(\omega)]$  é a componente imaginária da função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$ ,  $\tau$  é o tempo de relaxação de elétron livre, que é decorrente das colisões elétron-elétron, elétron-íon e elétron-fônon ocorridas no interior do material e  $\gamma$  é a frequência de amortecimento dada por  $\gamma = 1/\tau$  (VINCENZO et al., 2017). O termo  $\omega_p$  é a frequência do *plasmon* de volume do material, que possui valores diferentes dependendo do tipo de metal. O termo  $\text{Re}[\varepsilon(\omega)]$ , associado ao espalhamento de luz pelo material, determina a frequência de

ressonância do sistema plasmônico e  $Im[\varepsilon(\omega)]$  descreva as perdas na oscilação do *plasmon* causadas principalmente por transições intrabandas, gerando absorção de luz (DERKACHOVA; KOLWAS; DEMCHENKO, 2016). A frequência de ressonância do LSPR,  $\omega_{LSPR}$ , pode ser definida a partir da frequência do *plasmon* do material ( $\omega_p$ ) e da constante dielétrica do meio ( $\varepsilon_m$ ) (ZHANG et al., 2013), como está demonstrado na Equação 6.

$$\omega_{LSPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\varepsilon_m}} \quad (6)$$

De acordo com a Equação 6, a frequência (e, portanto, o comprimento de onda) da LSPR pode ser modificado de acordo com as mudanças na constante dielétrica do meio circundante. Um meio com constante dielétrica mais alta promove deslocamento da LSPR para o vermelho (DERKACHOVA; KOLWAS; DEMCHENKO, 2016; ZHANG et al., 2013).

Considerando uma nanoestrutura metálica de formato esférico, a secção de choque de espalhamento  $\sigma_{sca}$  e a secção de choque de absorção  $\sigma_{abs}$  são calculados utilizando o vetor de *Poynting* de acordo com as Equações 7 e 8, respectivamente (MAIER, 2007). A soma desses dois termos define a secção de choque de extinção  $\sigma_{ext}$  da nanoesfera metálica, como se vê na equação 9.

$$\sigma_{sca} = \frac{8\pi}{3} K^4 r^6 \left[ \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right]^2 \quad (7)$$

$$\sigma_{abs} = 4\pi k r^3 Im \left[ \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right] \quad (8)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} = \frac{9\omega\varepsilon_m^{3/2} V_{NP}}{c} \frac{Im[\varepsilon]}{(Re[\varepsilon] + 2\varepsilon_m)^2 + (Im[\varepsilon])^2} \quad (9)$$

Onde  $K=2\pi/\lambda$  é o número de onda,  $V_{NP}$  o volume da nanopartícula e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo. A Equação 9, especialmente, demonstra a dependência das propriedades de ressonância da parte real da função dielétrica do metal com o meio dielétrico (onde a NP está imersa). Além disso, a secção de choque de extinção aumenta proporcionalmente com o volume da nanopartícula. Análogo à Equação 1, para a polarizabilidade, a  $\sigma_{ext}$  máxima ocorre quando o denominador assume o menor valor possível, ou seja, quando o *plasmon* é excitado com a frequência angular que assume os valores de acordo com a Equação 10.

$$Re[\varepsilon(\omega)] \approx -2\varepsilon_m \quad (10)$$

Pode-se observar nas Equações 7 e 8 a dependências da secção de choque de absorção e da secção de choque de espalhamento com o raio da nanopartícula. O termo  $\sigma_{abs}$  aumenta de forma escalar com  $r^3$  e o termo  $\sigma_{sca}$  aumenta escalar com  $r^6$ . Para nanopartículas com dimensões consideravelmente menores em relação ao comprimento de onda da radiação incidente, tipicamente  $r < 40\text{nm}$ ,  $\sigma_{sca}$  é muito menor do que  $\sigma_{abs}$  e, com isso, sua contribuição é insignificante na secção de choque de extinção (CHAUHAN; KUMAR SINGH, 2021). Como demonstrado no trabalho de Jain e colaboradores (2006) uma nanoesfera de ouro com diâmetro inferior a 40 nm apresenta a relação  $\sigma_{sca}/\sigma_{abs} < 0.1$ , ou seja, baixo espalhamento. Para diâmetro acima de 80 nm  $\sigma_{sca}/\sigma_{abs} \approx 0.65$  de modo que o espalhamento é comparável à absorção.

De acordo com as equações apresentadas pode-se observar que as propriedades plasmônicas de qualquer material possuem forte dependência com a função dielétrica do elemento que as compõe (ZHANG et al., 2013).

### 1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS)

Espectroscopia Raman é uma técnica vibracional que permite obter informações sobre a estrutura molecular e a natureza das ligações químicas (SALA, 2008). O sinal do espalhamento Raman é obtido devido à excitação dos modos normais de vibração da molécula por uma radiação excitante monocromática que sofre espalhamento inelástico ao provar uma variação na polarizabilidade da molécula (XU et al., 2018).

As moléculas possuem um momento de dipolo induzido, devido à interação com a radiação eletromagnética. Classicamente, esse momento de dipolo induzido apresenta uma relação linear com o campo elétrico da radiação incidente (XU et al., 2018), dado pela Equação 11.

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (11)$$

Onde  $\mathbf{P}$  é o vetor do momento de dipolo induzido,  $\mathbf{E}$  é o vetor do campo elétrico e  $\alpha$  é a polarizabilidade, que se manifesta quando há interação da radiação eletromagnética com a amostra. Quando o laser interage com a molécula, apenas um em cada  $10^6$  fótons espalhados sofrem espalhamento Raman, sendo assim muito difícil observar esse espalhamento em certos analitos (WANG; IRUDAYARAJ; IRUDAYARAJ, 2013). Uma maneira de aumentar essa

intensidade Raman é utilizando o espalhamento Raman intensificado por superfície. O efeito SERS consiste na observação de que certas moléculas adsorvidas em superfícies de alguns metais, especialmente preparadas, apresentam um espectro Raman cuja intensidade média é  $10^5$ - $10^6$  vezes maior que aquela esperada sem considerar efeitos de intensificação (RU; ETCHEGOIN, 2009).

O efeito SERS foi observado pela primeira vez em 1974 no trabalho de Fleischmann e colaboradores (1974). Nesse trabalho os autores obtiveram o espectro Raman da piridina adsorvida em eletrodo de prata com alta relação sinal/ruído. Eles atribuíram o aumento de intensidade a ciclos de oxidação-redução realizados no eletrodo que tornavam sua superfície mais rugosa. Três anos depois, Jeanmaire e Van Duyne (1977) e Albrecht e Creighton (1977) em trabalhos independentes retomaram os estudos de Fleischmann e colaboradores (1974) e demonstraram que o aumento da rugosidade promoveria uma intensificação do sinal Raman de no máximo duas ordens de grandeza sendo que a intensificação observada foi de seis ordens de grandeza. Essa intensificação foi atribuída a um novo fenômeno que foi denominado SERS (MOSKOVITS, 2005). Atualmente, dois modelos concomitantes são mais aceitos para explicar esse fenômeno: o modelo químico ou de transferência de carga e o modelo eletromagnético (RU; ETCHEGOIN, 2009).

No modelo químico, ocorre a interação entre os estados eletrônicos do metal e da molécula permitindo uma transferência de elétrons entre a molécula adsorvida e o sítio metálico, na presença de uma radiação eletromagnética. Essa interação gera novos estados eletrônicos que promovem uma intensificação Raman similar ao Raman ressonante (BIRKE; LOMBARDI, 2020). Nesse modelo ocorre intensificação na ordem de até  $10^2$  (AROCA, 2006).

Quando a molécula interage com a superfície do metal ocorre a formação de um complexo de superfície, havendo assim um acoplamento entre as bandas do metal e os orbitais da molécula. Com isso a energia de Fermi da nanopartícula encontra-se entre a energia dos orbitais HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) da molécula. Uma vez formado o complexo de superfície, a radiação eletromagnética poderá promover dois tipos de transferência de carga: I) transferência de elétrons dos níveis doadores de elétrons do metal, abaixo do nível de Fermi, para o LUMO do adsorbato e II) transferência de elétrons do HOMO do adsorbato para os níveis receptores de elétrons do metal, acima do nível de Fermi (AROCA, 2006).

O modelo eletromagnético atribui o aumento da seção de choque Raman causada pelo efeito SERS à intensificação do campo elétrico local na superfície da NP como consequência

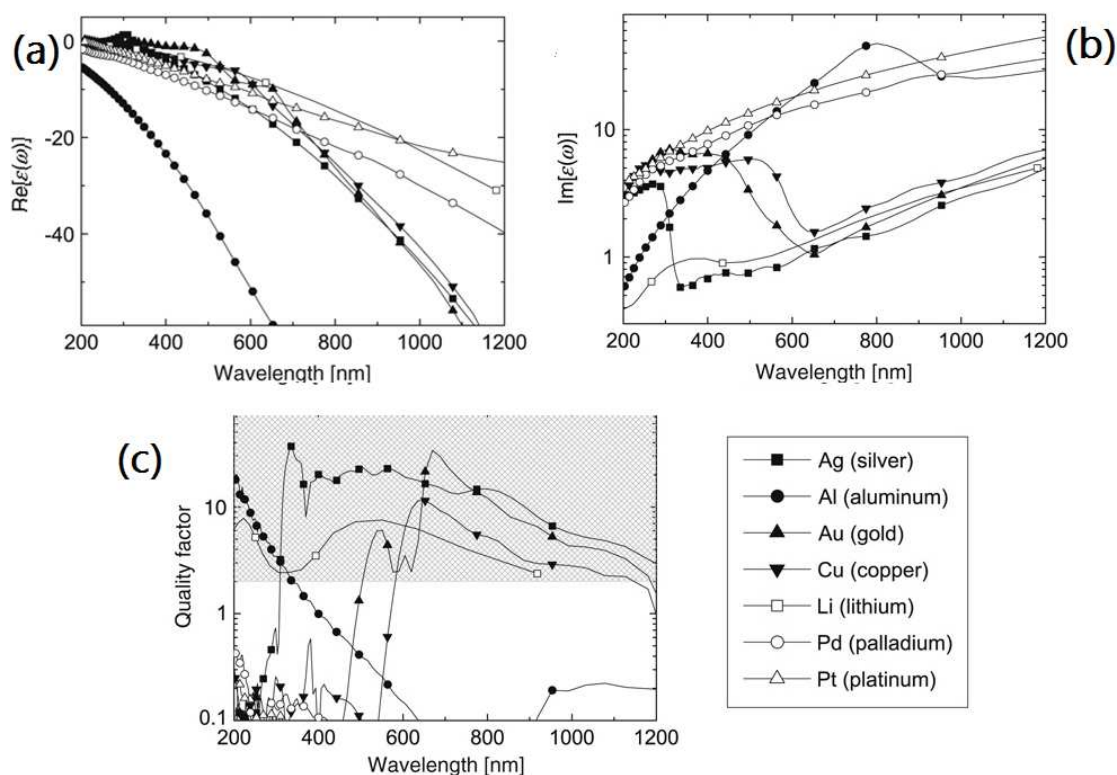
da LSPR (ZHANG et al., 2013). Essa condição é atingida quando a componente imaginária da função dielétrica se aproxima de zero ( $Im[\varepsilon] \approx 0$ ) e a componente real da função dielétrica ( $Re[\varepsilon]$ ) se aproxima de  $-2\varepsilon_m$  (RU; ETCHEGOIN, 2009). Essas condições são análogas à condição em que a secção de choque de extinção ( $\sigma_{ext}$ ) atinge o valor máximo como foi discutido nas equações 9 e 10.

A intensidade do LSPR pode ser quantificada pelo fator de qualidade plasmônica  $Q$  (RU; ETCHEGOIN, 2009). As nanopartículas com diferentes geometrias apresentam diferentes expressões para o fator de qualidade, porém considerando limite com poucas perdas na frequência oscilação do *plasmon* e condição quase estática, o fator de qualidade plasmônica pode ser descrito através da Equação 13.

$$Q = \frac{\omega (dRe[\varepsilon]/d\omega)}{2(Im[\varepsilon])^2} \quad (13)$$

De acordo com a Equação 13 as duas condições  $Im[\varepsilon(\omega)] \approx 0$  e  $Re[\varepsilon(\omega)]$  negativa definem a ressonância do *plasmon* de superfície e são as necessárias para observação do efeito SERS. A Figura 6 ilustra bem as condições para o *plasmon* apresentar maior intensificação, de acordo com o fator de qualidade. Para uma determinada faixa de comprimento de onda em que a componente real assume valores negativos (Figura 6a) e a componente imaginária assume valores mais próximos de zero (Figura 6b) o termo  $Q$  apresenta os maiores valores possíveis (Figura 6c) (RU; ETCHEGOIN, 2009). Desse modo, pode-se verificar que os metais de cunhagem Au, Ag e Cu apresentam fator de qualidade ideal para atividade SERS na faixa do visível (LI; WANG; YIN, 2020). Para uma dada frequência  $\omega_{LSPR}$ ,  $Q$  é determinado levando em consideração a constante dielétrica do meio (RIDER; OSTRIKOV; FURMAN, 2012).

Figura 6 - Gráficos da componente real (a), da componente imaginária (b) e do fator de qualidade para diferentes nanoestruturas metálicas



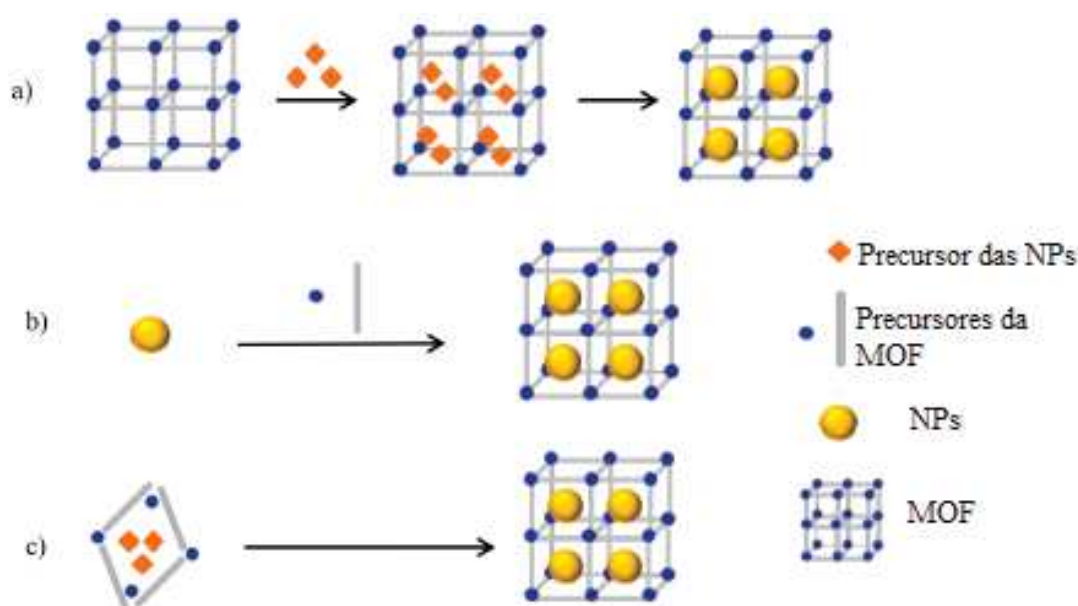
Fonte: Adaptado de (RU; ETCHEGOIN, 2009)

#### 1.4 MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Como foi descrito nos itens anteriores, MOFs e NPs possuem características muito interessantes e, por conta disso, uma das áreas que mais tem crescido nos últimos anos é a modificação de MOFs com esse tipo de nanoestruturas metálicas. Devido às suas propriedades plasmônicas torna-se interessante incorporar as NPs na estrutura das MOFs para modular suas propriedades ópticas. Esse sistema formado por nanopartículas associadas às MOFs pode ser preparado seguindo três principais métodos: *ship in bottle*, *bottle around ship* e síntese em uma única etapa (XIANG et al., 2017), como está esquematizado na Figura 7.



Figura 7 - Três principais formas de preparo de NPs associadas com MOF: (a) *ship in bottle*, (b) *bottle around ship* e (c) síntese em uma única etapa



Fonte: Adaptado de (XIANG et al., 2017).

O método de preparo *ship in bottle*, também conhecido como nanopartículas embebidas na MOF, consiste na formação de nanopartículas metálicas na cavidade da MOF. Inicialmente o precursor da nanopartícula (normalmente solução contendo o íon metálico de interesse) é depositada nos poros da MOF. Essa deposição pode ser feita utilizando algumas técnicas como deposição a vapor ou infiltração da solução. Após a entrada do precursor nos poros ocorre um tratamento para formação das NPs metálicas. Na maioria das vezes, esse tratamento é feito utilizando um agente redutor como citrato de sódio ou um solvente com capacidade de reduzir o íon metálico, como a dimetilformamida (DMF). Esse método é simples e conveniente, porém é um desafio controlar o tamanho e a morfologia das NPs na cavidade dos poros; além disso, ocasionalmente as NPs podem crescer na parte externa da MOF. Hu e colaboradores (2014) reportaram a utilização desse método para impregnar a MOF MIL-101 com NPs de ouro (AuNPs), onde o pó da MOF MIL-101 foi suspenso em solução de  $\text{HAuCl}_4$  e mantida sob agitação por 2,5 h a  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de aquecimento em solução de citrato de sódio. Ao final foi obtido um sistema com AuNPs apresentando uma larga distribuição de tamanhos ao longo da MOF, porém apresentando uma boa atividade SERS e propriedades catalíticas. Ma e colaboradores (2019) reportaram a utilização do método de preparo *ship in bottle* para



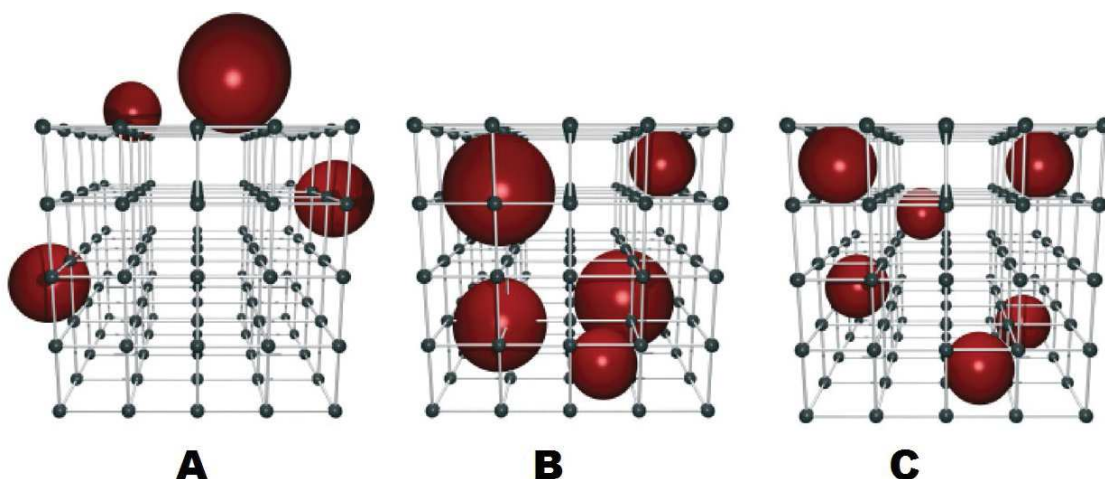
modificação da MOF ZIF-8 com AuNPs, o sistema obtido, Au@ZIF-8, foi utilizado como catalisador da ação de fármacos no tratamento de tumor (MA et al., 2019).

No método *bottle around ship*, as nanopartículas metálicas são encapsuladas no interior da MOF. Normalmente esse método envolve duas etapas, primeiro a obtenção da nanopartícula metálica e em seguida a adição das NPs na solução contendo os precursores da MOF, que irá encapsular as nanopartículas metálicas durante o processo de automontagem. As NPs necessitam de um grupo funcional que permita a interação com a MOF e ao mesmo tempo mantenha a estabilidade da NP; por isso, comumente utilizam-se polímeros como o polivinilpirrolidona (PVP) em solução durante a síntese. Pham e colaboradores (2018) reportaram a utilização dessa metodologia para obter AuNPs encapsuladas pela MOF ZIF-8. Nanopartículas de ouro recobertas com PVP foram adicionadas à mistura contendo nitrato de zinco e 2-metilimidazol dissolvidos em metanol. A mistura ficou sob agitação por 24 h e após lavagem e secagem foi obtido o sistema com nanopartículas de ouro incorporadas na estrutura da MOF (Au@ZIF-8). A utilização do método *bottle around ship* permite um maior controle do tamanho e da morfologia das nanopartículas impregnadas na MOF. Contudo a introdução de NPs pode, em alguns casos, dificultar o crescimento da MOF devido à alta barreira de energia interfacial (CHEETHAM; KIESLICH; YEUNG, 2018). Além disso, pode ocorrer a agregação da NP durante o processo de nucleação da MOF. Outro polímero utilizado para passivar a superfície das NPs utilizadas na modificação de MOFs é o polietilenoglicol (PEG). Matsuyama e colaboradores (2020) reportam preparo de AuNPs em solução contendo PEG e a síntese da MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  encapsulando as AuNPs formando o sistema Au@ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .

A síntese em uma única etapa envolve a mistura direta de soluções de precursores da NP e da MOF, seguido pelo crescimento simultâneo dos mesmos, formando a associação NP/MOF. Quando comparado com outros métodos essa estratégia é simples e direta, porém necessita de um balanceamento mais rígido das quantidades de cada substância precursora para que ocorra a nucleação e o crescimento das NPs e da MOF. Em particular, a escolha do grupo funcional e do solvente são de grande importância para que ocorram simultaneamente a formação das NPs *in situ* e a nucleação heterogênea da MOF na superfície da NP (CHEN; LUQUE; LI, 2017; YANG; XU; JIANG, 2017). Um exemplo da síntese em uma única etapa é o trabalho de Wang e colaboradores (2020), que prepararam os sistemas NP@MOF com nanopartículas de platina, Pt@MOF-T3.

O sistema formado por MOF e nanopartícula pode ser agrupado em três diferentes classes de acordo com a classificação descrita no trabalho de Meilikhov e colaboradores (2010), como está esquematizado na Figura 8. A Classe A (Figura 8A) contém os casos em que as nanopartículas metálicas estão depositadas preferencialmente na superfície da estrutura cristalina da MOF ou a nanopartícula é grande demais para se acomodar nas cavidades da MOF. Esse sistema pode ser encontrado na literatura sendo representado como Metal/MOF. Quando as nanoestruturas metálicas estão distribuídas ao longo do volume da MOF, porém possuem uma distribuição variada de tamanhos com algumas nanopartículas maiores do que as dimensões dos poros da MOF, o sistema é agrupado na classe B. A classe C é o caso em que nanopartículas com pequena variação de tamanho distribuídas ao longo da estrutura cristalina da MOF ocupando uniformemente os poros (Figura 8C). As classes B e C são comumente representadas na literatura na forma Metal@MOF.

Figura 8 - Três principais classes de associação entre nanopartículas metálicas e MOF. Classe A NPs preferencialmente na superfície da MOF, classe B NPs de tamanho heterogêneo no interior da MOF e classe C NPs de tamanho homogêneo no interior da MOF



Fonte: Adaptado de (RÖSLER; FISCHER, 2015).

Diferentes modos de preparo podem resultar em diferentes classes de sistemas formados por MOF e nanopartículas. Xiao e colaboradores (2016) reportaram o preparo com sucesso de nanopartículas de tamanhos homogêneos de platina (Pt) suportadas na MOF UiO-66-NH<sub>2</sub>. No trabalho, a utilização da metodologia sintética *ship in bottle* permitiu obter o sistema da Classe

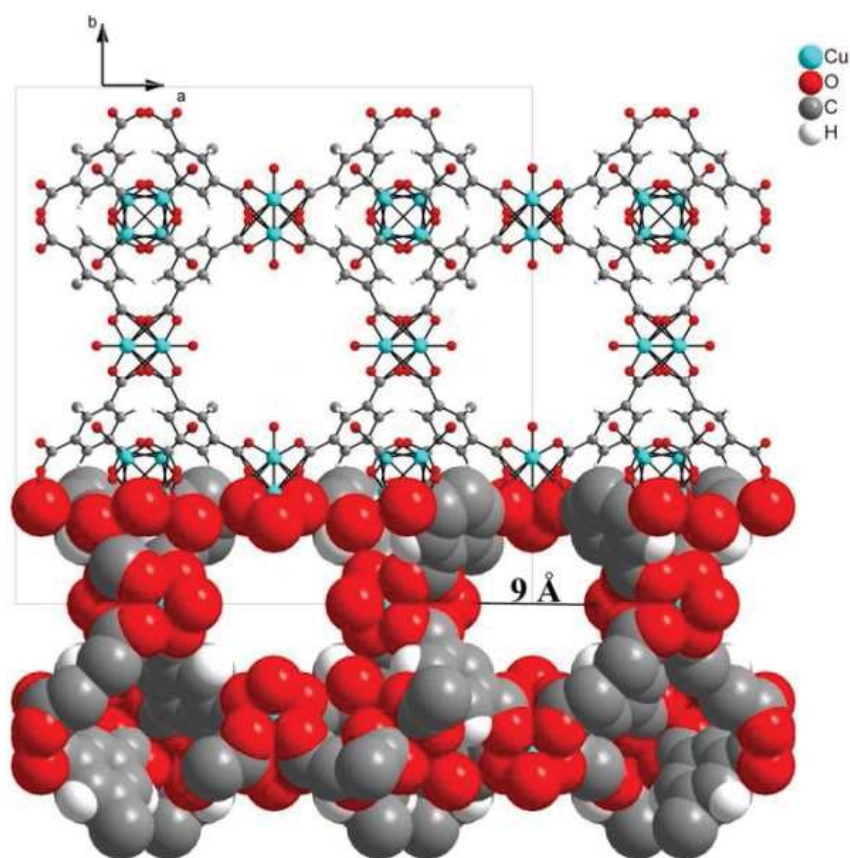
A (Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub>) e a utilização da metodologia sintética *bottle around ship* permitiu obter um sistema de Classe B (Pt@UiO-66-NH<sub>2</sub>).

A modificação dos polímeros de coordenação com nanopartículas de metais de cunhagem permite aplicações interessantes, como o estudo reportado por Guselnikova e colaboradores (2019) que utilizou AuNPs associadas com a MOF-5 como um sensor SERS de pesticidas organofosforados. Aplicações na área de catálise também são muito comuns, como demonstrado no trabalho de Gao e colaboradores (2019), que reporta a utilização do método *ship in bottle* para modificação da MOF ZIF-8 com AuNPs e a aplicação do sistema na catálise heterogênea de redução de nitrocompostos a aminocompostos. Aplicações em áreas biológicas também vêm ganhando grande destaque nos últimos anos como aplicações como a utilização de MOFs dopadas com AuNPs para tratamento fototerápico de células tumorais (ZHOU et al., 2021).

Neste contexto, a presente dissertação reporta o uso de AuNPs para modificação dos polímeros de coordenação HKUST-1 e JR-172. O polímero de coordenação HKUST-1 é uma MOF bem conhecida na literatura (ROWSELL; YAGHI, 2006). Esse composto possui o ligante ácido 1,3,5-bezenotricarboxílico (BTC) coordenado ao metal Cu<sup>2+</sup> formando uma unidade de construção secundária (SBU) do tipo *paddle-wheel* (roda de pá) (*Figura 9*). A HKUST-1 é uma MOF de terceira geração, ou seja, o volume de seus poros pode ser alterado com estímulos físicos como temperatura e pressão (XUE et al., 2020). O composto HKUST-1 pode ser obtido utilizando diferentes métodos de síntese, como solvotérmica (CONDE-GONZÁLEZ et al., 2016), agitação com aquecimento (STOCK; BISWAS, 2012) e eletroquímica (GUAN et al., 2018). Por outro lado, a HKUST-1 sintetizada pelo método solvotérmico apresenta poros melhor definidos e com maior capacidade de absorção de gases, como o metano (LESTARI et al., 2016).

É importante ressaltar que a HKUST-1 apresenta dois poros diferentes, um maior com aproximadamente 9 Å de diâmetro e outro menor com aproximadamente 3,5 Å (LESTARI et al., 2016). Devido à sua alta porosidade, a HKUST-1 é muito utilizada na adsorção seletiva de gases como N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (FERREIRA et al., 2015), sendo forte candidata à impregnação com nanopartículas metálicas.

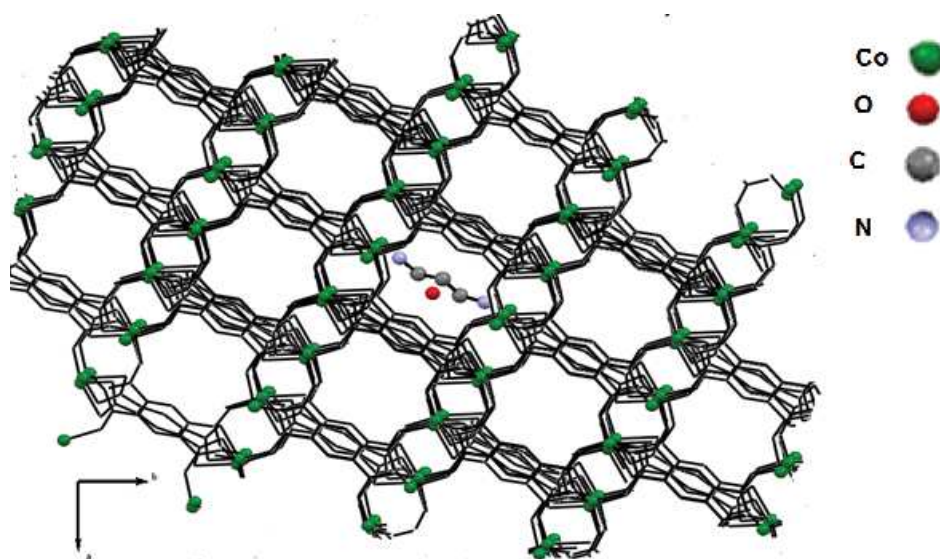
Figura 9 - Fragmento da MOF HKUST-1  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$



**Fonte:** Adaptada de (LESTARI et al., 2016).

O composto JR-172, Figura 10, é um polímero de coordenação inédito sintetizado no trabalho de mestrado do doutorando José Rafael Costa Ferreira. Esse polímero de coordenação contém o ligante ácido 1,2,4,5- benzenotetracarboxílico ( $\text{H}_4\text{BT}$ ) totalmente desprotonado coordenado em ponte aos centros metálicos de  $\text{Co}^{2+}$  nas formas monodentada e bidentada. Esse composto é um polímero de coordenação tridimensional aniônico com carga estabilizada pelo cátion 1,3-propanodiamônio (PA) presente na rede junto a moléculas de água, sua fórmula molecular é  $\{(\text{PA})_2[\text{Co}_4(\text{BT})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (FERREIRA, 2019).

Figura 10 - Fragmento do composto JR-172



Fonte: Adaptada de (FERREIRA, 2019).

## 2 OBJETIVOS

Nessa seção são descritos os objetivos gerais e específicos dessa dissertação de mestrado.

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Modificar e caracterizar diferentes polímeros de coordenação com nanopartículas de ouro e analisar as mudanças nas propriedades ópticas dos materiais resultantes.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar nanopartículas esféricas de ouro com citrato de sódio em suspensão aquosa.

Sintetizar nanopartículas esféricas de ouro com borohidreto de sódio em suspensão aquosa.

Reproduzir o polímero de coordenação JR-172.

Modificar o polímero de coordenação JR-172 com nanoesferas de Au durante a síntese (*in situ*).

Sintetizar a MOF HKUST-1.

Modificar a MOF HKUST-1 com nanopartículas esféricas de ouro.

Caracterizar os materiais sintetizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e de espalhamento Raman.

Caracterizar por difratometria de raios X por policristais os materiais obtidos.

Caracterizar os materiais obtidos por microscopia eletrônica de varredura.

### 3 METODOLOGIA

Nos próximos itens serão descritos os reagentes utilizados, as sínteses realizadas nesse trabalho, os equipamentos e as condições de medidas utilizadas para analisar os compostos obtidos.

#### 3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais foram: ácido tetracloáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) (Sigma-Aldrich), citrato de sódio (Sigma-Aldrich), boridreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) (Fluka), nitrato de cobre trihidratado (Dinamica), nitrato de cobalto hexahidratado (Sigma-Aldrich), ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (Sigma-Aldrich), ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (Sigma-Aldrich), 1,3-propanodiamina (Sigma-Aldrich). Os solventes utilizados foram etanol (Sigma-Aldrich-P.A.) e água deionizada de um deionizador Millipore Synergy-UV ( $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ). Todos os reagentes utilizados nesse trabalho apresentam alto grau de pureza segundo as informações dos fabricantes.

#### 3.2 SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE OURO (AuNPs)

As AuNPs foram sintetizadas utilizando dois diferentes redutores, citrato de sódio e borohidreto de sódio, conforme os métodos descritos nas subseções subsequentes.

##### 3.2.1 Síntese de AuNP com citrato de sódio (AuNP Cit)

A síntese das nanopartículas de ouro seguiu uma metodologia descrita na literatura (FRENS, 1973). Inicialmente, foram preparados 50 mL de uma solução  $1,0 \times 10^{-2} \% \text{ m/V}$  do ácido tetracloáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ). Essa solução foi adicionada a um balão de fundo redondo de duas bocas e foi aquecida até ebulição sob refluxo; em seguida adicionou-se 1,0 mL de uma solução aquosa de citrato de sódio  $1,0 \% \text{ m/V}$ . O aquecimento foi mantido por aproximadamente 5 min após a mudança de coloração da solução reacional de amarelado para vermelho, característicos das nanopartículas de ouro.



### 3.2.2 Síntese de AuNP com borohidreto de sódio (AuNP Boro)

As nanopartículas de ouro sintetizadas com borohidreto de sódio foram preparadas com base na metodologia descrita por Creighton, Blatchford e Albrecht (1978). Inicialmente, foram preparados 5,0 mL de uma solução 2,3 mmol L<sup>-1</sup> de ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>). A solução preparada foi transferida para um balão e foi colocada em banho de gelo. Em seguida, foram adicionados 15 mL de solução de NaBH<sub>4</sub> 1,0 mmol L<sup>-1</sup> ao balão sob agitação manual, observando-se a formação de bolhas. Após um período de agitação manual, a solução preparada foi mantida a 4 °C durante 12 h até que cessasse a formação de bolhas e uma suspensão de nanopartículas fosse obtida, de coloração vermelho escuro.

### 3.3 SÍNTESE DA MOF HKUST-1

A síntese da MOF HKUST-1 foi efetuada com base no trabalho de Hassan e colaboradores (2018). Inicialmente, 260 mg (1,24 mmol) do ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) foram solubilizados em um frasco contendo 20,0 mL de etanol; em um outro frasco com 20,0 mL de etanol, 298 mg (1,28 mmol) de nitrato de cobre trihidratado foram solubilizados. As duas soluções foram misturadas e essa mistura ficou sob agitação durante 10 min. O produto obtido foi centrifugado por 5 minutos, o sobrenadante foi descartado e o produto final foi posto para secar a temperatura ambiente sendo rendimento de 34,3 %.

### 3.4 MODIFICAÇÃO DA MOF HKUST-1 COM NANOPARTÍCULAS DE OURO.

A MOF HKUST-1 foi modificada com NPs de ouro utilizando dois métodos, modificação durante a síntese (*in-situ*) e modificação após a síntese. Esses dois métodos serão descritos nos próximos sub-itens.

#### 3.4.1 Modificação *in situ* da MOF HKUST-1 com nanopartículas de ouro

A MOF HKUST-1 foi modificada, durante o seu preparo, com nanopartículas de ouro. Essa modificação *in situ* foi realizada utilizando o trabalho de Hassan e colaboradores



(HASSAN et al., 2018) como referência. Inicialmente, 260 mg (1,24 mmol) do ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) foram solubilizados em um frasco contendo 20,0 mL de etanol; em um outro frasco com 20,0 mL de etanol, 298 mg (1,28 mmol) de nitrato de cobre trihidratado foram solubilizados. As duas soluções foram misturadas e essa mistura ficou sob agitação. Após 5 min de reação foram adicionados 10,0 mL de coloide de ouro à solução, que ficou sob agitação por mais 5 min. O produto obtido foi centrifugado por 5 min a 5500 rpm. O sobrenadante foi descartado e o produto final foi armazenado a temperatura ambiente. A modificação da HKUST-1 foi realizada utilizando dois tipos de coloide de ouro. Uma modificação foi feita utilizando nanopartículas de ouro sintetizada com citrato de sódio e o composto obtido com massa de 51,9 mg foi denominado HKUST-AuCit. A segunda modificação foi feita utilizando nanopartículas de ouro sintetizadas com borohidreto de sódio e o composto obtido com massa de 60,6 mg foi denominado HKUST-AuBoro; esse segundo tipo de modificação é inédito, já que no trabalho disponível na literatura utilizou-se apenas nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato de sódio para modificação da HKUST-1 (HASSAN et al., 2018) .

#### **3.4.2 Modificação pós-síntese da MOF HKUST-1 com nanopartículas de ouro (*ex situ*)**

A MOF HKUST-1 foi sintetizada como está descrito no item 3.3; após sua obtenção, a MOF passou por um processo de ativação, para retirada de solvente dos poros. Para isso, foi utilizada a técnica de tratamento térmico, em que a MOF HKUST-1 foi mantida em estufa a temperatura de 150° C durante 12 h sob vácuo. Em seguida 50 mg da MOF HKUST-1 ativada foram adicionados em 5 mL do coloide de ouro, formando uma suspensão que ficou sob agitação durante 50 minutos. A mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi descartado, a MOF modificada foi seca a temperatura ambiente.

Para analisar a influência da ativação no processo de modificação da MOF, foi adotado o mesmo procedimento para MOF HKUST-1 não ativada, ou seja, 50 mg da MOF não ativada foram adicionados em 5 mL do coloide de ouro, formando uma suspensão que ficou sob agitação durante 50 minutos. A amostra foi centrifugada e o sobrenadante foi descartado, a MOF modificada foi seca a temperatura ambiente

### 3.5 SÍNTESE DO POLÍMERO JR-172

A síntese do polímero de coordenação JR-172 foi realizada com proporção molar metal/ligante 3:1. Inicialmente 436 mg (1,5 mmol) de nitrato de cobalto hexahidratado foram solubilizados em 7,0 mL de água deionizada e 127 mg (0,5 mmol) de ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (H<sub>4</sub>BT) foram solubilizados em 7,0 mL de etanol. Essas soluções foram misturadas e em seguida foi adicionado a essa mistura 42 µL (0,5 mmol) da 1,4-butanodiamina. A solução foi transferida para uma autoclave com recipiente interno de teflon, colocada em uma estufa a 80 °C durante 48 h. A amostra obtida foi lavada com etanol e seca em papel de filtro. O composto obtido foi denominado Hud12 no presente trabalho. Também foi reproduzida a síntese do composto JR-172 utilizando o mesmo procedimento, mas com uma proporção molar metal/ligante 2:1, e o composto obtido foi denominado Hud11.

### 3.6 MODIFICAÇÃO *IN SITU* DO JR-172 COM NANOPARTICULAS DE OURO

Para a modificação durante a síntese foi adotado o mesmo procedimento inicial do item anterior, até a adição de 1,4-butanodiamina. Porém, após a mistura das soluções e a adição da 1,4-butanodiamina foram adicionados 10,0 mL de suspensão de AuNP na concentração obtida na preparação citada no item 3.2.1. A solução foi transferida para uma autoclave com recipiente interno de teflon, colocada em estufa a 80 °C durante 48 h. A amostra obtida foi lavada com etanol e seca em papel de filtro e o composto foi denominado Hud13 nesse trabalho.

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO

Os compostos obtidos nos itens anteriores foram analisados utilizando um conjunto de técnicas de caracterização que serão descritas nos próximos itens.

#### 3.7.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Raman Bruker, modelo Senterra, equipado com microscópio óptico Olympus. As amostras apresentaram uma alta

sensibilidade ao feixe laser, ou seja, quando ficavam muito tempo expostas à radiação excitante ou quando a radiação apresentava potência acentuada observa-se fundo elevado nos espectros Raman, com ausência de bandas características e uma modificação visual nas amostras, com escurecimento, o que indica ocorrência de carbonização do material. Para evitar esses problemas, os espectros foram obtidos realizando mapeamento com seleção de 25 pontos distintos da amostra, em cada ponto foi obtido um espectro com a radiação excitante em 633 nm, utilizando lente objetiva de magnificação de 20X, abertura numérica de 25X1000  $\mu\text{m}$ , com potência laser de 0.2 mW e tempo de acumulação de 15 s e de 30 s. Os espectros apresentados nesse trabalho são a média dos espectros em diversos pontos, com a finalidade de obter alta relação sinal/ruído sem a degradação da amostra.

### 3.7.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos em dois equipamentos: Espectrômetro no infravermelho Bruker modelo Alpha e Espectrômetro no infravermelho Bruker modelo Vertex70, com módulo Hyperion acoplado. No primeiro equipamento as medidas foram obtidas utilizando módulo de refletância total atenuada ATR (*Attenuated Total Reflectance*) com ponta de diamante, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e faixa espectral entre 400  $\text{cm}^{-1}$  e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . No segundo equipamento as medidas foram obtidas utilizando método de transmissão, com o material disperso em pastilhas de KBr, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e faixa espectral de 400  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.7.3 Difração de raios X por policristais (DRX de policristais)

As medidas de difração de raios X por policristais foram obtidas em dois equipamentos. Um deles foi um Bruker, modelo D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano, tubo de cobre (1,54056 Å), filtro de Ni e detector linear LynxEye, operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, utilizando a faixa angular de 5 a 70°, localizado no Departamento de Química da UFJF. O outro equipamento utilizado foi o difratômetro Bruker modelo D8 Advanced com detector de LynXeye configurado para experimentos Bragg-Brentano, filmes finos e porta amostra de placa e capilar, tubo de cobalto (1,78897 Å), operando com voltagem de 35 kV e corrente de 40 mA, utilizando faixa angular entre 5 e 70° localizado no Laboratório

de Multiusuário de Difração de raios X da UFF sob responsabilidade dos pesquisadores Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Daniele Cristina Silva de Freitas, Prof. Dr. Guilherme Pereira Guedes, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Méri Domingos Vieira e Prof. Dr. Renato Bastos Guimarães.

### **3.7.4 Espectroscopia no UV-Vis-NIR por absorção e reflectância difusa**

As medidas de absorção e de reflectância difusa no UV-VIS-NIR foram obtidas no espectrofotômetro Ocean optics fiber USB 2000 + XR1-ES, NIR 256-2.1 na faixa de 200 a 2800 nm. As amostras sólidas foram analisadas por reflectância difusa e as amostras líquidas analisadas por absorção. Nas análises por reflectância difusa foi aplicada uma normalização nos espectros das amostras modificadas com NPs de ouro para facilitar a visualização da região onde se encontra o plasmon das nanopartículas. Essa normalização está descrita com mais detalhes no Apêndice B.

### **3.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*) foram obtidas no microscópio eletrônico de marca FEI, modelo Quanta 250, utilizando uma tensão de aceleração de elétrons de 30 kV, disponível no Centro de Estudo de Materiais da Universidade Federal de Juiz de Fora.

### **3.7.6 Análise por espalhamento dinâmico de luz (DLS)**

O tamanho das nanopartículas de ouro suspensas em meio aquoso foi determinado utilizando a técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS, do inglês *dynamic light scattering*). As medidas foram realizadas no equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS90 com laser monocromático He-Ne (633 nm) como fonte de radiação, detector APD e ângulo de leitura 90° as medidas foram realizadas em triplicata.

## 4 RESULTADOS DISCUSSÕES

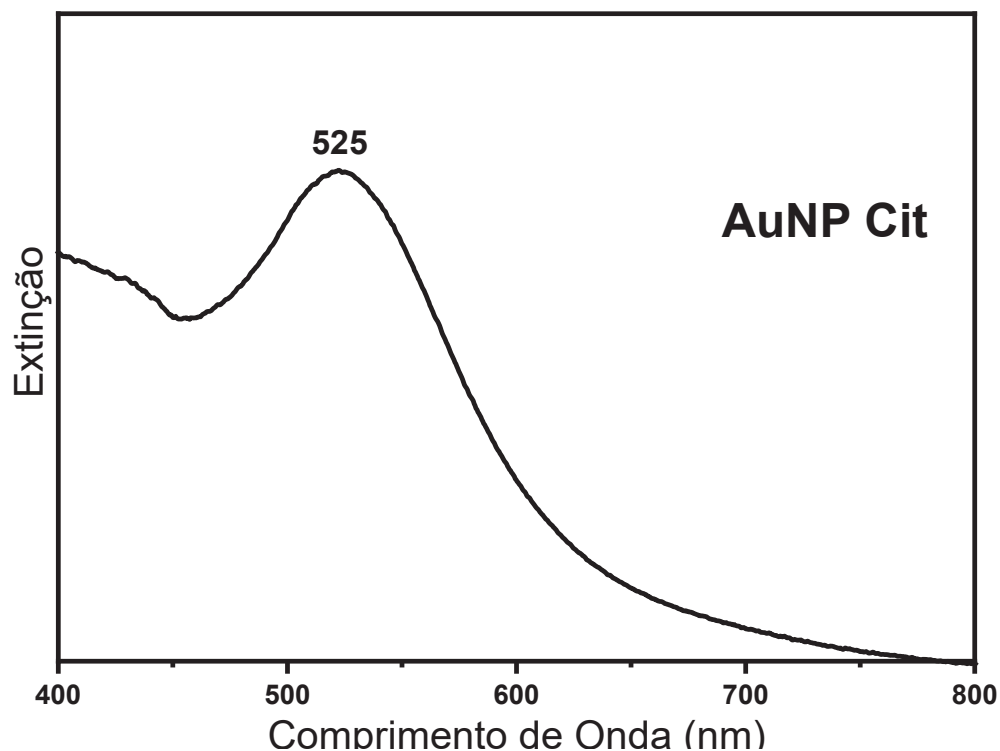
A MOF HKUST-1 foi modificada *in situ* com as nanopartículas de ouro AuNP Boro e AuNP Cit. Também foi realizada modificação pós-síntese (*ex situ*) da MOF HKUST-1 com essas mesmas nanopartículas de ouro. O polímero de coordenação JR-172 foi modificado *in situ* com a nanopartícula AuNP Cit. Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na caracterização desses materiais.

### 4.1 NANOPARTICULAS DE OURO (AuNP Cit e AuNP Boro)

As nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato de sódio (AuNP Cit) e sintetizadas com borohidreto de sódio (AuNP Boro) foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis e por DLS. A Figura 11 apresenta o espectro UV-VIS obtido para as AuNP Cit. Observa-se no espectro que as AuNP Cit apresentam máximo de extinção em 525 nm. Essas NPs apresentam tamanho médio de  $54 \pm 4$  nm segundo a análise realizada por espalhamento dinâmico da luz (DLS). A Equação 14 apresenta síntese das nanopartículas de ouro utilizando citrato de sódio (TRAN et al., 2016). O íon  $Au^{3+}$  é reduzido à forma metálica ( $Au^0$ ) por parte dos íons citrato adicionados na solução que é convertido ao íon 3-oxoglutarato (ou  $\beta$ -cetoglutarato) (AGUNLOYE et al., 2018; XIA et al., 2016).



Figura 11 - Espectro UV-Vis de extinção das nanopartículas de ouro AuNP Cit



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

As nanopartículas de ouro sintetizadas com borohidreto de sódio (AuNP Boro) apresentam máximo de extinção em 530 nm, como está demonstrado na Figura 12. Essas NPs possuem tamanho médio de  $66 \pm 5$  nm segundo a análise realizada por DLS. A equação 15 apresenta a redução do íon ouro pelos íons  $BH^+$  havendo formação das nanopartículas de ouro, do íon  $B(OH)_4^-$  e de hidrogênio gasoso (DARUICH DE SOUZA; RIBEIRO NOGUEIRA; ROSTELATO, 2019; PACIONI et al., 2015).

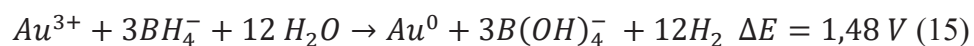
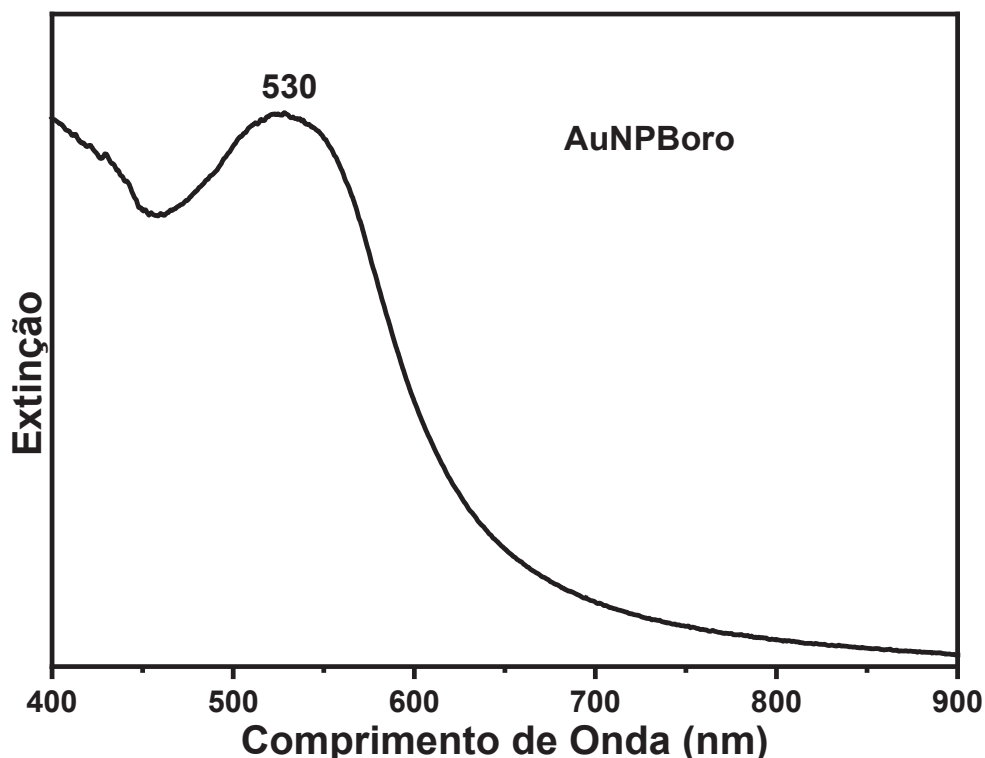


Figura 12 - Espectro UV-Vis de extinção das nanopartículas de ouro AuNP Boro



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

## 4.2 MODIFICAÇÃO DA HKUST-1

A HKUST-1 foi modificada seguindo duas metodologias: a modificação *in situ* e a modificação pós-síntese (*ex situ*). Essas modificações foram realizadas com as nanopartículas AuNP Cit e AuNP Boro como será descrito nas duas próximas seções.

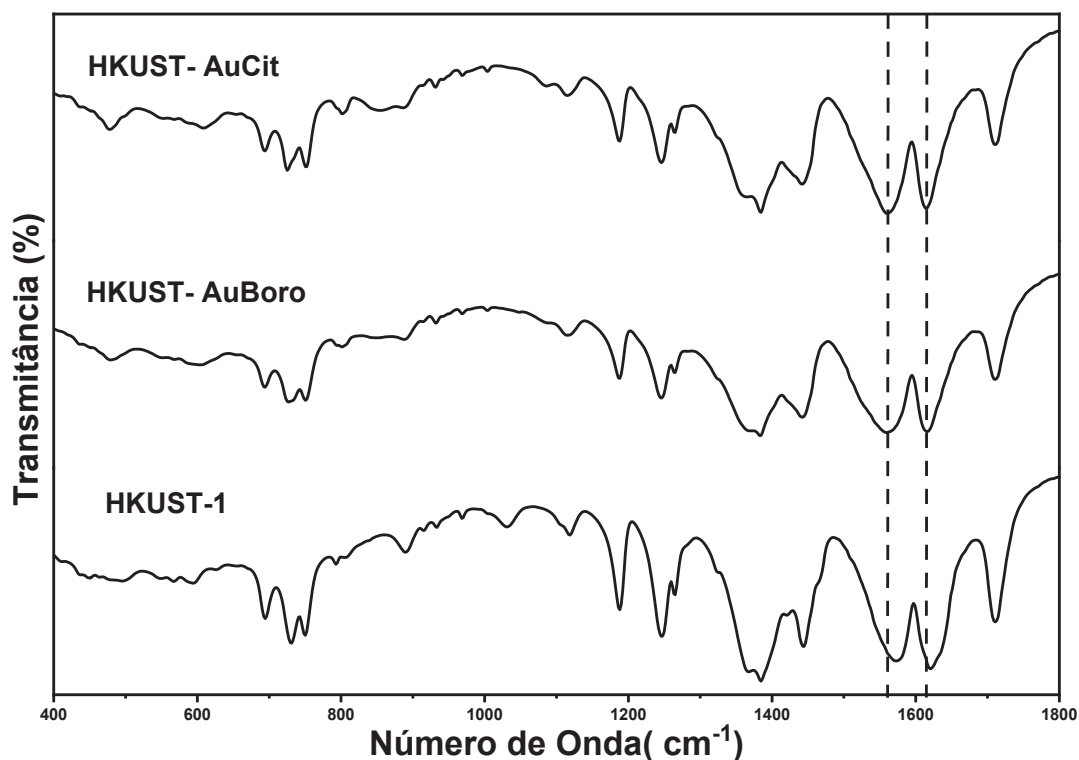
### 4.2.1 Modificação *in situ* da MOF HKUST-1

A MOF HKUST-1 foi modificada com AuNPs de dois tipos, sendo elas AuBoro e AuCit. A Figura 13 apresenta os espectros no infravermelho da HKUST-1 pura e da HKUST-1 modificada *in situ* com os dois tipos de nanopartículas de ouro, HKUST-AuBoro e HKUST-AuCit. As Tabelas 2 e 3 reúnem as principais atribuições de bandas dos espectros Raman e no IV para a HKUST-1 pura e para a HKUST-1 modificada *in situ*. As três amostras apresentam o mesmo perfil espectral e as principais bandas da HKUST-1 foram identificadas nos espectros

das amostras como a banda em  $480\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento O-Cu-O (LI et al., 2015), as duas bandas em  $726$  e  $752\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à deformação angular fora do plano de ligações C-H, a banda em  $1117\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída a deformação angular no plano C-H (SHU et al., 2021). A banda atribuída ao estiramento antissimétrico do grupo carboxilato ( $\nu_{\text{as}}\text{ COO}^-$ ) aparece em  $1445\text{ cm}^{-1}$  nos três espectros e a banda referente ao estiramento simétrico do grupo carboxilato aparece em  $1382\text{ cm}^{-1}$  também nos três espectros sendo a diferença entre as bandas do estiramento antissimétrico e do estiramento simétrico do grupo carboxilato ( $\Delta\nu$ ) é igual a  $63\text{ cm}^{-1}$ . Duas bandas que merecem destaque são as bandas em  $1574\text{ cm}^{-1}$  e  $1625\text{ cm}^{-1}$  no espectro no IV da HKUST-1 não modificada, essas duas bandas são atribuídas ao modo de estiramento CC do anel benzênico. Na HKUST-1 modificada com NPs de ouro essas bandas são identificadas respectivamente em  $1558\text{ cm}^{-1}$  e  $1614\text{ cm}^{-1}$  (GENTILE et al., 2020). O deslocamento dessas bandas nos espectros IV da HKUST-1 modificada indica a interação das nanopartículas com a MOF. A análise dos espectros no infravermelho (Figura 13), indica mudanças relativamente suaves com a modificação, de modo que as três amostras apresentaram muitas semelhanças no perfil espectral, o que é um indicativo de que não houve degradação da MOF modificada com as AuNPs.



Figura 13 - Espectros vibracionais no Infravermelho das amostras HKUST-1 e a HKUST-1 modificada com AuNPs



Fonte:

Elaborado pelo próprio autor (2021).

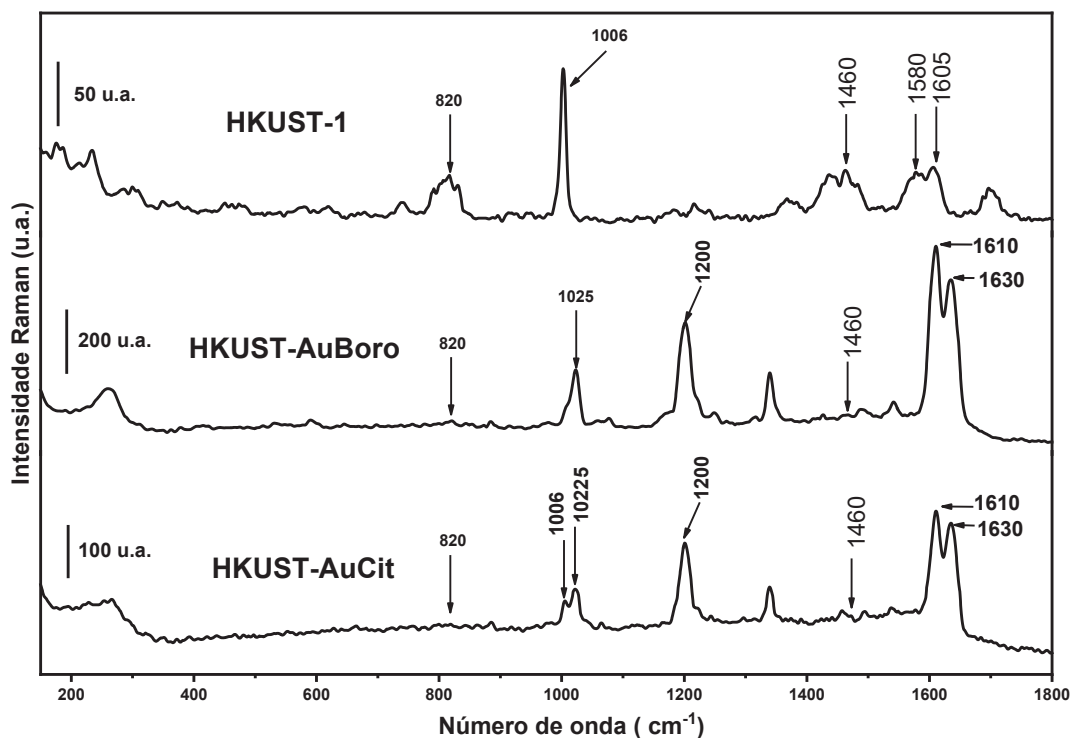
As amostras de HKUST-1 pura e HKUST-1 modificada com a nanopartículas de ouro também foram caracterizadas por espectroscopia Raman, como está demonstrado na Figura 14. As duas bandas na região entre  $173\text{-}191\text{ cm}^{-1}$ , associadas ao dímero Cu-Cu da estrutura da MOF aparecem bem definidas no espectro da HKUST-1 e no espectro da HKUST-AuCit com intensidade menor, mas não foram observadas no espectro da HKUST-AuBoro. A banda referente a ligação Cu-O<sub>água</sub> aparece em  $280\text{ cm}^{-1}$  no espectro da HKUST-1 e em  $264\text{ cm}^{-1}$  nos espectros da HKUST-AuCit e da HKUST-AuBoro, sendo que nesse último a banda é larga e apresenta uma intensidade relativa maior do que para as duas primeiras. Em relação à região espectral característica de bandas atribuídas a modos vibracionais internos do ligante, a banda na região de  $820\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação angular fora do plano da ligação C-H, foi identificada apenas no espectro da HKUST-1 pura. A banda referente ao estiramento antissimétrico do grupo carboxilato ( $\nu_s\text{COO}^-$ ) aparece claramente em  $1460\text{ cm}^{-1}$  no espectro da HKUST-1, enquanto no caso da HKUST-AuBoro e da HKUST-AuCit essa banda aparece com intensidade muito baixa. Já a banda referente ao estiramento simétrico do grupo carboxilato aparece em  $1382\text{ cm}^{-1}$  no espectro da HKUST-1, mas não foi identificada no espectro da MOF

modificada. A banda em  $1006\text{ cm}^{-1}$  é característica da MOF HKUST-1, tendo sido atribuída à respiração do anel benzênico do ligante. A banda em  $1025\text{ cm}^{-1}$  no espectro da HKUST-AuBoro, que apresenta um ombro em menores números de onda, também é atribuída a esse mesmo modo vibracional, enquanto no espectro da HKUST-AuCit observam-se duas bandas em  $1006\text{ cm}^{-1}$  e  $1025\text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas ao mesmo modo vibracional.

Nos espectros da HKUST-1 as bandas em  $1580$  e  $1605\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento da ligação C-C do ligante, enquanto nas HKUST-1 modificadas com ouro, essas bandas se deslocam para maiores números de onda respectivamente para  $1610$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

Nas análises Raman e infravermelho foram identificados nas MOFs modificadas deslocamentos das bandas referentes a ligação C=C do ligante. Isso é um indicativo da interação das AuNPs com a MOF possivelmente por meio de uma interação  $\pi$ - $\pi$  entre a nanopartícula e o grupo benzeno do ligante.

Figura 14 - Espectros Raman comparativos dos compostos HKUST-1 pura e modificada *in situ* (HKUST-AuBoro e HKUST-AuCit)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

Como pode ser avaliado a partir da discussão acima, a HKUST-AuBoro e a HKUST-AuCit apresentam perfis espectrais Raman muito próximos uma da outra. Porém, o perfil espectral dessas amostras é diferente do perfil da HKUST-1 não modificada. Observa-se nos espectros Raman da HKUST-1 modificada o aparecimento de algumas bandas intensas que não estão presentes na HKUST-1 pura como as bandas em 1200 é atribuída à deformação angular no plano CH anel benzênico. Essa diferença de perfil espectral entre a HKUST-1 pura e a HKUST-1 modificada pode ser atribuída à intensificação local de algumas bandas promovida pelas nanopartículas de ouro presentes nas estruturas modificadas. Devido ao efeito SERS, as nanopartículas de ouro poderiam intensificar bandas que não apareceriam em condições normais no espectro da HKUST-1, através da intensificação preferencial de bandas atribuídas a modos vibracionais que envolvem grupo mais próximos à superfície das nanopartículas (CAO et al., 2017). Assim, o deslocamento das bandas discutidas acima quando se compara a HKUST-1 com as HKUST-1 modificadas pode ser atribuído às interações das AuNP (de ambos os tipos) com o retículo da MOF, enquanto o aparecimento de algumas bandas pode estar associado ao efeito SERS promovido pelas NPs (GUSELNIKOVA et al., 2019; WANG et al., 2021).

As Tabelas Tabela 1 e Tabela 2 reúnem as principais atribuições de bandas dos espectros Raman e no IV para a HKUST-1 pura e para a HKUST-1 modificada in situ. Na análise por espectroscopia vibracional Raman (Figura 14) na análise dos espectros no infravermelho (Figura 13) as amostras apresentaram semelhanças no perfil espectral, isso é um indicativo de que não houve degradação da MOF modificada com as AuNPs.

Tabela 1 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais ativos nos espectros Raman e infravermelho para a HUKUST-1.

Raman (cm <sup>-1</sup> )	Infravermelho (cm <sup>1</sup> )	Atribuição
-----	1710	v (COOH)
1605	1620	vCC
1580	1574	vCC
1460	1445	v <sub>as</sub> COO <sup>-</sup>
1365	1382	v <sub>s</sub> COO <sup>-</sup>
1006	-----	v <sub>s</sub> (C=C) <sub>anel</sub>
-----	1117	δC-H
820	726-752	γC-H
-----	480	v (O-Cu-O)
280	-----	v(Cu-O <sub>água</sub> )
173-191	-----	v(Cu-Cu)

Fonte: Adaptado de (GENTILE et al., 2020; LI et al., 2015; SHU et al., 2021).

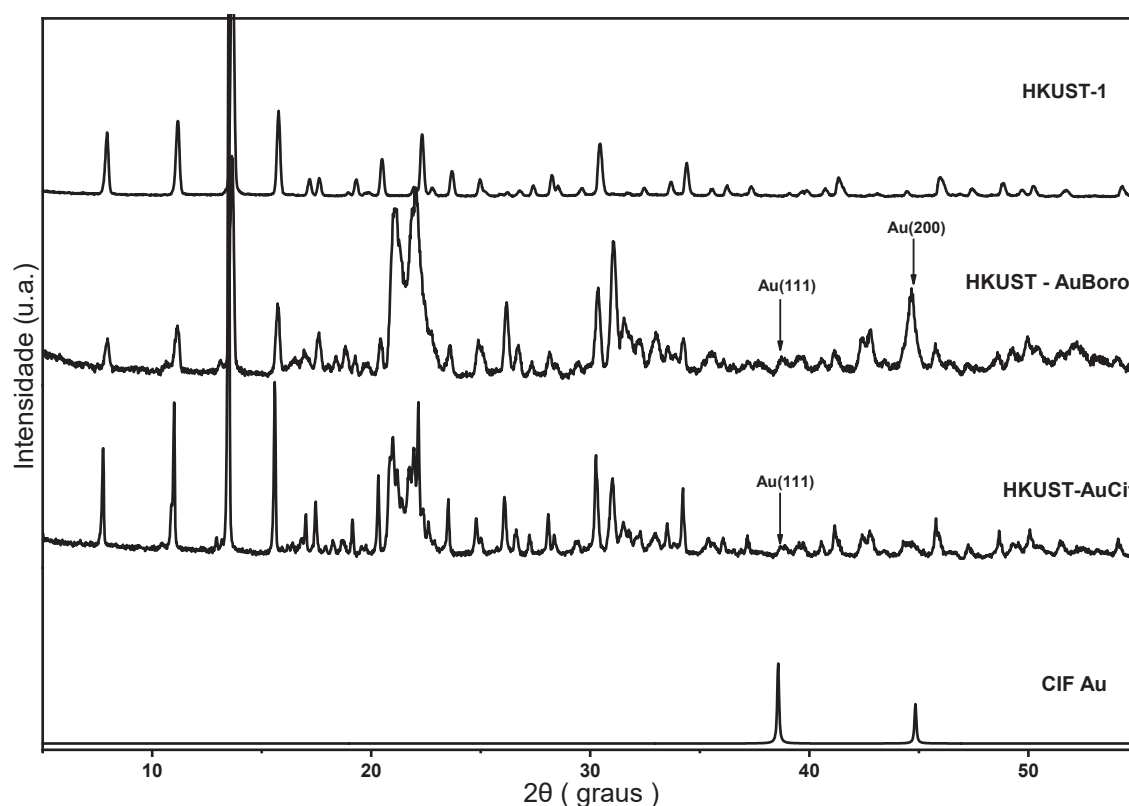
Tabela 2 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais ativos no Raman e no infravermelho para a HUKUST-1 modificada *in situ*.

Raman (cm <sup>-1</sup> )	Infravermelho (cm <sup>1</sup> )	Atribuição*
-----	1710	v (COOH)
1630	---	vCC
1610	1614	vCC
	1560	vCC
1460	1446	v <sub>as</sub> COO <sup>-</sup>
-----	1382	v <sub>s</sub> COO <sup>-</sup>
1200	-----	δC-H
1025	-----	v <sub>s</sub> (C=C) <sub>anel</sub>
-----	1117	δC-H
-----	726-752	γC-H
-----	480	v (O-Cu-O)
264	-----	v(Cu-O <sub>água</sub> )
173-191	-----	v(Cu-Cu)

Fonte: Adaptado de (GENTILE et al., 2020; LI et al., 2015; SHU et al., 2021).

A Figura 15 apresenta o difratograma das amostras HKUST-1, HKUST-AuCit e HKUST-AuBoro. As três amostras apresentam padrão de difração semelhante, com os principais picos da HKUST-1 presentes no difratograma da HKUST-AuCit e da HKUST-AuBoro, principalmente nas regiões de baixo ângulo como, por exemplo, os quatro primeiros picos em  $7,90^\circ$ ,  $11,16^\circ$ ,  $13,70^\circ$  e  $15,70^\circ$ . Como os picos na região entre  $5^\circ$  e  $20^\circ$  que são bastante similares e o perfil de difração como um todo se manteve, há um indicativo de que não houve degradação da MOF quando foi sintetizada na presença das nanopartículas de ouro. No difratograma do composto HKUST-AuBoro foi possível identificar os dois picos referentes ao ouro em  $38,40^\circ$ , referente ao plano 111, e em  $44,35^\circ$ , referente ao plano 200. No difratograma do composto HKUST-AuCit foi identificado apenas o pico do ouro na região de  $38,40^\circ$ , referente ao plano 111. Os picos de ouro identificados são atribuídos ao plano preferencial da nanopartícula impregnada na MOF.

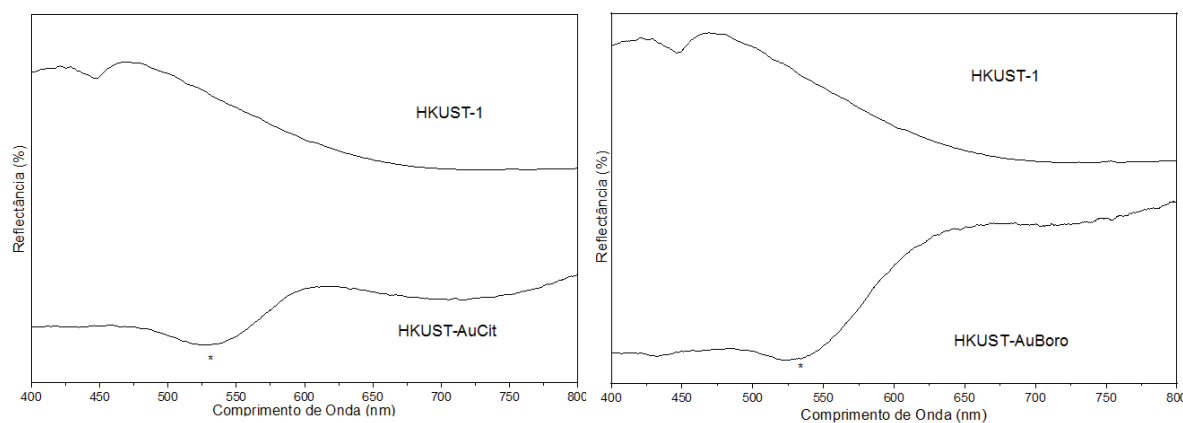
Figura 15 - Difratograma de raios X de pó comparando as amostras HKUST-1, HKUST-AuCit e HKUST-AuBoro



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS como demonstrado na Figura 16. Nos espectros da HKUST-AuCit e da HKUST-AuBoro foi identificado um mínimo de reflectância em 540 nm que pode ser atribuído a região de máxima extinção do plasmon das nanopartículas de ouro. Esse mínimo de reflectância não foi observado na HKUST-1 pura e é mais um indicativo da presença de nanopartículas de ouro na estrutura das HKUST-1 modificadas.

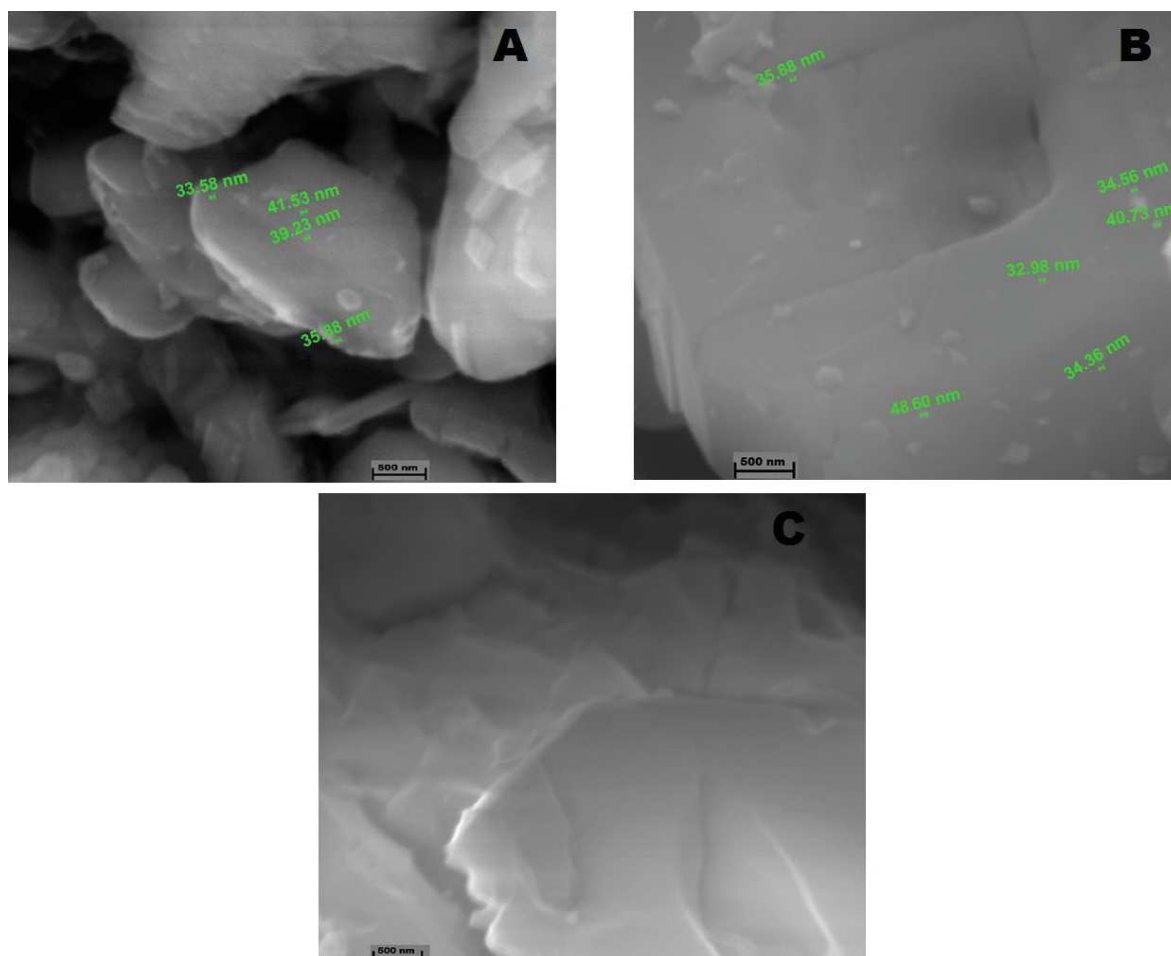
Figura 16 - Espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS comparando a amostra HKUST-1 pura com as amostras modificadas in situ HKUST-AuCit e HKUST-AuBoro.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

As amostras HKUST-AuCit, HKUST-AuBoro e HKUST-1 pura foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, como pode ser visto na Figura 17. Foram identificados materiais em escala nanométrica na superfície das amostras de HKUST-1 modificadas (Figura 17A e Figura 17CB), que não foram observadas na superfície da HKUST-1 não modificada (Figura 17C), o que pode ser um indicativo da presença de NPs de ouro nas estruturas. Na HKUST-1 pura (Figura 17C) não foi observado nenhum material em escala nanométrica na sua superfície.

Figura 17 - Microscopias eletrônica de varredura para as amostras HKUST-AuCit(A), HKUST-AuBoro(B) e HKUST-1 (C)

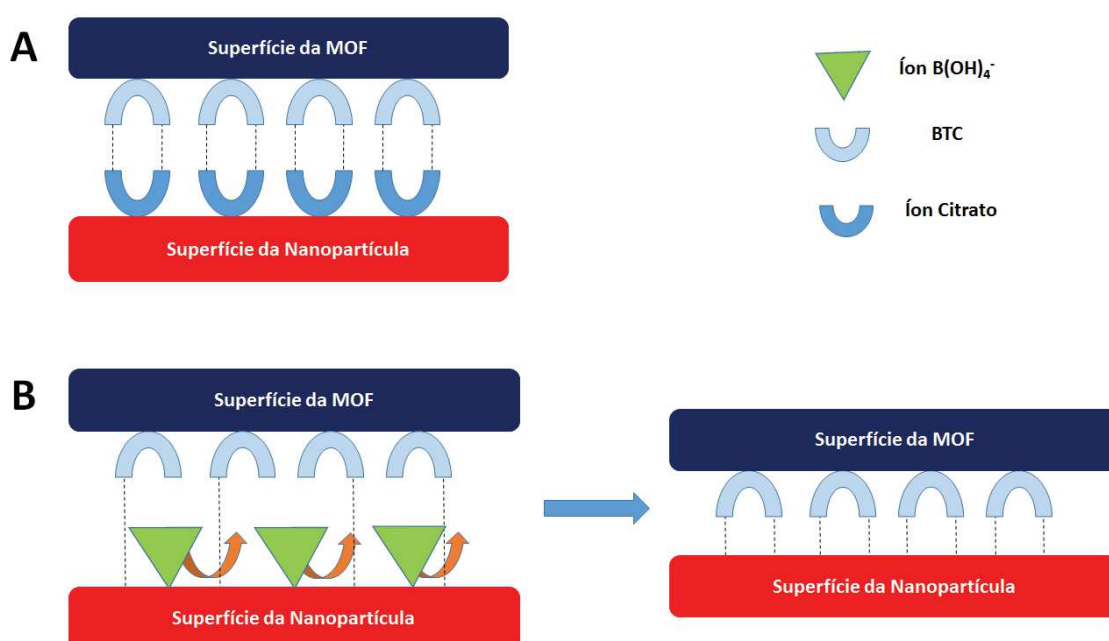


Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

As nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato de sódio apresentam íons 3-oxoglutarato e íons citrato formando uma camada que recobre a sua superfície (AGUNLOYE et al., 2018; PARK; SHUMAKER-PARRY, 2014). Assim, uma das formas de interação entre as nanopartículas de ouro e a HKUST-1 seria através dos grupos carboxílicos do ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) e a camada de íons citrato. Segundo trabalhos reportados na literatura, as AuNP sintetizadas com borohidreto de sódio como redutor apresentam uma camada de íons  $B(OH)_4^-$  ao longo da sua superfície (DEMIRCI; MIELE, 2014; DERAEDT et al., 2014). Como o íon  $B(OH)_4^-$  é lábil (DEMIRCI; MIELE, 2014), possivelmente o ligante BTC da MOF substitui o íon  $B(OH)_4^-$  na superfície de ouro e favorece a interação mais forte da NP diretamente com a MOF HKUST-1. Essa troca é realizada pelos grupos carboxílicos do ligante BTC. No caso da nanopartícula sintetizada com citrato de sódio é mais difícil para o

ligante BTC substituir essa camada de íons citrato na superfície do ouro. Figura 18 ilustra as duas formas de interação descritas. Entre a MOF HKUST-1 e a nanopartícula de ouro com citrato na superfície (Fig.18 A) e entre a MOF e as AuNPs com íons  $B(OH)_4^-$  na superfície (Fig.18 B). Essa diferença na interação poderia explicar porque foram identificados dois picos referentes ao ouro na HKUST-AuBoro e apenas um pico na HKUST-AuCit.

Figura 18 - Interação entre a MOF HKUST-1 e a AuNP Cit (A) e interação entre a MOF HKUST-1 e a AuNP Boro com a remoção dos íons  $B(OH)_4^-$  pelo ligante BTC (B)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

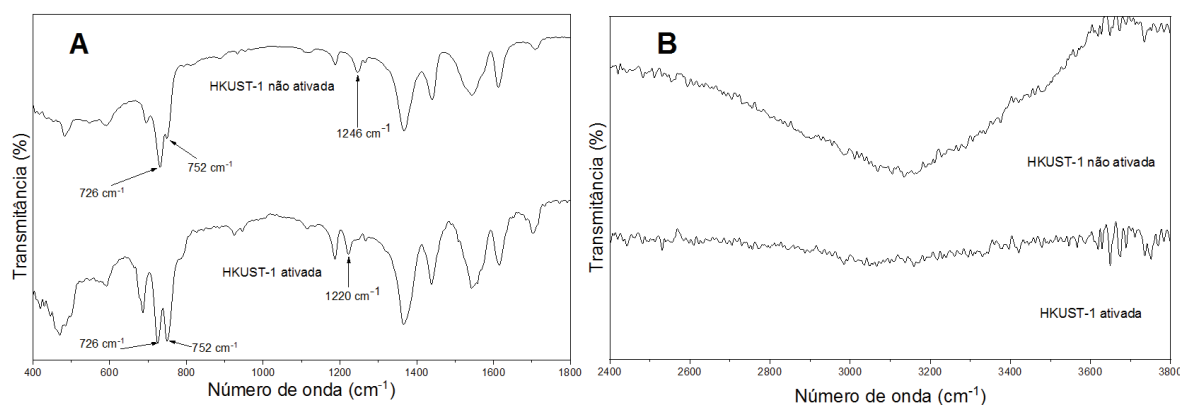
#### 4.2.2 Modificação pós-síntese da HKUST-1

Além da modificação *in situ* discutida acima, também foi realizada modificação pós-síntese da MOF HKUST-1 utilizando as nanopartículas de ouro AuNP Boro e AuNP Cit. A HKUST-1 foi sintetizada como descrito no item 3.3 em seguida, passou por um processo de ativação utilizando a técnica de tratamento térmico em que a MOF foi aquecida a  $150^\circ\text{C}$  durante 12 horas. A Figura 19 apresenta o espectro no infravermelho comparando as amostras de HKUST-1 ativada e HKUST-1 não ativada. Após o processo de ativação da MOF algumas bandas ficaram melhor resolvidas como as bandas em  $726$  e  $752\text{ cm}^{-1}$ . Foi observada uma



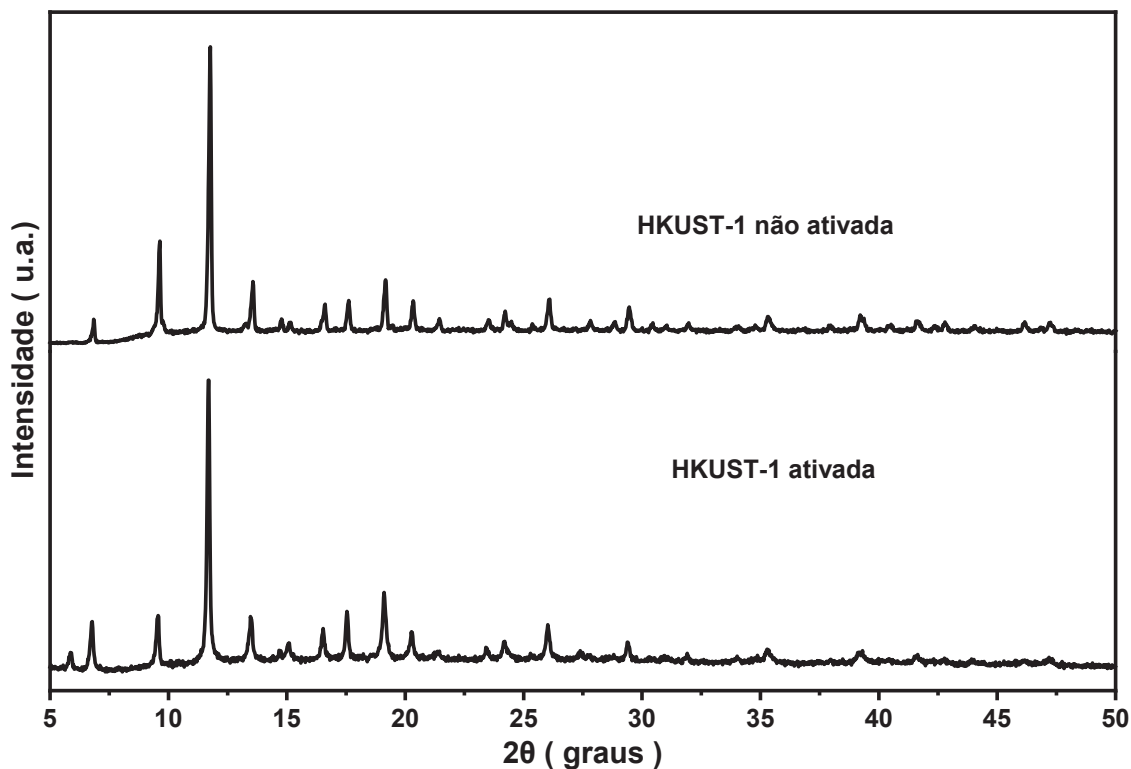
diminuição na largura das bandas na região entre 400 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  como a banda em 1550  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação CC. A banda em 1246  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à deformação angular  $\delta$  C-O, deslocou-se para 1220  $\text{cm}^{-1}$  além disso, na região entre 2500 e 3800  $\text{cm}^{-1}$  foi identificada uma grande diminuição da intensidade da banda em 3180  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu$  (O-H) das moléculas de água da estrutura da HKUST-1, o que indica saída de água da estrutura. A análise dessas amostras por difração de raios X por policristais (Figura 20) demonstrou que não ocorreu degradação da HKUST-1 após ser ativada, ou seja, a fase referente a HKUST-1 foi mantida após a saída da água que estava na estrutura.

Figura 19 - Espectro Infravermelho comparando a HKUST-1 ativada e não ativada na região entre 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  (A) e na região de 2400-3800  $\text{cm}^{-1}$ . (B)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

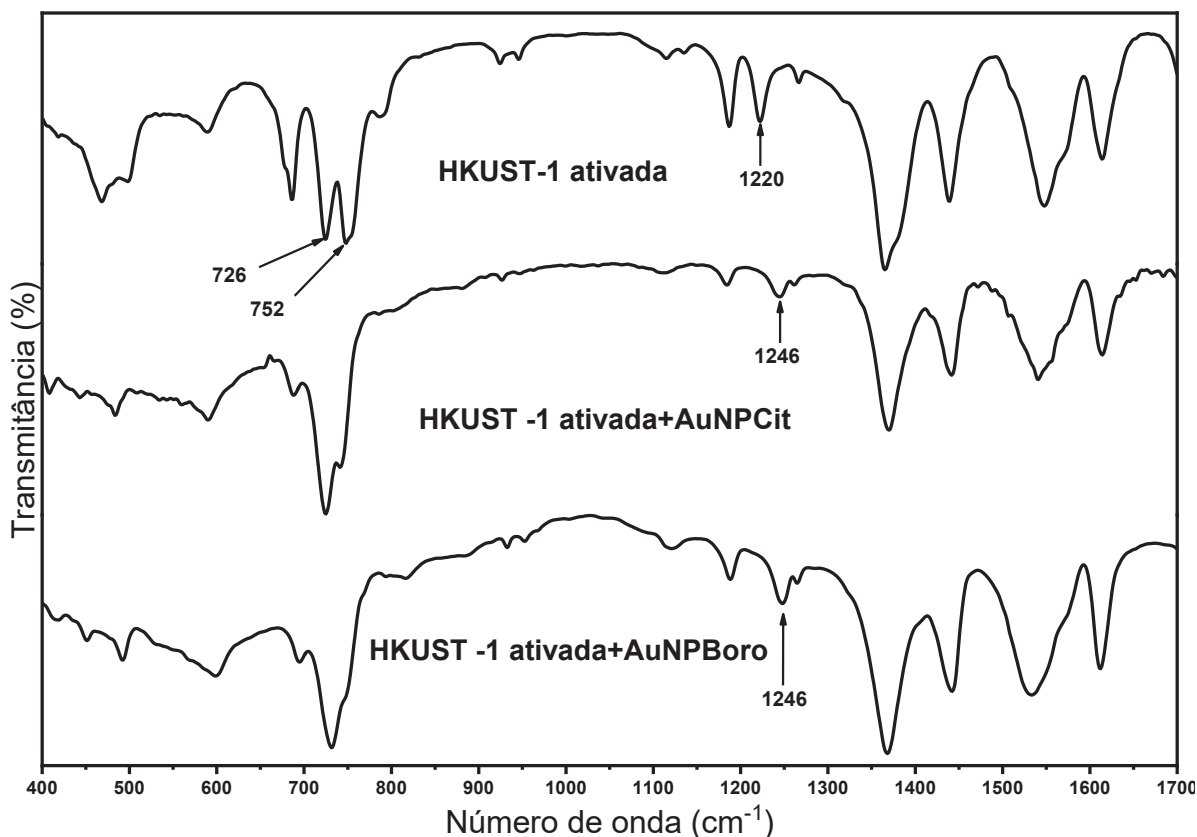
Figura 20 - Difratoograma de raios X de pó comparando as amostras HKUST-1 ativada e não ativada



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

Após a ativação, a MOF HKUST-1 foi modificada com os dois tipos de AuNPs, como descrito no item 3.4.2. O espectro no infravermelho dessas amostras HKUST-1 pura e HKUST-1 modificada com nanopartículas de ouro está demonstrado na Figura 21. O perfil espectral da MOF manteve-se o mesmo após a modificação pós-síntese com a AuNP Boro e com a AuNP Cit. Após a adição das NPs algumas bandas ficaram mais largas como a banda em  $1550\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação CC. O perfil espectral da HKUST-1 modificada ficou semelhante ao perfil da MOF antes da ativação, como as duas bandas em  $726$  e  $752\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a deformação angular fora do plano da ligação C-H, que diminuíram a sua resolução ou a banda em  $1220\text{ cm}^{-1}$  que retornou para a posição  $1246\text{ cm}^{-1}$ . Essas mudanças ocorreram devido a entrada de moléculas de água na estrutura da MOF durante o processo de ativação. Como as principais bandas da HKUST-1 ativas no IV foram identificadas após a modificação, isso indica que não houve degradação da MOF após a adição das nanopartículas de ouro.

Figura 21 - Espectro vibracional no Infravermelho comparando a HKUST-1 ativada e a HKUST-1 modificada com as NPs após ser ativada

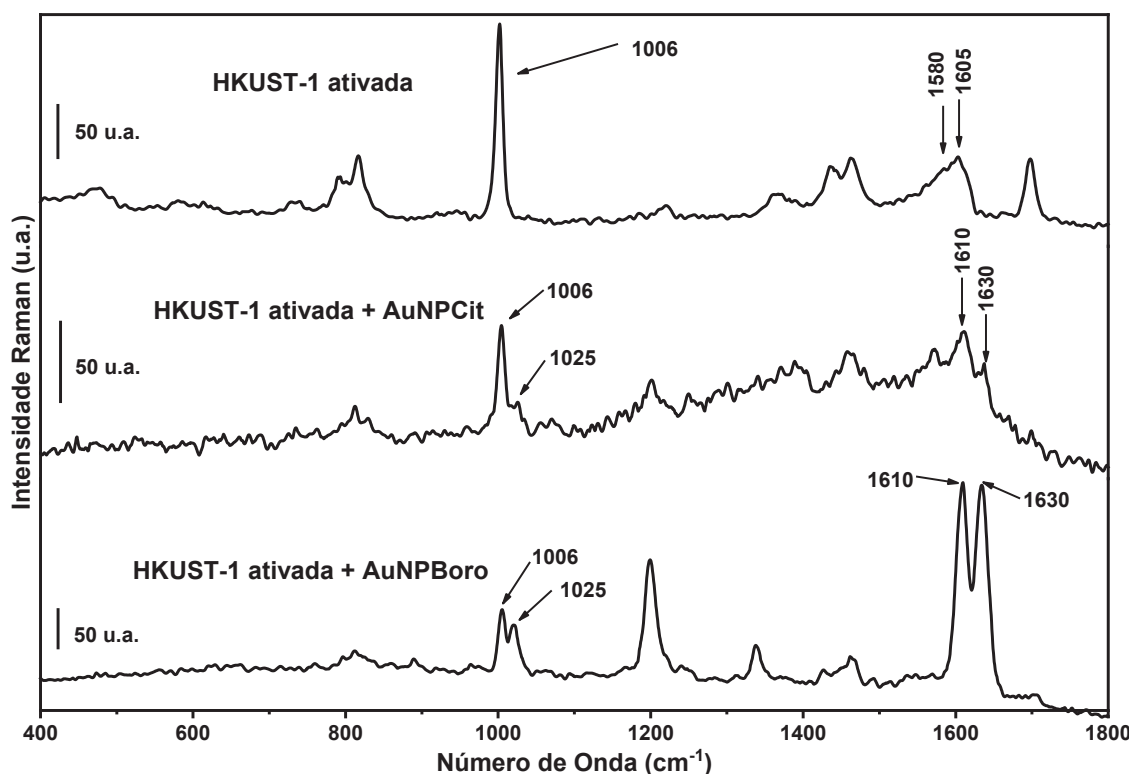


Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

As amostras foram analisadas também por espectroscopia Raman (Figura 22). Nos espectros Raman foi observado que as amostras modificadas apresentaram semelhanças no perfil espectral, porém, são diferentes da HKUST-1 pura. O espectro da MOF HKUST-1 ativada+AuNPBoro apresenta maior relação sinal/ruído do que o espectro da HKUST-1 ativada+AuNPCit. Essa diferença pode ser atribuída ao tamanho médio da AuNPBoro ( $66 \pm 5$  nm) que é maior do que o das AuNPCit ( $54 \pm 4$  nm) o que torna a NP com borohidreto melhor espalhadora (VINCENZO et al., 2017). Algumas das principais bandas da HKUST-1 sofreram deslocamento após modificação com NPs, como a banda em  $1006 \text{ cm}^{-1}$ , referente à respiração do anel, que se desdobrou em duas bandas, com um segundo componente em  $1026 \text{ cm}^{-1}$  e as bandas em  $1580$  e  $1605 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento CC do anel benzênico e que se deslocaram para  $1610$  e  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Além desses deslocamentos, observou-se o aumento de intensidade das bandas  $1200$  e  $1320 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas respectivamente à deformação angular CH e estiramento CC. No espectro da HKUST-1 modificada *in situ* com

as AuNPs (Figura 14) foram observados esses mesmos deslocamentos. Isso indica que ocorreu uma intensificação SERS promovida pela presença de nanopartículas de ouro na estrutura também para os materiais obtidos pela modificação da HKUST-1 por AuNPs na forma de uma modificação pós-sintética.

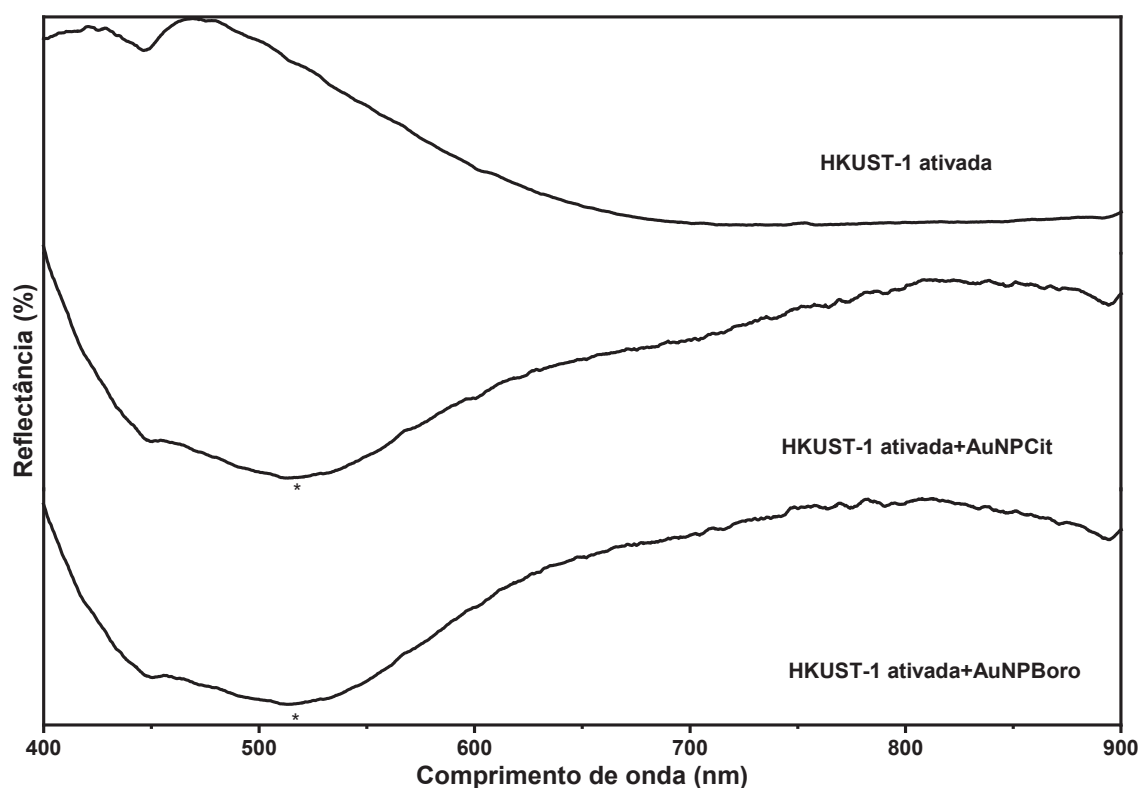
Figura 22 - Espectro Raman da HKUST-1 ativada e da HKUST-1 modificada com AuNP após ser ativada



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

Para comprovar a presença das NPs de ouro as amostras também foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS, com os resultados apresentados na Figura 23. As amostras contendo NPs foram normalizadas de acordo com o procedimento descrito no Apêndice B. Nos espectros normalizados da HKUST-1 ativada +AuNPBoro e da HKUST-1 ativada +AuNPCit foi identificado um mínimo de reflectância em 540 nm, região que coincide com as transições de LSPR das AuNPs, indicando sua presença na estrutura dos materiais modificados.

Figura 23 - Espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS comparando aHKUST-1 com as amostras modificadas pós-síntese: HKUST-1+AuCit e HKUST-1 +AuBoro

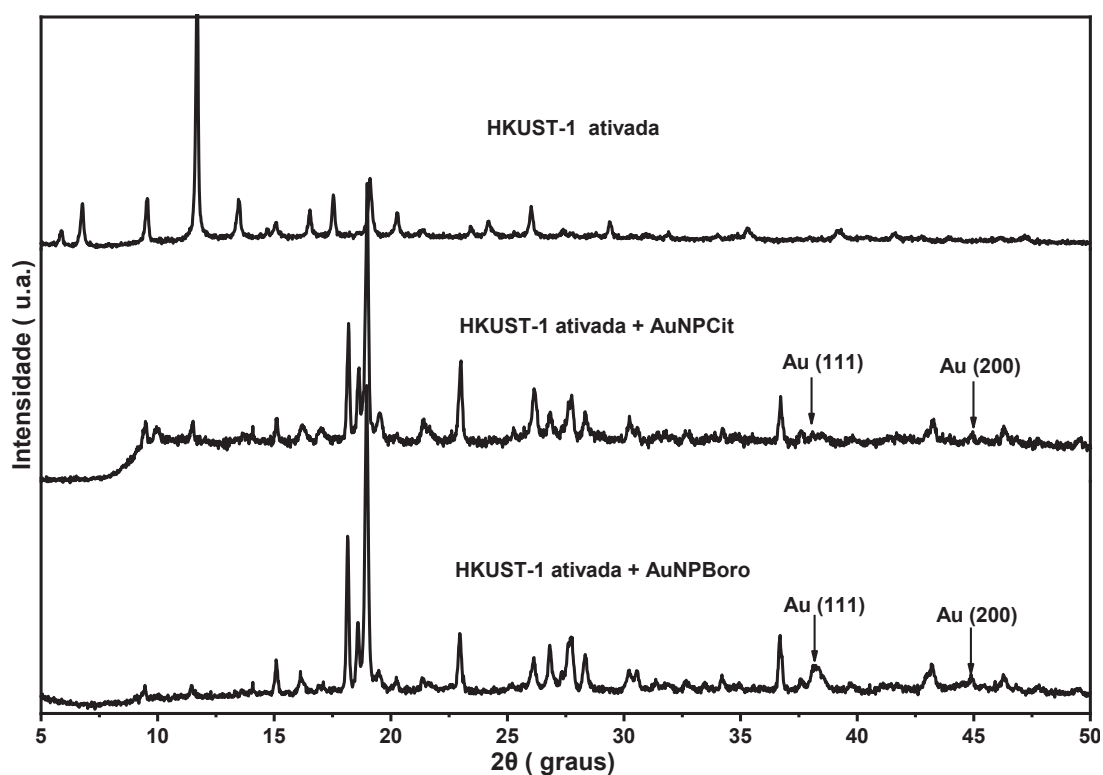


Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

A Figura 24 apresenta os difratogramas de policristais da HKUST-1 pura e modificada por AuNPs. Os compostos HKUST-1 ativada+AuNPBoro e HKUST-1 ativada +AuNPCit possuem semelhanças no perfil de difração, já que a maioria dos picos aparecem na mesma região e com a mesma intensidade relativa. Por outro lado, o perfil do difratograma da HKUST-1 pura é diferente dos perfis de difração da HKUST-1 modificada. Os principais picos da HKUST-1 não foram identificados no difratograma da MOF modificada, como os cinco picos da HKUST-1 nas regiões de baixo ângulo em  $5.88^\circ$ ,  $7.90^\circ$ ,  $11.16^\circ$ ,  $13.70^\circ$  e  $15.70^\circ$ . Na HKUST-1 pura o pico mais intenso aparece em  $11.16^\circ$  já na HKUST-1 com as AuNPs o pico mais intenso aparece em  $19.01^\circ$ . Essa diferença entre os perfis de difração da MOF antes e depois da modificação está associada à maneira como as nanopartículas foram adicionadas. Na modificação *in situ*, apresentada na seção 4.2.1, as AuNPs foram adicionadas durante a síntese da MOF (*bottle around ship*) e não foram observadas mudanças de grande magnitude nos difratogramas, e por consequência, na rede cristalina. Na modificação pós-síntese, porém, os difratogramas

mudaram consideravelmente. Como nos espectros vibracionais obtidos não houve mudanças no perfil espectral, há uma forte indicação de que a MOF não se degradou após o processo de modificação pós-síntese. Uma possível explicação para esses resultados seria a formação de um outro composto após a entrada das nanopartículas utilizando essa metodologia.

Figura 24 - Difratoograma de raios X de pó comparando as amostras HKUST-1 pura e as amostras de HKUST-1 modificadas após a síntese ( HKUST-1+AuNPCit e HKUST-1 +AuNPBoro)

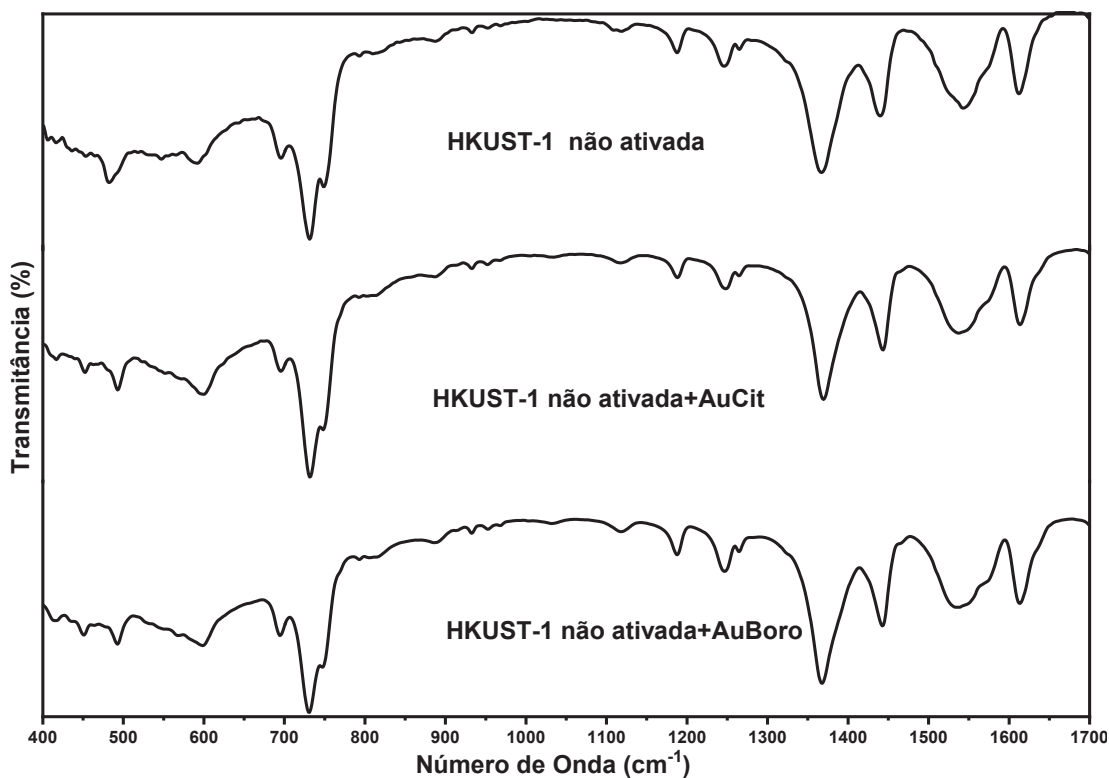


Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

Foi realizada modificação pós-síntese da MOF HKUST-1 não ativada para avaliar se o processo de ativação prévia da MOF influenciaria na modificação pós-síntese com AuNPs. A Figura 25 apresenta o espectro vibracional no infravermelho obtido para a HKUST-1 pura e a HKUST-1 após a modificação com AuNPs. Nota-se nos espectros que o perfil espectral se manteve o mesmo e não foi observado nenhum deslocamento das bandas; porém, algumas ficaram mais largas, como a banda em  $1550\text{ cm}^{-1}$ , um resultado análogo ao que foi observado

para a modificação pós-síntese da MOF ativada, cujos resultados foram apresentados na Figura 21.

Figura 25 - Espectro vibracional no Infravermelho comparando a HKUST-1 não ativada e a HKUST-1 modificada com as NPs após ser ativada

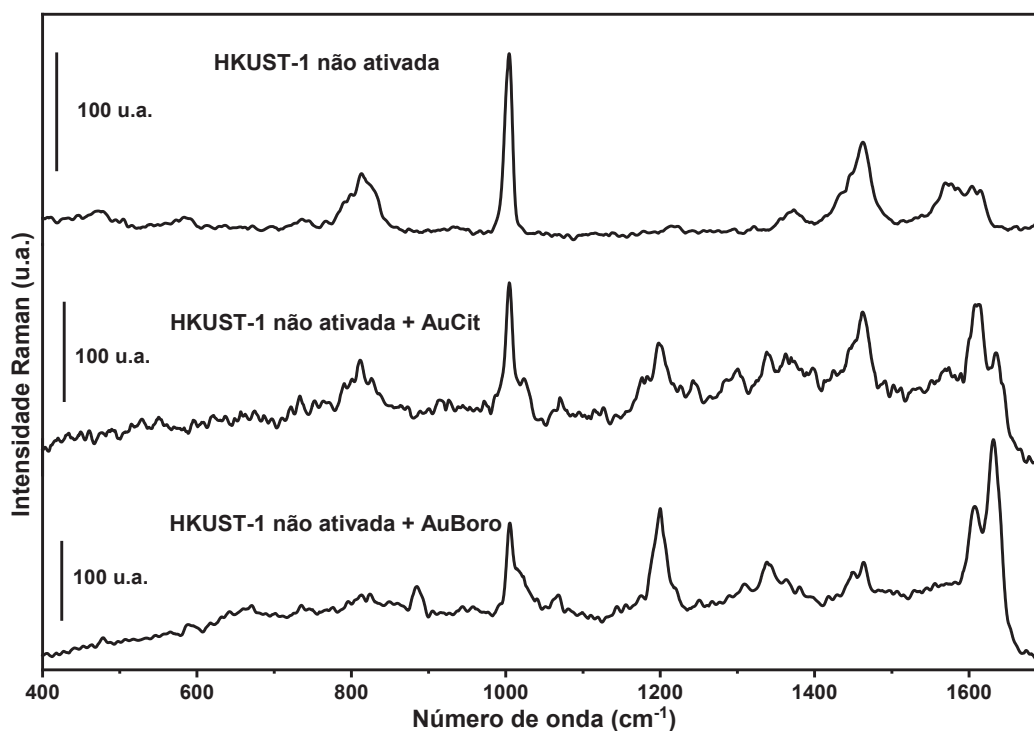


Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional Raman como está demonstrado na Figura 26. A MOF não ativada HKUST-1 contendo AuNP Boro apresentou melhor relação sinal/ruído do que a MOF não ativada HKUST-1 contendo AuNP Cit. Assim como ocorreu com as amostras de HKUST-1 ativadas (Figura 22), foi observado o deslocamento de algumas bandas nos espectros da HKUST-1 modificada, como a banda em 1006 cm<sup>-1</sup> referente a respiração do anel, que também sofre um desdobramento para uma banda pouco resolvida em 1026 cm<sup>-1</sup>. De acordo com os espectros Raman obtidos pode-se observar que as nanopartículas de ouro promoveram a intensificação SERS dos mesmos modos vibracionais das MOFs com modificação *in situ* e pós-síntese. Como está bem exemplificado Figura 27 as nanopartículas AuNP Boro promoveram intensificação dos mesmos modos

vibracionais independente da HKUST-1 ter ou não sido ativada previamente. Pode-se observar na Figura 27 que dependendo do modo de modificação pode haver uma intensificação maior ou menor de algumas bandas. Como as duas bandas em 1580 e 1605  $\text{cm}^{-1}$  que foram deslocadas para 1605 e 1630  $\text{cm}^{-1}$  nas três modificações apresentadas, porém, foi observada variação na intensidade relativa dessas duas bandas. Na HKUST-1 modificada *in situ* a banda em 1605  $\text{cm}^{-1}$  apresentou maior intensidade em relação a banda em 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Na HKUST-1 não ativada e modificada com AuNP Boro a banda mais intensa foi a 1630  $\text{cm}^{-1}$  já na HKUST-1 ativada e modificada com AuNP Boro foi observada uma equivalência entre as intensidades das bandas 1605 e 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Em geral essas bandas que variam de intensidade são típicas de anéis aromáticos que podem interagir fortemente com a superfície das AuNPs. Dependendo do modo de preparo do material híbrido pode haver na força de interação entre as Nanopartículas e a MOF.

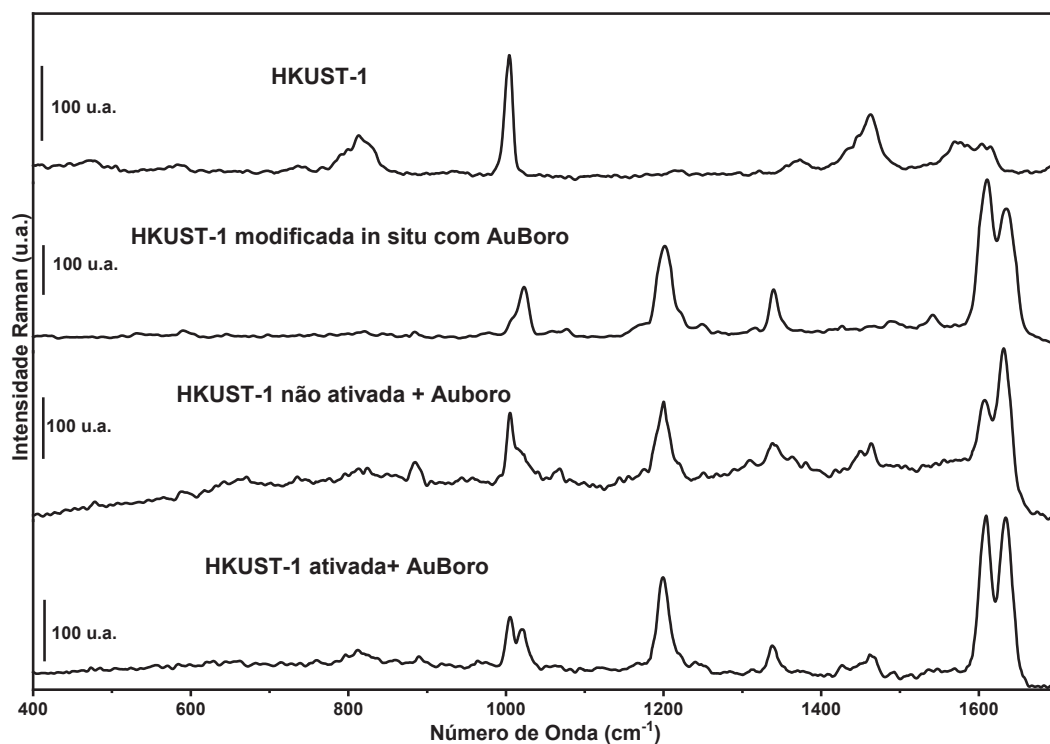
Figura 26 - Espectros Raman da HKUST-1 e da HKUST-1 modificada com as AuNP-Cit e AuNP-Boro



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).



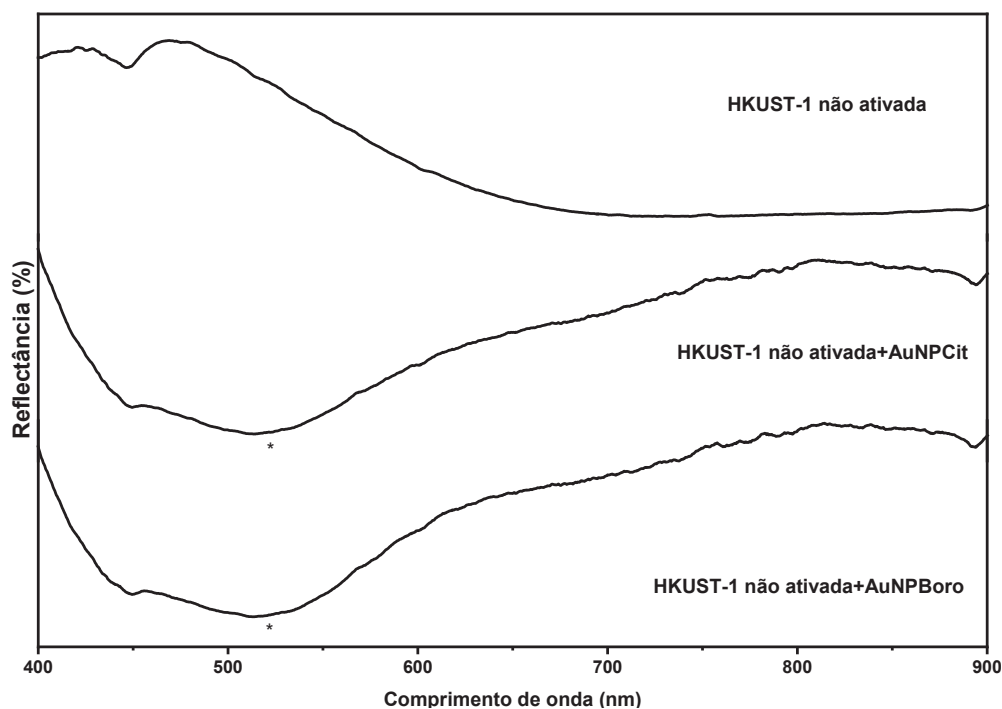
Figura 27 - Espectros Raman da HKUST-1 e da MOF HKUST-1 modificada com as AuNP-Boro in situ e pós-síntese



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

Foi realizada medida de espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis para buscar indícios da presença de AuNP na estrutura da MOF não ativada. A Figura 28 apresenta os espectros de reflectância difusa para essas amostras. Foi observado nos espectros para a HKUST-1 modificada com AuNPs um mínimo de reflectância na região de 535 nm. Isso indica a presença de AuNPs na estrutura, pois 535 nm é a região que a nanopartícula apresenta uma banda de extinção.

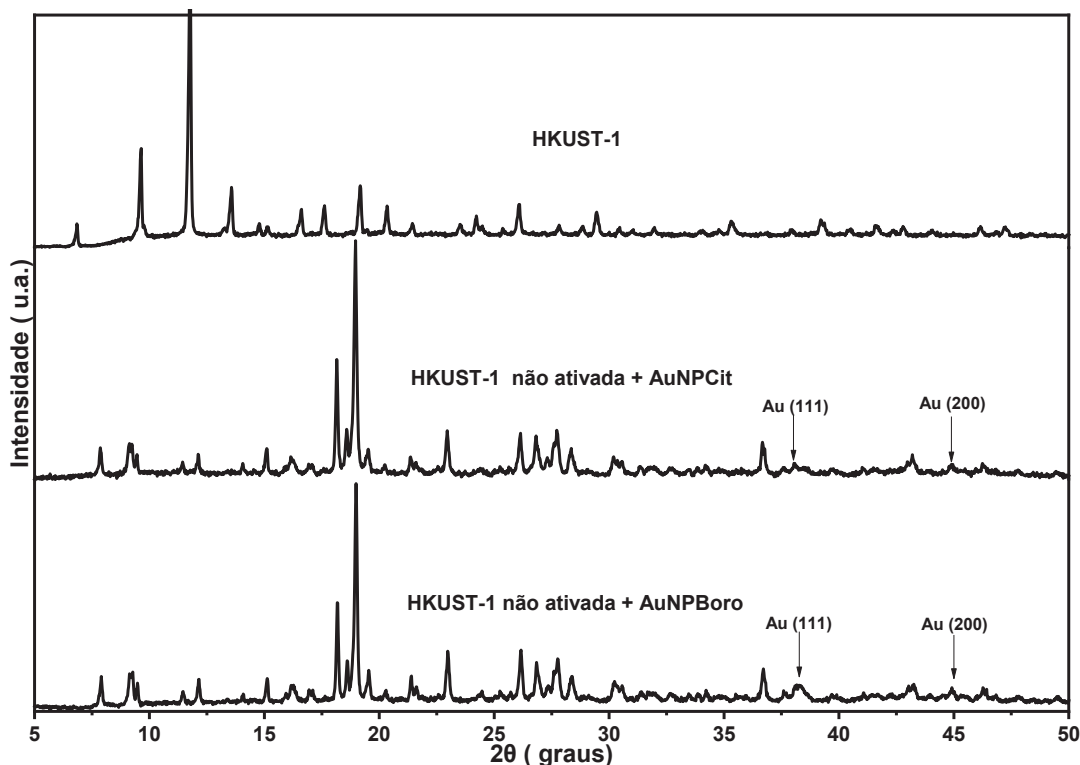
Figura 28 - Espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS da HKUST-1 e das amostras modificadas pós-síntese: HKUST-1+AuNPCit e HKUST-1 +AuNPBoro



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

Por fim, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X de policristais, Figura 29. No difratograma da HKUST-1 modificada com os dois tipos de nanopartículas (AuNP Boro e AuNP Cit) foi possível identificar os picos referentes ao padrão de difração da fase referente ao ouro, sendo o pico em  $38.40^\circ$  do plano (111) e o pico em  $44.35^\circ$  do plano (200). Após o processo de modificação pós-sintética o padrão de difração da MOF mudou consideravelmente. Os principais picos referentes a HKUST-1 não foram identificados no difratograma da HKUST-1 modificada como os cinco picos da MOF nas regiões de baixo ângulo. Além disso o pico mais intenso da HKUST-1 pura aparece em  $11.16^\circ$  já na HKUST-1 com as AuNPs o pico mais intenso aparece em  $19.01^\circ$ . No caso da MOF ativada em comparação com os materiais contendo AuNPs (resultados de DRX apresentados na Figura 24), foram observadas essas mesmas mudanças após a adição das NPs de ouro. Sendo assim, conclui-se que a ativação prévia não influencia na eficiência do processo de adição das nanopartículas de ouro, porém a estratégia de modificação pós-síntese promoveu mudanças na estrutura cristalina da MOF, identificadas através da técnica de DRX.

Figura 29 - Difratoograma de raios X de pó comparando as amostras HKUST-1 pura e as amostras de HKUST-1 modificadas após a síntese (HKUST-1 não ativada + AuNPCit e HKUST-1 não ativada + AuNPBoro)

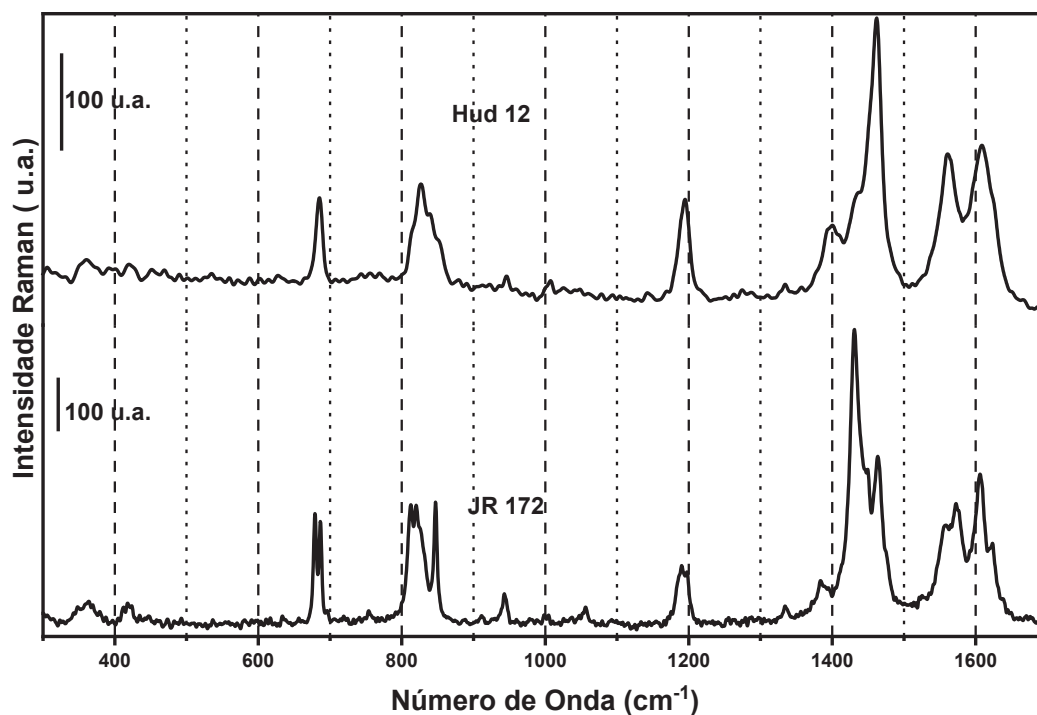


Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

#### 4.3 POLIMERO DE COORDENAÇÃO JR-172

O composto Hud12 foi sintetizado com o objetivo de reproduzir a síntese do polímero de coordenação JR-172. A Figura 30 apresenta os espectros Raman comparativos dos compostos Hud12 e JR-172. Algumas bandas estão melhor resolvidas no espectro da JR-172 como as bandas em 1619 e 1560  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro da amostra Hud12 a banda em 1460  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento simétrico do grupo carboxilato, tem um ombro, enquanto no espectro da JR-172, observam-se duas bandas resolvidas em 1428 e 1460  $\text{cm}^{-1}$  com diferenças de intensidade relativa. O mesmo ocorre com a banda em 825  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a deformação angular fora do plano da ligação C-H, que no JR-172 aparece resolvido em três bandas (846, 820 e 815  $\text{cm}^{-1}$ ).

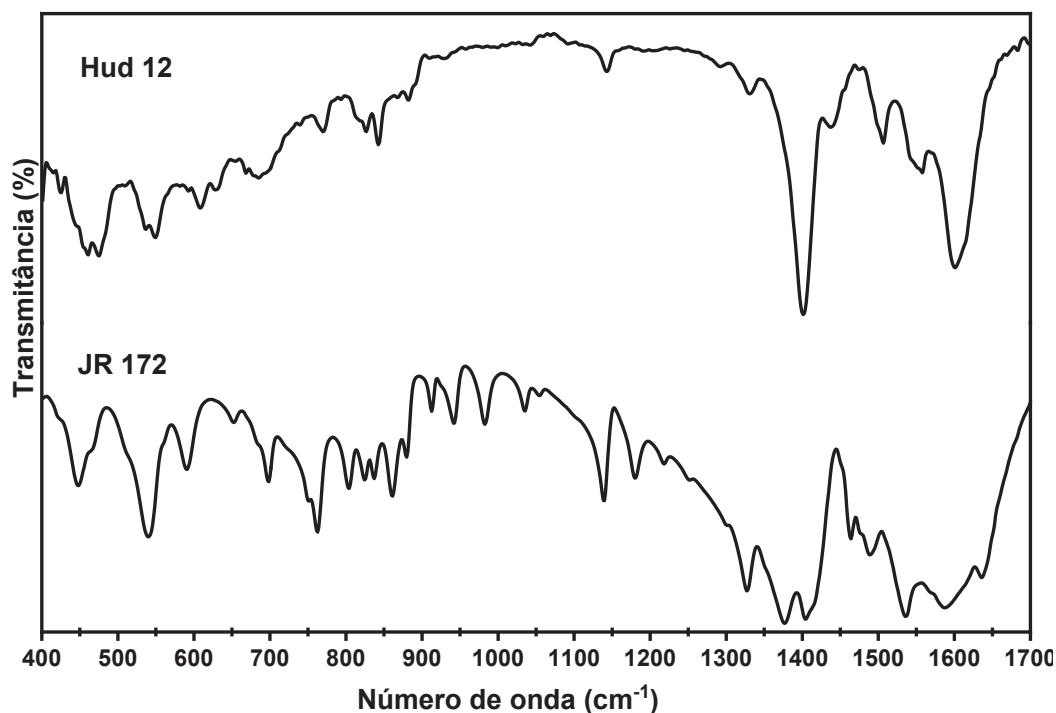
Figura 30 - Espectros Raman comparativos para as amostras Hud12 e JR-172



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

Os espectros no infravermelho para Hud12 e JR-172 estão na Figura 31. Os compostos apresentam diferenças no seu perfil espectral. O JR-172 apresenta mais bandas do que o Hud12, além disso algumas bandas importantes estão deslocadas, como a banda referente ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato que aparece em  $1588\text{ cm}^{-1}$  no JR-172 e em  $1600\text{ cm}^{-1}$  no Hud12.

Figura 31 - Espectros vibracionais no infravermelho comparativos para as amostras Hud12 e JR-172



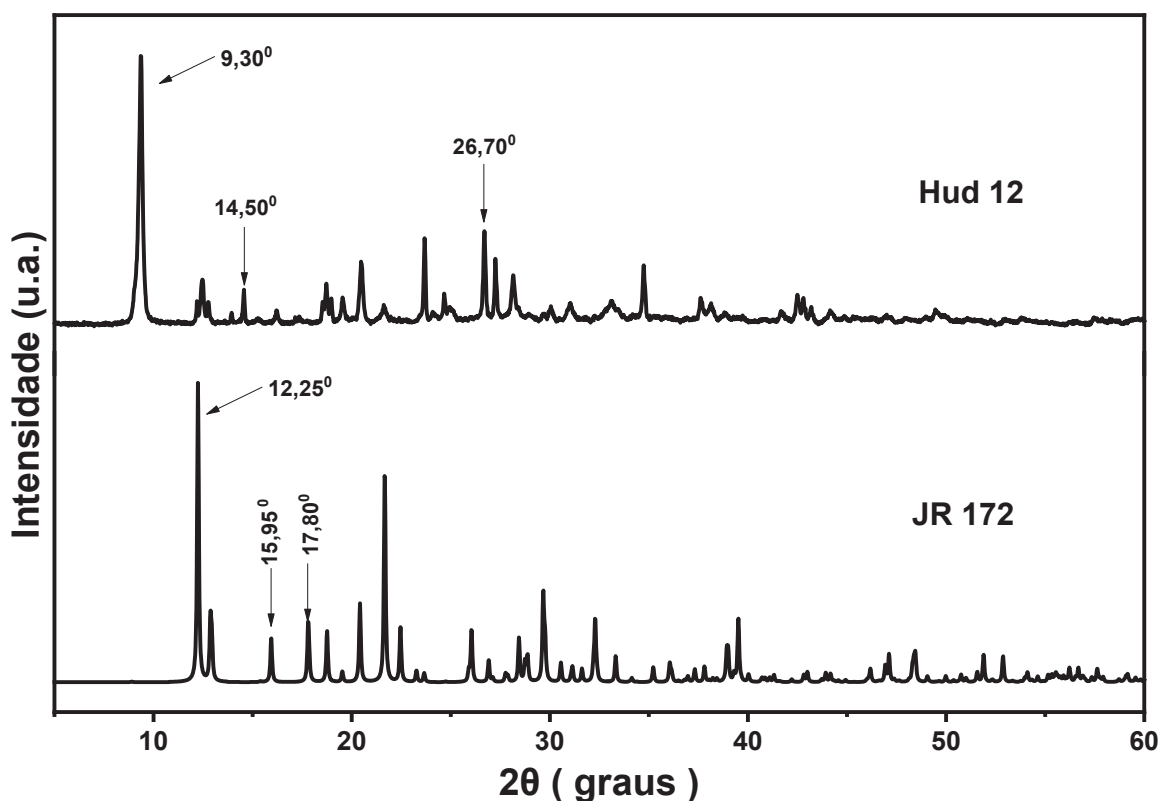
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

A Figura 32 apresenta os difratogramas de policristais comparativos dos compostos Hud12 e do polímero de coordenação JR-172. Os dois difratogramas apresentam algumas diferenças consideráveis, o primeiro pico no difratograma do JR-172 aparece em  $12,25^\circ$ ; já no composto Hud12 aparece em  $9,30^\circ$ . Um pico intenso em  $15,95^\circ$  e outro em  $17,80^\circ$  estão presentes no difratograma do JR 172 e não aparecem no Hud12. Um pico bem definido em  $14,50^\circ$  e outro em  $26,70^\circ$  estão presentes no Hud12 e ausentes no JR-172, entre outras diferenças. O composto Hud12, portanto, apresenta um padrão de difração diferente do JR-172. Além disso, os compostos também apresentam uma diferença de intensidade entre os picos muito acentuada.

Comparando as caracterizações dos compostos Hud12 e JR-172 pode-se assim observar que o composto Hud12, não apresenta a mesma fase cristalina do polímero JR-172. Segundo as análises realizadas anteriormente trata-se de um novo composto que possui a mesma fase cristalina dos compostos Hud11 e Hud13. Os dados de difração de raios X por policristais da Hud12 estão sendo tratados com o objetivo de, através dos métodos de Rietveld

(WAHIDUZZAMAN et al., 2018), obter os parâmetros de rede para tentativa da elucidação estrutural.

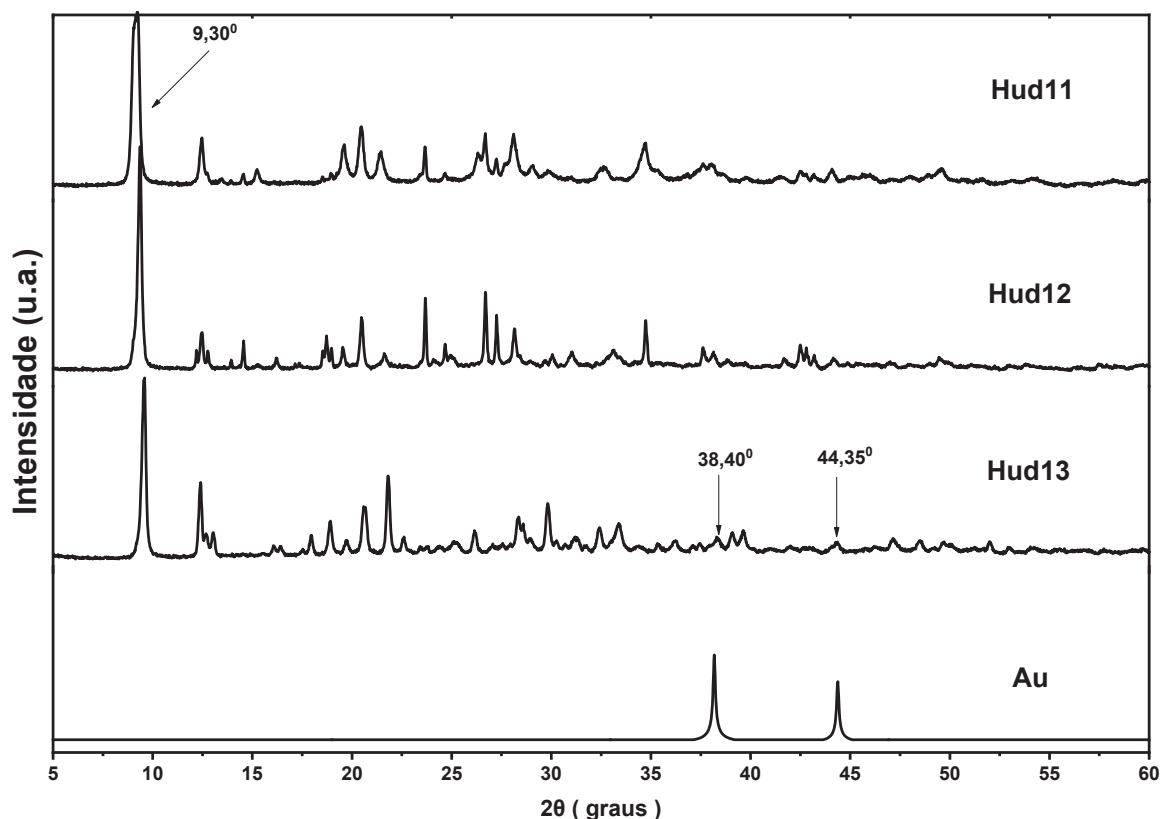
Figura 32 - Difratomogramas de raios X de pó comparativos para as amostras Hud12 e JR-172



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

As nanopartículas AuNP Cit foram utilizadas para modificar in-situ o polímero de coordenação JR 172, de acordo com o procedimento reportado na seção 3.6, resultando na amostra Hud13. A Figura 33 apresenta o padrão de difração do ouro, simulado a partir do trabalho de Zemann (1965), e os difratogramas de raios X de policristais obtidos para as amostras Hud11, Hud12 e Hud13. Os três compostos possuem semelhanças no padrão de difração, como na região de baixo ângulo em que o pico  $9,30^\circ$  aparece nos três difratogramas. O composto Hud13 foi sintetizado na presença de nanopartículas de ouro e no seu difratograma foi possível identificar os picos referentes ao padrão de difração do ouro, um aparece em  $38,40^\circ$  referente ao plano 111 e outro em  $44,35^\circ$  referente ao plano 200, que são os picos para o metal, conforme o difratograma simulado do Au metálico. Esse é um indicativo de que as nanopartículas de ouro impregnaram o composto durante a sua síntese.

Figura 33 - Difratomogramas das amostras Hud11, Hud12 e Hud13 modificadas com ouro e simulado do ouro

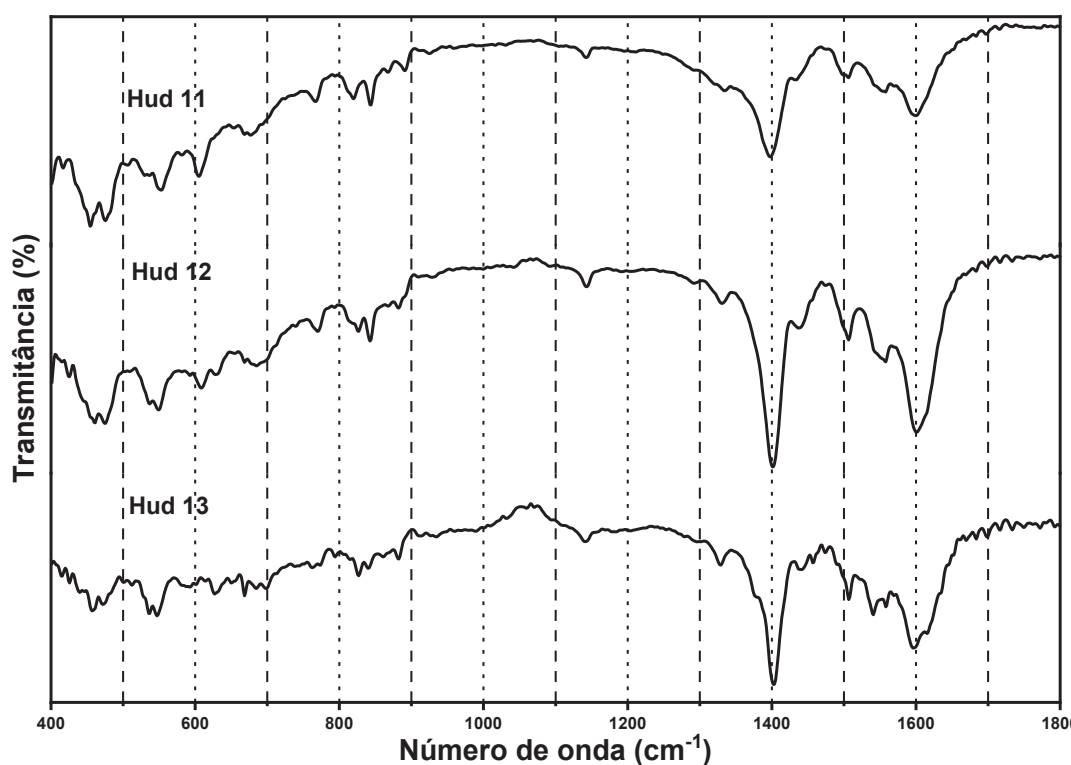


Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

O polímero de coordenação JR-172 apresenta uma rede de coordenação aniônica com carga estabilizada pelo cátion 1,3-propanodiamônio e foi escolhido para ser modificado com AuNPs por ser um composto inédito. A Figura 34 apresenta o espectro no infravermelho das amostras Hud11, Hud12 e Hud13. Os compostos Hud11 e Hud12 foram obtidos sem a presença de NPs e apresentam o mesmo perfil espectral, porém algumas bandas no Hud12 estão mais intensas como a banda em  $1400\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento assimétrica do grupo carboxilato. O composto Hud13 apresenta perfil espectral semelhante aos compostos Hud11 e Hud12, porém apresenta bandas com melhor resolução como as duas bandas em  $1540\text{ cm}^{-1}$  e  $1560\text{ cm}^{-1}$  que aparecem bem resolvidas apenas no espectro do Hud13. A banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento antissimétrico do grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) (FERREIRA, 2019), a banda mais intensa nos três espectros que aparece em  $1400\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento assimétrica do grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) sendo a diferença entre os estiramentos simétrico e antissimétrico  $\Delta\nu$  igual a  $200\text{ cm}^{-1}$ . As duas bandas em  $1540\text{ cm}^{-1}$  e  $1560\text{ cm}^{-1}$  são referentes

ao conjunto de modos vibracionais envolvendo o estiramento C-C e a deformação angular C-H (SILVA et al., 2019). Como o perfil espectral no infravermelho do composto Hud13 é semelhante ao do composto Hud12 há indicação de que a adição de AuNPs durante a síntese não promoveu a degradação do polímero de coordenação.

Figura 34 - Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para os compostos Hud11, Hud12 e Hud13



Fonte:

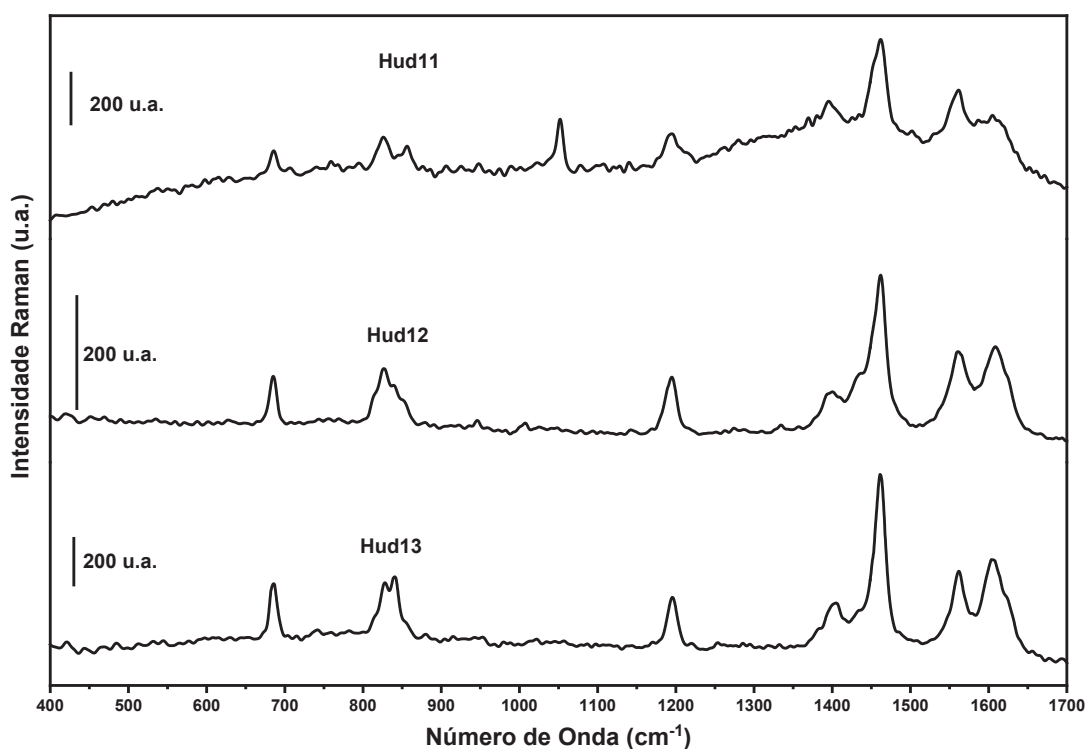
Elaborado pelo próprio autor (2021).

Os espectros Raman obtidos para os compostos Hud11, Hud12 e Hud13 são apresentados na Figura 35. As três amostras apresentam perfil espectral muito parecido, principalmente entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$ . As principais bandas identificadas aparecem nas mesmas regiões como as bandas em  $1610\text{ cm}^{-1}$  e  $1560\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento antissimétrico do grupo  $\text{COO}^-$  nos três espectros, assim como a banda referente ao estiramento simétrico do grupo  $\text{COO}^-$  que aparecem em  $1402\text{ cm}^{-1}$ . A banda mais intensa nos três espectros em  $1460\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de vibração envolvendo o estiramento C-C e a deformação angular C-H (SILVA et al., 2019). É interessante notar que o espectro da amostra Hud13



apresenta maior intensidade em relação às demais amostras; além disso, as duas bandas em 828-843  $\text{cm}^{-1}$  (atribuídas à deformação angular fora plano C-H) apresenta melhor resolução.

Figura 35 - Espectros Raman das amostras Hud11, Hud12 e Hud13



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

A Tabela 3 reúne os principais modos vibracionais presentes nos espectros Raman e infravermelho (IV) identificados para as amostras Hud11, Hud12 e Hud13. Comparando os espectros da amostra Hud12 e da amostra modificada com ouro Hud13 não foram identificados deslocamentos consideráveis entre as bandas, porém a amostra Hud13 apresentou espectros com melhor resolução e maior intensidade do sinal. A possível forma de interação das nanopartículas sintetizadas com citrato de sódio e o composto seria através dos grupos carboxilatos do íon citrato que podem interagir com os grupos carboxilatos do ligante 1,2,4,5-bezenotetracarboxilato ou com o centro metálico do Hud13.

Tabela 3 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os compostos HUD11, HUD12 e HUD13.

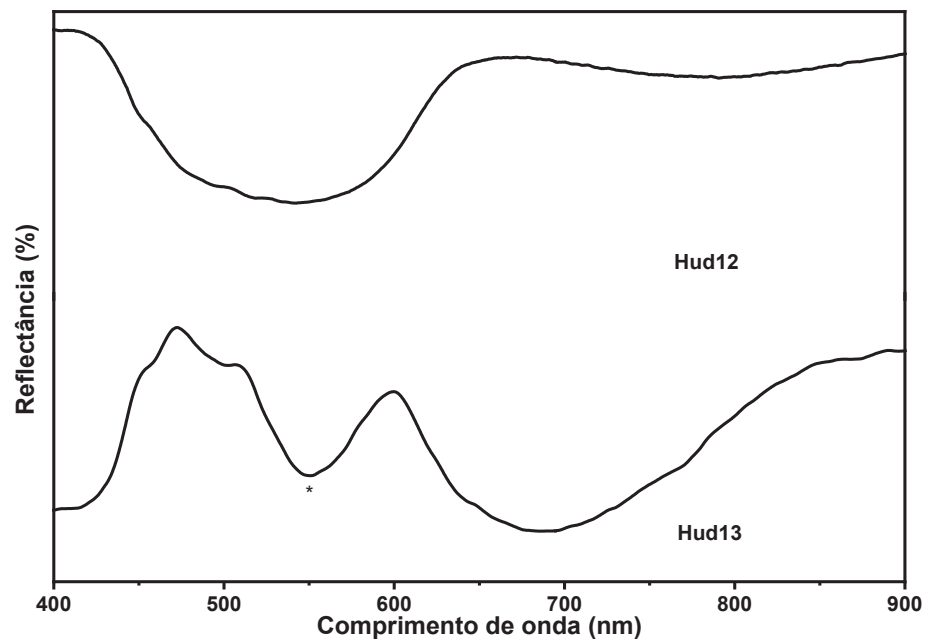
	<b>Bandas no espectro Raman</b> ( $\text{cm}^{-1}$ )	<b>Bandas no espectro IV</b> ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$	1560, 1610	1600
$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$	1402	1400
$\nu_{\text{CC}} + \delta_{\text{CH}}$	1460	1560-1540
$\delta_{\text{anel}} + \delta_{\text{CH}}$	-	1140
$\delta_{\text{CH1}}$	1194	-
$\nu_{\text{Co-O}}$	370	-----
$\gamma_{\text{C-H}}$	828-843	-----

Fonte: Adaptado de (CAHYADI *et al.*, 2018; FERREIRA, 2019).

O composto Hud13 foi sintetizado na presença de nanopartículas de ouro. A espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis foi também utilizada para analisar se há presença das AuNPs na estrutura. A Figura 36 apresenta os espectros de refletância difusa para as amostras Hud12 e Hud13. O espectro da amostra Hud13 foi normalizado (segundo o procedimento descrito no Apêndice B) e nele pode-se observar uma região em que a refletância apresenta uma banda em 545 nm, que pode ser atribuída à absorção LSPR das nanopartículas ouro, sendo um indício importante da presença de AuNPs na estrutura do composto.

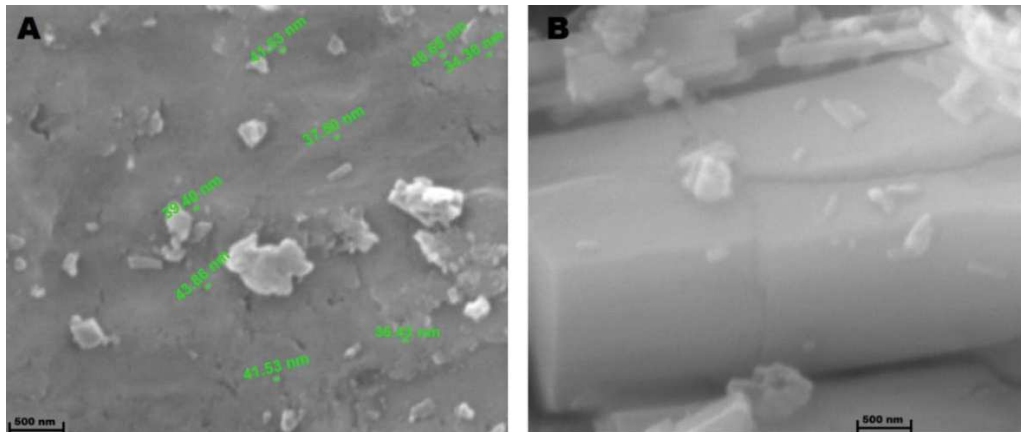
As amostras Hud12 e Hud13 também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Nessa análise foi possível identificar estruturas com escalas nanométricas na superfície do composto Hud13 (Fig.37 A), essas estruturas podem ser um indício da presença de ouro na superfície do material pois o mesmo não foi observado na imagem obtida para o composto Hud12 (Fig.37 B).

Figura 36 - Espectros de refletância difusa de radiação UV-Vis obtido para as amostras Hud12 e Hud13



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

Figura 37 - Microscopias eletrônica de varredura para as amostras Hud 13 (A) e Hud12 (B)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).

## 5 CONCLUSÃO

Essa dissertação teve como objetivo realizar a modificação de polímeros de coordenação, especialmente a HKUST e o JR-172, com AuNPs e avaliar as mudanças estruturais decorrentes dessa modificação. Foram utilizadas nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato (AuNP Cit) e com borohidreto (AuNP Boro).

A HKUST-1 foi modificada com nanopartículas (AuNP Boro e AuNP Cit) seguindo duas metodologias distintas: Modificação *in situ* e modificação pós-síntese. Na modificação *in situ* as nanopartículas foram adicionadas durante a síntese da HKUST-1. O padrão de difração da HKUST-1 pura e modificada *in situ* são semelhantes, o que indica que não houve modificação na estrutura cristalina da HKUST sintetizada na presença de AuNPs. As caracterizações por MEV e por espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS realizadas na HKUST-1 pura e modificada indicaram a presença de nanopartículas de ouro na estrutura das MOFs modificadas. No espectro no IV o perfil espectral manteve-se o mesmo, mas observou-se o deslocamento de duas bandas atribuídas à respiração do anel e ao estiramento antissimétrico do grupo carboxilato. Já no espectro Raman observou-se um padrão espectral diferente para a HKUST-1 pura e para a HKUST-1 modificada por AuNPs, com um aumento de intensidade relativa seletivo para algumas bandas. Essa diferença no padrão espectral foi atribuída à intensificação local do sinal promovida pelas nanopartículas de ouro por meio do efeito SERS. O aumento de intensidade relativa de apenas algumas bandas, indica que houve uma interação forte entre as AuNPs e a estrutura da HKUST-1, com interação preferencial do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre o grupo benzeno da estrutura do ligante e a superfície das AuNPs.

Na modificação pós-sintética, a HKUST-1 foi sintetizada antes de ser modificada com as AuNPs. Na análise por espectroscopia no IV as amostras HKUST-1 pura e modificada pós-síntese apresentaram o mesmo perfil espectral, indicando que não houve a degradação da rede após a adição das nanopartículas. Na análise por espectroscopia Raman, o perfil espectral das amostras modificadas pós-síntese foi semelhante ao perfil das amostras modificadas *in situ*, o que indica que as NPs promoveram intensificação dos mesmos modos vibracionais da MOF nesse processo, quando comparado com a modificação *in-situ*, mesmo com o processo de modificação sendo diferente. A caracterização por espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS forneceu indícios da presença de nanopartículas de ouro nas estruturas modificadas.

Na análise por DRX de pó foi possível identificar picos que podem ser atribuídos às AuNPs, porém as amostras impregnadas com ouro utilizando modificação pós-síntese apresentaram perfil de difração muito distinto da HKUST-1 pura. Essa diferença entre os picos pode ser atribuída à obtenção de um outro composto no lugar da MOF sendo isso promovido pelo método de adição das NPs à estrutura.

A modificação pós-síntese foi realizada na MOF HKUST-1 ativada e na MOF não ativada. As caracterizações demonstraram que a ativação da HKUST-1 não influencia na eficiência do processo de adição de NPs na estrutura da MOF. A HKUST-1 foi impregnada com as nanopartículas AuNP Boro e AuNP Cit utilizando modificação *in situ* e modificação pós-síntese.

As sínteses dos compostos Hud11, Hud12 e Hud13 foram realizadas com base na mesma metodologia sintética. Na análise por espectroscopia no infravermelho, os três compostos apresentaram semelhanças no perfil espectral, o que indica que a presença de AuNPs não degradou o Hud13. Nos espectros no IV também não foi observado deslocamento das bandas características do ligante com a modificação por AuNP. Nos espectros Raman, as amostras também apresentaram semelhanças no perfil espectral, porém, o Hud13 apresentou espectros com melhor resolução de bandas e maior intensidade do sinal Raman em relação aos demais compostos. Esse aumento de intensidade para Hud13 pode ser explicado pelo efeito de intensificação do sinal Raman pela presença de AuNPs, característico do efeito SERS. No DRX as amostras apresentaram o mesmo perfil de difração, sendo que no Hud13 foi possível identificar os picos referentes ao padrão de difração do ouro. As análises por MEV e espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS indicaram a presença das nanopartículas de ouro na estrutura do Hud13. A possível forma de interação das AuNPs Cit com o Hud13 seria através dos grupos carboxilatos do íon citrato que podem interagir com os grupos carboxilatos do ligante 1,2,4,5-bezenotetracarboxilato ou com o centro metálico do Hud13.

O composto Hud12 foi uma tentativa direta de reprodução do polímero de coordenação JR-172. As caracterizações realizadas demonstraram que os compostos Hud12 e JR-172 são materiais diferentes. Segundo as análises realizadas anteriormente esse novo composto obtido no lugar do JR-172 possui a mesma fase cristalina que os compostos Hud11 e Hud13. A utilização de técnicas como o Método de Rietveld para determinar a estrutura será realizada e irá ajudar na melhor compreensão das características do composto obtido.

## REFERÊNCIAS

- AGUNLOYE, E.; PANARIELLO, L.; GAVRIILIDIS, A.; MAZZEI, L. A model for the formation of gold nanoparticles in the citrate synthesis method. **Chemical Engineering Science**, Londres, v. 191, p. 318–331, 2018.
- ALBRECHT, M. G.; CREIGHTON, J. A. Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 99, n. 15, p. 5215–5217, 1977.
- ANDRÉS, M. A.; FONTAINE, P.; GOLDMANN, M.; SERRE, C.; ROUBEAU, O.; GASCÓN, I. Solvent-exchange process in MOF ultrathin films and its effect on CO<sub>2</sub> and methanol adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 590, p. 72–81, 2021.
- AROCA, Ricardo. **Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006.
- BIRKE, R. L.; LOMBARDI, J. R. Relative contributions of Franck–Condon to Herzberg–Teller terms in charge transfer surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 152, n. 22, p. 224107, 2020.
- CAHYADI, H. S. *et al.* Enhanced Lithium Storage Capacity of a Tetralithium 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate (Li<sub>4</sub>C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) Salt Through Crystal Structure Transformation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 10, p. 17183–17194, 2018.
- CAO, X. *et al.* SERS-active metal–organic frameworks with embedded gold nanoparticles. **Analyst**, [S. l.], v. 142, p. 2640–2647, 2017.
- CHAUHAN, M.; KUMAR S. V. Review on recent experimental SPR/LSPR based fiber optic analyte sensors. **Optical Fiber Technology**, New York, v. 64, p. 102580, 2021.
- CHEETHAM, A. K.; KIESLICH, G.; YEUNG, H. H. M. Thermodynamic and Kinetic Effects in the Crystallization of Metal–Organic Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 51, n. 3, p. 659–667, 2018.
- CHEN, L.; LUQUE, R.; LI, Y. Controllable design of tunable nanostructures inside metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 46, n. 15, p. 4614–4630, 2017.
- CHEN, Y.; ZHANG, R.; JIAO, L.; JIANG, H. Metal–organic framework-derived porous materials for catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, New York, v. 362, p. 1–23, 2018.
- CHOI, J. S.; BAE, J.; LEE, E. J.; JEONG, N. C. A Chemical Role for Trichloromethane: Room-Temperature Removal of Coordinated Solvents from Open Metal Sites in the Copper-Based Metal–Organic Frameworks. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 57, n. 9, p. 5225–5231, 2018.
- CONDE, J. E.; PEÑA, E. M.; RYBÁKOVÁ, S.; PASÁN, J.; RUIZ, C.; HAVEL, J. Adsorption of silver nanoparticles from aqueous solution on copper-based metal organic frameworks (HKUST-1). **Chemosphere**, Oxford, v. 150, p. 659–666, 2016.
- COUDERT, F. X. Responsive Metal–Organic Frameworks and Framework Materials: Under Pressure, Taking the Heat, in the Spotlight, with Friends. **Chemistry of Materials**, Washington, DC, v. 27, n. 6, p. 1905–1916, 2015.

- CREIGHTON, J. A.; BLATCHFORD, C. G.; ALBRECHT, M. G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. **Journal of the Chemical Society**, Cambridge, v. 75, p. 790, 1979.
- CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, Washington, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.
- DAHAL, B *et al.* In-built fabrication of MOF assimilated B/N co-doped 3D porous carbon nanofiber network as a binder-free electrode for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 301, p. 209–219, 2019.
- SOUZA, C.; RIBEIRO, B.; ROSTELATO, M. C. M. Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 798, p. 714–740, 2019.
- DAY, G. S. *et al.* Metal oxide decorated porous carbons from controlled calcination of a metal–organic framework. **Nanoscale Advances**, Cambridge, v. 2, n. 7, p. 2758–2767, 2020.
- DEMIRCI, U. B.; MIELE, P. Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts. **Comptes Rendus Chimie**, [S. l.], v. 17, n. 7, p. 707–716, 2014.
- DERAEDT, C. *et al.* Sodium borohydride stabilizes very active gold nanoparticle catalysts. **Chem. Commun**, [S. l.], v. 50, p. 14194–14196, 2014.
- DERKACHOVA, A.; KOLWAS, K.; DEMCHENKO, I. Dielectric Function for Gold in Plasmonics Applications: Size Dependence of Plasmon Resonance Frequencies and Damping Rates for Nanospheres. **Plasmonics**, New York, v. 11, n. 3, p. 941–951, 2016.
- DOAN, H. *et al.* Using Supercritical CO<sub>2</sub> in the Preparation of Metal–Organic Frameworks: Investigating Effects on Crystallisation. **Crystals**, Basel, v. 10, n. 1, p. 17, 2019.
- DODSON, R. A.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J. The Metal–Organic Framework Collapse Continuum: Insights from Two-Dimensional Powder X-ray Diffraction. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 30, n. 18, p. 6559–6565, 2018.
- EVANS, A.; LUEBKE, R.; PETIT, C. The use of metal–organic frameworks for CO purification. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 6, n. 23, p. 10570–10594, 2018.
- FENG, L.; LAN, J.; CHEN, F.; HOU, H.; ZHOU, H. Strategically improving the intrinsic proton conductivity of UiO-66-NH<sub>2</sub> by post-synthesis modification. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 50, n. 17, p. 5943–5950, 2021.
- FÉREY, G.; SERRE, C. Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 38, n. 5, p. 1380, 2009.
- FERNÁNDEZ, L. C. *et al.* Gold Nanorod–pNIPAM Hybrids with Reversible Plasmon Coupling: Synthesis, Modeling, and SERS Properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 7, n. 23, p. 12530–12538, 2015.
- FERREIRA, A. F. P.; RIBEIRO, A. M.; KULAÇ, S.; RODRIGUES, A. E. Methane purification by adsorptive processes on MIL-53(Al). **Chemical Engineering Science**,



Oxford, v. 124, p. 79–95, 2015.

FERREIRA, José Rafael Costa. **Síntese e caracterização de polímeros de coordenação envolvendo o ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ligantes nitrogenados e metais de transição.** 2019. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2019.

FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P. J.; MCQUILLAN, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, Netherlands, v. 26, n. 2, p. 163–166, 1974.

FREM, R. *et al.* MOFs (Metal-Organic Frameworks): Uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.

FRENS, G. Controlled Nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. **Nature Physical Science**, Hampshire, v. 241, n. 105, p. 20–22, 1973.

GAO, G. *et al.* Atomic-scale engineering of MOF array confined Au nanoclusters for enhanced heterogeneous catalysis. **Nanoscale**, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 1169–1176, 2019.

GENTILE, F. *et al.* Metal defects in HKUST-1 MOF revealed by vibrational spectroscopy: a combined quantum mechanical and experimental study. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 8, n. 21, p. 10796–10812, 2020.

GOESMANN, H.; FELDMANN, C. Nanoparticulate Functional Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 49, n. 8, p. 1362–1395, 2010.

GU, J. *et al.* Structurally Distinct Metal–Organic and H-Bonded Networks Derived from 5-(6-Carboxypyridin-3-yl) isophthalic Acid: Coordination and Template Effect of 4,4'-Bipyridine. **Crystal Growth & Design**, Washington, v. 16, n. 8, p. 4658–4670, 2016.

GUAN, H.; LEBLANC, R. J.; XIE, S.; YUE, Y. Recent progress in the syntheses of mesoporous metal–organic framework materials. **Coordination Chemistry Reviews**, Weinheim, v. 369, p. 76–90, 2018.

GUO, Y.; ZHU, X.; LI, N.; YANG, J.; YANG, Z.; WANG, J.; YANG, B. Molecular Sensitivities of Substrate-Supported Gold Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 123, n. 12, p. 7336–7346, 2019.

GUSELNIKOVA, O.; POSTNIKOV, P.; ELASHNIKOV, R.; MILIUTINA, E.; SVORCIK, V.; LYUTAKOV, O. Metal-organic framework (MOF-5) coated SERS active gold gratings: A platform for the selective detection of organic contaminants in soil. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 1068, p. 70–79, 2019.

HAO, J. *et al.* Functionalization of Metal-Organic Frameworks for Photoactive Materials. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 30, n. 17, p. 1705634, 2018.

HARANO, K. Self-Assembly Mechanism in Nucleation Processes of Molecular Crystalline Materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 94, n. 2, p. 463–472, 2021.

HASSAN, M. H.; EL-BASHA, O.; HAIKAL, R. R.; IBRAHIM, A. H.; ALKORDI, M. H. Metallic Nanoparticles Assimilation within Metal–Organic Framework Monolith. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 10, n. 39, p. 32942–32945, 2018.

HU, Y.; LIAO, J.; WANG, D.; LI, G. Fabrication of Gold Nanoparticle-Embedded Metal–Organic Framework for Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering Detection.



**Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 86, n. 8, p. 3955–3963, 2014.

JAIN, P. K.; LEE, K. S.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n. 14, p. 7238–7248, 2006.

JEANMAIRE, David L.; VAN DUYN, Richard P. Surface raman spectroelectrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Lausanne, v. 84, n. 1, p. 1–20, 1977.

JEON, H. B.; TSALU, P. V.; HA, J. W. Shape Effect on the Refractive Index Sensitivity at Localized Surface Plasmon Resonance Inflection Points of Single Gold Nanocubes with Vertices. **Scientific Reports**, Berlin, v. 9, n. 1, p. 13635, 2019.

JIN, A.; CHEN, Z.; WANG, M.; GUO, G. [Zn(OOCH)<sub>2</sub>(4,4'-bipyridine)]: A metal-organic-framework (MOF) with x-ray-induced photochromic behaviour at room temperature. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 163, p. 656–659, 2019.

KAWAMURA, G.; NOGAMI, M.; MATSUDA, A. Shape-Controlled Metal Nanoparticles and Their Assemblies with Optical Functionalities. **Journal of Nanomaterials**, Londres, v. 2013, n. 631350, p. 1–17, 2013.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, Amsterdam, v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019.

KHUDOZHITKOV, A. E.; ARZUMANOV, S. S.; KOLOKOLOV, D. I.; FREUDE, D.; STEPANOV, A. G. Dynamics of propene and propane in ZIF-8 probed by solid-state <sup>2</sup>H NMR. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 22, n. 10, p. 5976–5984, 2020.

LESTARI, W. W. *et al.* Solvothermal and electrochemical synthetic method of HKUST-1 and its methane storage capacity. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, Bistol, v. 107, n. 12030, p. 1–12, 2016.

LI, C. *et al.* Recent development and applications of electrical conductive MOFs. **Nanoscale**, Cambridge, v. 13, n. 2, p. 485–509, 2021.

LI, L. *et al.* Recent advances in applications of metal–organic frameworks for sample preparation in pharmaceutical analysis. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdã, v. 411, p. 213235, 2020.

LI, T. *et al.* Rational design of phosphorescent iridium (III) complexes for emission color tunability and their applications in OLEDs. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 374, p. 55–92, 2018.

LI, W. *et al.* In-situ growing of metal-organic frameworks on three-dimensional iron network as an efficient adsorbent for antibiotics removal. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 392, n. January, p. 124844, 2020.

LI, X. *et al.* Evolution of a Metal-Organic Framework into a Brønsted Acid Catalyst for Glycerol Dehydration to Acrolein. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 13, n. 18, p. 5073–5079, 2020.

LI, Y. *et al.* Removal of Sulfur Compounds by a Copper-Based Metal Organic Framework under Ambient Conditions. **Energy & Fuels**, [S. l.], v. 29, n. 1, p. 298–304, 2015.

- LI, Z.; WANG, W.; YIN, Y. Colloidal Assembly and Active Tuning of Coupled Plasmonic Nanospheres. **Trends in Chemistry**, Amsterdã, v. 2, n. 7, p. 593–608, 2020.
- LIS, D.; CECCHET, F. Localized surface plasmon resonances in nanostructures to enhance nonlinear vibrational spectroscopies: towards an astonishing molecular sensitivity. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, Frankfurt, v. 5, n. 1, p. 2275–2292, 2014.
- LIU, Ji. *et al.* Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chem. Soc. Rev.**, Cambridge, v. 43, n. 16, p. 6011–6061, 2014.
- LIU, J. *et al.* Two-dimensional metal-organic frameworks nanosheets: Synthesis strategies and applications. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 483, n. June, p. 550–564, 2018.
- LIU, Z. *et al.* Performance improvement of organic bulk-heterojunction solar cells using complementary plasmonic gold nanorods. **Organic Electronics**, Amsterdã, v. 84, n. May, p. 105802, 2020.
- MA, T.; LI, H.; MA, J.; CHENG, P. Application of MOF-based materials in electrochemical sensing. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 49, n. 47, p. 17121–17129, 2020.
- MA, Y. *et al.* Au nanoparticles with enzyme-mimicking activity-ornamented ZIF-8 for highly efficient photodynamic therapy. **Biomaterials Science**, Cambridge, v. 7, n. 7, p. 2740–2748, 2019.
- MAIER, Stefan Alexander. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**. New York: Springer, 2007.
- MARTINS, V.; RONCONI, Célia. Coordination Networks: Design, Synthesis, Topology and Photophysical Properties. **Revista Virtual de Química**, Niteroi, v. 9, n. 3, p. 1318–1341, 2017.
- MATSUYAMA, K. *et al.* Preparation of catalytically active Au nanoparticles by sputter deposition and their encapsulation in metal-organic framework of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>. **Materials Letters**, Amsterdã, v. 261, n. 127124, p. 1–4, 2020.
- MAYERS, J. M.; LARSEN, R. W. Modulation of Osmium(II) Tris(2,2'-bipyridine) Photophysics through Encapsulation within Zinc(II) Trimesic Acid Metal Organic Frameworks. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 59, n. 11, p. 7761–7767, 2020.
- MEILIKHOV, M. *et al.* Metals @ MOFs – Loading MOFs with Metal Nanoparticles for Hybrid Functions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, p. 3701–3714, 2010.
- MORIS, S.; SILVA, N.; SAITZ, C.; JARA, P.; CHORNIK, B. Nanodecoration of single crystals. **The Journal of the Chilean Chemical Society**. [*S. l.*], v. 62, p. 3772–3778, 2017.
- MOSKOVITS, M. Surface-enhanced Raman spectroscopy : a brief retrospective. **Journal of Raman Spectroscopy**, Londres, v. 36, n. 6, p. 485–496, 2005.
- NAIMI J. M.; ZANJANCHI, M. A.; SOHRABNEZHAD, S. The carboxylate magnetic – Zinc based metal-organic framework heterojunction: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@ZIF-8/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for plasmon enhanced visible light Z-scheme photocataly. **Advanced Powder Technology**, [*S. l.*], v. 31, n. 1, p. 29–39, 2020.
- NGUYEN, M. H.; NGUYEN, Q. Efficient refinement of a metal–organic framework MIL-53(Fe) by UV–vis irradiation in aqueous hydrogen peroxide solution. **Journal of**

**Photochemistry and Photobiology A:** Chemistry, NEW YORK, v. 288, p. 55–59, 2014.

PACIONI, N. L.; BORSARELLI, C. D.; REY, V.; VEGLIA, A. V. Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles. **Silver Nanoparticle Applications, Engineering Materials**. [s.l: s.n.]. p. 13–46.

PARK, J.; SHUMAKER-PARRY, J. S. Structural Study of Citrate Layers on Gold Nanoparticles: Role of Intermolecular Interactions in Stabilizing Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 136, p. 1907–1921, 2014.

PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing - A review. **Analytica Chimica Acta**, New York, v. 706, p. 8–24, 2011.

PHAM, T. T. *et al.* Encapsulating gold nanoparticles in zeolitic imidazolate framework crystal for novel optical response. **Polyhedron**, [S. l.], v. 148, p. 171–177, 2018.

RAZAVI, S. A. A.; MORSALI, A. Metal ion detection using luminescent-MOFs: Principles, strategies and roadmap. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 415, p. 213299, 2020.

RIDER, A. E.; OSTRIKOV, K.; FURMAN, S. A. Plasmas meet plasmonics : Everything old is new again. **THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D**, [S. l.], v. 66, p. 1–19, 2012.

RÖSLER, C.; FISCHER, R. A. Metal–organic frameworks as hosts for nanoparticles. **CrystEngComm**, Cambridge, v. 17, n. 2, p. 199–217, 2015.

ROUSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 128, n. 4, p. 1304–1315, 2006.

RU, Eric Le; ETCHEGOIN, Pablo. **Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy : and related plasmonic effects**. Amsterdam: Elsevier, 2009.

SAGAN, Carl. **The Demon-Haunted World: Science as a Candle in the Dark**. New York: Random House Publishing Group, 1996.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora Unesp, 2008.

SHU, T *et al.* Highly stable Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles/carbon nanosheets array derived from flake-like ZIF-67 as an advanced electrode for supercapacitor. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 419, p. 129631, 2021.

SILVA, M. 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**, Lausanne, v. 495, n. June, p. 118967, 2019.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies and Composites. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012..

TONG, L.; WEI, H.; ZHANG, S.; XU, H. Recent Advances in Plasmonic Sensors. **Sensors**, Basel, v. 14, p. 7959–7973, 2014.

- TRAN, M.; DEPENNING, R.; TURNER, M.; PADALKAR, S. Effect of citrate ratio and temperature on gold nanoparticle size and morphology. **Materials Research Express**, Bristol, v. 3, n. 10, p. 105027, 2016.
- TRANCHEMONTAGNE, D. J.; MENDOZA-CORTÉS, J. L.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 38, n. 5, p. 1257–1283, 2009.
- VINCENZO, A.; ROBERTO, P.; MARCO, F.; ONOFRIO, M.; MARIA A. I. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S. l.], v. 29, n. 20, p. 203002, 2017.
- WAHIDUZZAMAN, M.; LENZEN, D.; MAURIN, G.; STOCK, N.; WHARMBY, M. Rietveld Refinement of MIL-160 and Its Structural Flexibility Upon H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> Adsorption. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2018, n. 32, p. 3626–3632, 2018.
- WANG, C. *et al.* Metal–organic framework-derived one-dimensional porous or hollow carbon-based nanofibers for energy storage and conversion. **Materials Horizons**, Cambridge, v. 5, n. 3, p. 394–407, 2018.
- WANG, H. *et al.* Advances of surface-enhanced Raman and IR spectroscopies: from nano/microstructures to macro-optical design. **Light: Science & Applications**, Londres, v. 10, n. 1, p. 161, 2021.
- WANG, K.; ZHAO, W.; ZHANG, Q.; LI, H.; ZHANG, F. In Situ One-Step Synthesis of Platinum Nanoparticles Supported on Metal–Organic Frameworks as an Effective and Stable Catalyst for Selective Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural. **ACS Omega**, Washington, DC, v. 5, n. 26, p. 16183–16188, 2020.
- WANG, Y.; IRUDAYARAJ, J.; IRUDAYARAJ, J. Surface-enhanced Raman spectroscopy at single-molecule scale and its implications in biology. **Philosophia Transactions of the Royal Society**, Londres, v. 368, n. 1611, p. 1–10, 2013.
- WOODLIFFE, J. L.; FERRARI, R. S.; AHMED, I.; LAYBOURN, A. Evaluating the purification and activation of metal-organic frameworks from a technical and circular economy perspective. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdã, v. 428, p. 213578, 2021.
- XIA, H.; XIAHOU, Y.; ZHANG, P.; DING, W.; WANG, D. Revitalizing the Frens Method To Synthesize Uniform, Quasi-Spherical Gold Nanoparticles with Deliberately Regulated Sizes from 2 to 330 nm. **Langmuir**, Washington, v. 32, n. 23, p. 5870–5880, 2016.
- XIANG, W.; ZHANG, Y.; LIN, H.; LIU, C. Nanoparticle / Metal – Organic Framework Composites for Catalytic Applications : Current Status and Perspective. **Molecules**, Basel, v. 22, p. 1–24, 2017.
- XIAO, J. *et al.* Boosting Photocatalytic Hydrogen Production of a Metal – Organic Framework Decorated with Platinum Nanoparticles : The Platinum. **Angewandte Chemie**, [S. l.], v. 128, p. 1–6, 2016.
- XU, Z.; HE, Z.; SONG, Y.; FU, X.; ROMMEL, M.; HARTMAIER, A.; ZHANG, J.; FANG, F. Topic Review : Application of Raman Spectroscopy Characterization in Micro / Nano-Machining. **Micromachines**, Basel, v. 9, n. 361, p. 1–23, 2018.
- XUE, Wenjuan; ZHANG, Zhengqing; HUANG, Hongliang; ZHONG, Chongli; MEI,

Donghai. Theoretical Insights into the Initial Hydrolytic Breakdown of HKUST - 1. **physical chemistry c**, Washington, DC, v. 124, p. 1991–2001, 2020.

YAGHI, O. M.; LI, Hailian. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **American Chemical Society**, [*S. l.*], v. 117, n. May 31, p. 10401–10402, 1995.

YANG, Q.; XU, Q.; JIANG, H. Metal – organic frameworks meet metal nanoparticles : synergistic effect for. **Chemical Society Reviews**, Londres, v. 46, p. 4774–4808, 2017.

YAO, Y. et al. A Novel Fast Photothermal Therapy Using Hot Spots of Gold Nanorods for Malignant Melanoma Cells. **Nanomaterials**, Basel, v. 8, n. 11, p. 880, 2018.

YE, Z.; PADILLA, J. A.; XURIGUERA, E.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Magnetic MIL(Fe)-type MOF-derived N-doped nano-ZVI@C rods as heterogeneous catalyst for the electro-Fenton degradation of gemfibrozil in a complex aqueous matrix. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdã, v. 266, p. 118604, 2020.

ZAKARIA, M. B.; CHIKYOW, T. Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues : synthesis and thermal treatments. **Coordination Chemistry Reviews**, [*S. l.*], v. 352, p. 328–345, 2017.

ZEMANN, J. Crystal structures. *In*: WYCKOFF, R. W. G. **Crystal structures** 1. Copenhagen: Interscience, 1963, v. 18, p. 139–139.

ZHANG, X.; CHEN, Y. L.; LIU, R. S.; TSAI, D. P. Plasmonic photocatalysis. **Reports on Progress in Physics**, Bristol, v. 76, n. 4, 2013.

ZHENG, P.; PARIJA, D.; WANG, H.; LI, M.; BARMAN, I. Optical properties of symmetry-breaking tetrahedral nanoparticles. **Nanoscale**, Cambridge, v. 12, n. 2, p. 832–842, 2020.

ZHOU, Z. *et al.* Core–shell gold nanorod@mesoporous-MOF heterostructures for combinational phototherapy. **Nanoscale**, Londres, v. 13, p. 131–137, 2021.

## APÊNDICE A – Perspectivas futuras

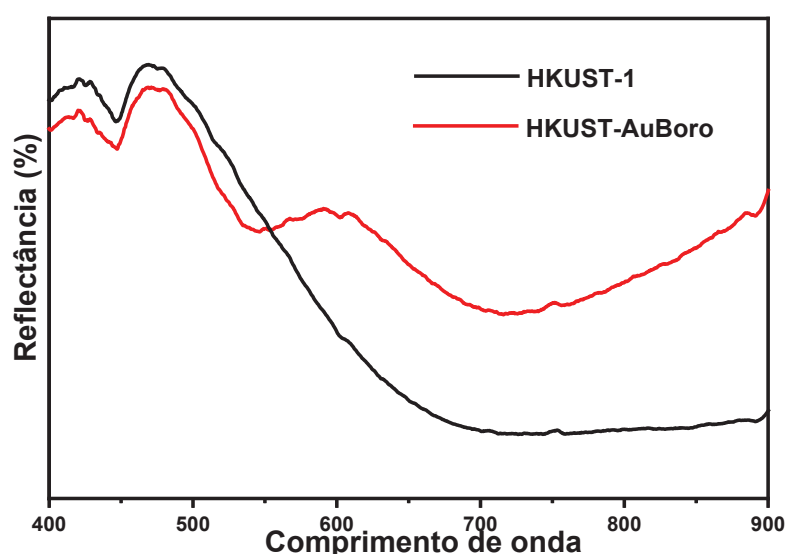
Os resultados apresentados na presente dissertação de mestrado indicaram a partir das várias técnicas experimentais que houve incorporação de AuNPs nas estruturas da MOF HKUST-1 e do polímero de coordenação Hud12 com AuNPs. Contudo, ainda será necessário obter mais informações sobre as estruturas modificadas. Para resultados mais sistemáticos, algumas perspectivas para continuidade desse trabalho são:

- Utilização do método de Rietveld para determinação da estrutura cristalina do composto Hud12.
- Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para obter mais informações morfológicas sobre a interação das NPs com a rede cristalina das MOFs.
- Caracterização utilizando MEV com maior poder de magnificação para melhor visualização das NPs na estrutura e utilização de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para verificar a distribuição de ouro nas estruturas.
- Determinação por BET da área superficial dos materiais antes e depois da impregnação com ouro.

## APÊNDICE B – Normalização dos espectros de reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa no UV-VIS de todas as amostras modificadas com nanopartículas de ouro passaram por um processo de normalização para que fosse possível observar com mais clareza a região referente às bandas de extinção das AuNPs. Na Figura B1 está o espectros de reflectância difusa no UV-VIS da HKUST-1 e da HKUST-AuBoro antes de normalizar. No processo de normalização os valores de reflectância (eixo y) da HKUST-AuBoro foram divididos pelos valores de reflectância da HKUST-1 ao longo de todo o espectro. Assim, a região onde se espera o máximo de absorção das AuNPs passou a se destacar, como está demonstrado na Figura B2, o que facilitou a análise. Os espectros no UV-VIS por reflectância de todos os materiais contendo AuNPs foram normalizados pelo respectivo composto não-modificado para apresentação durante a discussão da presente dissertação.

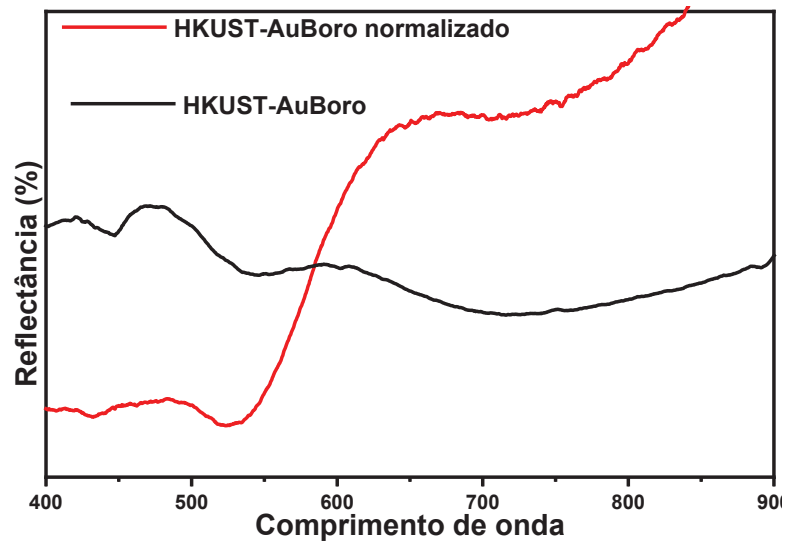
Figura B1 - Medidas de reflectância comparando a HKUST-1 e HKUST-AuBoro.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).



Figura B2 - Medidas de reflectância comparando a HKUST-AuBoro antes e depois de normalizar.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2021).