

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Curso de Química Tecnológica

Dárcio Gregianin Junior

AVANÇOS E PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS MOFs

Belo Horizonte - Minas Gerais

2020

Dárcio Gregianin Junior

AVANÇOS E PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS MOFs

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial
para a obtenção do título de
Bacharel em Química Tecnológica.
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Priscila
Pereira Silva Caldeira**

CEFET-MG

Belo Horizonte (MG)

2020

Dárcio Gregianin Junior

AVANÇOS E PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS MOFs

**Trabalho de conclusão de curso do
Bacharelado em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, _____ de _____ de _____

**Prof^a. Dr^a. Priscila Pereira Silva Caldeira
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof^a. Dra. Ívina Paula de Souza
(avaliadora – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso
(avaliador – CEFET-MG)**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pois sem Ele não estaria aqui e não chegaria nesse momento.

Agradeço à minha família, meu pai, mãe, irmã e avó, que me deram suporte e apoio necessários para continuar, principalmente nesse período de quarentena.

Agradeço à minha orientadora Priscila Caldeira, que embora eu não tenha trabalhado muito com ela durante meu período de graduação, me acolheu e deu todo o suporte necessário para produzir este trabalho.

Agradeço aos professores Emerson Pedroso e Walace Doti Pim, que me introduziram no mundo da química inorgânica, sendo meus primeiros orientadores sempre auxiliando no necessário e ensinando como funciona a vida acadêmica.

Agradeço também aos amigos e colegas de laboratório que contribuíram para a elaboração deste monografia, em especial ao Guilherme Rodrigues, à Clara Vieira e ao Jhonatan Bispo.

Finalmente agradeço também aos amigos que fiz durante a minha trajetória de graduação, estando sempre ao meu lado e tornando minha experiência no CEFET-MG ainda mais única e inesquecível.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MOF	Redes metalorgânicas
PCP	Polímeros de Coordenação Porosos
btc	1,3,5-benzenotricarboxilato
tpt	2,4,6-tri(4-piridina)-1,3,5-triazina
solv	0,75 C ₂ H ₂ Cl ₄ 0,75 CH ₃ OH ou 1,5 CHCl ₃ 0,33 CH ₃ OH
TATAB	4, 4', 4"-s-triazina-1,3,5-triyltri- <i>p</i> -aminobenzoato
SBU	Secondary Building Unit (unidade de construção secundária)
BDC	1,4-Benzenodicarboxilato
1D	Primeira dimensionalidade
2D	Segunda dimensionalidade
3D	Terceira dimensionalidade
1,4-H₂BDC	Ácido 1,4-benzeno dicarboxílico
1,3,5-H₂BDC	Ácido 1,3,5-benzeno tricarboxílico
BPDC	Ácido Bifenil 4,4-tricarboxílico

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Estruturas de MOFs do tipo MOF-5 (a), em cinza = C, vermelho = O e azul = Zn^{+2} , e HKUST-1 (b), em cinza = C, vermelho = O e verde = Cu^{+2} , e possuem área superficial de 3800 e 1800 $m^2 g^{-1}$ respectivamente. 3
- Figura 2: Evolução do número de artigos publicados por ano contendo o termo “Metalorganic Frameworks”. Esse gráfico foi gerado com base em dados encontrado no site Science Finder, somente artigos científicos foram considerados..... 4
- Figura 3: Tópicos de publicação sobre os termos “hydrogen storage” de 2015 à 2020. 6
- Figura 4: SBUs mais comuns utilizadas para design de MOFs. As cores representam: Preto = C; Vermelho = O; Azul = Metal; Amarelo = Outros. A) estrutura de roda de pás – haste roda – (paddlewheel) binuclear; b) estrutura de ampulheta trinuclear; c) estrutura de prisma trinuclear; d) estrutura de cubóide tetranuclear; e) estrutura de octaedro tetranuclear. 8
- Figura 5: Modelo de montagem das MOFs. Preto = C; Vermelho = O; Tetraedros Azuis = esfera de coordenação do Zn, Esferas amarelas = Espaço vazio. A) MOF-5 sintetizada a partir da abordagem SBU com *clusters* de $Zn_4O(CO_2)_6$, que são os octaedros e os *linkers* orgânicos H_2BDC . B) HKUST-1 sintetizada a partir de *clusters* de $Cu_2(CO_2)_4$, representados pela estrutura *paddlewheel* e os *linkers* H_3BTC 9
- Figura 6: Tipos de isotermas de adsorção utilizadas para classificação e caracterização da porosidade dos sólidos. 11
- Figura 7: Exemplos de MOFs com tamanho de porosidade ajustáveis, e a SBU de origem. Esquema de cores: Tetraedro azul = esfera de coordenação dos íons Zn; Cinza = C; Vermelho = O; Azul = N, Esferas amarelas = Espaços vazios. 12
- Figura 8: Estruturas da MOF-5 utilizando-se diferentes *linkers* para se obter tamanhos de poros variando de 3,8 Å à 28,8 Å e baseando-se na mesma SBU..... 13
- Figura 9: Representação esquemática de algumas estruturas mais simples: a) 2D hexagonal, b) 1D escada, c) 3D octaédrica, d) 3D hexagonal diamante, e) 2D grade quadrada, f) 1D cadeia em zigue zague. 14

Figura 10: Exemplos de redes com topologias mais complexas: a) SrSi₂, b) ThSi₂, c) rede diamante, d) CdSO₄, e) NbO, f) PtS, g) Pt₃O₄, h) rede borácita, i) rede BN, j) rede BCT, k) rede cúbica, l) ReO₃ com arranjo dividindo cantos do octaedro. 15

Figura 11: Estruturas da MOF [Zn(CN)(NO₃)(tpt)_{0,7}](C₂H₂Cl₄)_{0,75}(CH₃OH)_{0,75}. A) estrutura base da rede metalorgânica, Zn₄(CN)₄(NO₃)₄. Representado pelos círculos em ordem decrescente estão Zn, O, e C e N do mesmo tamanho, e apenas um anel de cada piridina está sendo representado. B) Parte da MOF com a estrutura em a) arranjada, mostrando um arranjo cúbico de oito gaiolas. Os círculos representam o Zn. As unidades “tpt” são representadas por três raios que irradiam de um ponto no centro da triazina. As unidades ZnCNZn são representadas por ligações diretas Zn – Zn. 17

Figura 12: Rede metalorgânica JUC-48, em que Cd = verde, O = vermelho e C = cinza. A) representação da estrutura do canal hexagonal. B) representação da MOF, com esferas roxas de 21.1 Å representando substâncias que podem ser difundidas nos espaços. 18

Figura 13: a) desenho da estrutura da unidade do monômero. B) estrutura da MOF vista de forma plana. C) estrutura espacial da MOF mostrando as ligações de hidrogênio formando as estruturas 2D. 19

Figura 14: a) estruturas de forma de roda de pás da mesoMOF-1. B) Estrutura com visão dos espaços da mesoMOF-1 com tamanhos de 22,5 x 26,1 Å. 20

Figura 15: Isoterma de sorção de gás nitrogênio do tipo I a 77K correspondente à MOF-177 – [1,3,5-tris(4-carboxilfenil)benzeno]Zn₄. Em que P/P₀ corresponde a diferença da pressão do gás (P) à pressão de saturação (P₀), em que P₀=746 torr. 25

Figura 16: Estrutura do *linker* antraceno utilizado para a síntese. 27

Figura 17: Isoterma de adsorção de N₂ à 77K do tipo I. 27

Figura 18: Estrutura cristalina da MOF {[Cd(4-btapa)₂(NO₃)₂]·6H₂O·2DMF}_n. (a) Anel formado pela ligação de três Cd(II) octaédricos com três 4-btapa, formando essa estrutura. (b) Expansão da estrutura da MOF para todas as dimensões, formando uma rede com poros com

tamanho de 17,5 Å. Esquema de cores: Laranja = Cd(II) e Cinza = Ligante 4-btapa. 30

Figura 19: Gráfico de conversão (%) pelo tempo (h) da reação de condensação de Knoevenagel do benzenaldeído com malononitrila em benzeno utilizando-se como catalisadores $\{[\text{Cd}(\text{4-btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$, o ligante separado 4-btapa e a MOF dessolvatada. Legenda: Quadrados azuis: $\{[\text{Cd}(\text{4-btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$; Triângulo preto: Ligante 4-ptaba; Círculo verde: MOF dessolvatada. 30

Figura 20: Estruturas das unidades de construção secundária e da MOF. (a) Visão de cima da SBU $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(1\text{-H})_6]^{-2}$; (b) Visão lateral da SBU; (c) Estrutura hexagonal da MOF, formada com as SBUs trinucleares. Esquema de cores: Zn = Verde; O = Vermelho; N = Azul; C = Branco; Átomos de C provenientes do grupo piridil que são expostos nos poros = Amarelo. 31

Figura 21: Gráficos de conversão (%) em razão do tempo (h). (a) Conversão do etanol variando o tipo de catalisador utilizado. Legenda: Triângulo = Éster metílico; Quadrado = POST-1; Círculo = Metil-POST-1; X = Sem catalisador utilizado. (b) Conversão de diferentes solventes para analisar a atividade catalítica da POST-1 na transesterificação de diferentes álcoois. Legenda: Quadrado = Etanol; Círculo = Isobutanol; Triângulo = Neopentanol; X = 3,3,3-trifenil 1-propanol. 32

Figura 22: Gráfico comparando a liberação de metformina em relação ao tempo em dois meios de pH diferentes, em que cada meio simula uma parte diferente do trato intestinal. 33

Figura 23: Esquematização do processo de encapsulamento e liberação do medicamento metformina através do uso da ZIF-8 e de alginato de sódio. 34

Figura 24: Esquema de síntese da Cu-MOF e da adsorção do ibuprofeno dentro dos poros. A MOF foi sintetizada a partir de *linkers* de ácido tereftálico (TPA) e após submersas em solução de ibuprofeno. 34

Figura 25: Gráfico demonstrando o comportamento de liberação de ibuprofeno com o passar do tempo entre os dois testes, de Cu-MOF/IBU e Cu-MOF/IBU@GM. 35

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 1: Autores com maior número de publicações sobre o tema de MOFs e relação dos centros de pesquisa que eles estão afiliados, em ordem decrescente.....	5
Quadro 2: Adsorção de metano observada em alguns exemplos de MOFs, unidades utilizadas nas condições experimentais são Mpa = Mega pascal, e RT = temperatura ambiente.	26
Quadro 3: Adsorção de gás carbônico observada em diferentes tipos de MOFs, zeólitas e amostras de carvão ativado.....	28
Quadro 4: Compostos e MOFs derivadas utilizadas como adsorventes de tintas.....	36

RESUMO

GREGIANIN, D.; CALDEIRA, P. P. S. Avanços e Principais Aplicações das MOFs.

As MOFs compreendem uma importante classe de compostos híbridos. Elas possuem diferentes aplicabilidades, podendo ser utilizadas na indústria química e ambiental como catalisadores, armazenamentos de gases, ou na indústria farmacêutica como controladores de medicamentos. Tendo sido observado isso, foi proposto nessa monografia realizar um estudo e uma coletânea de dados sobre as MOFs, o que são, algumas de suas propriedades principais, e suas aplicações industriais. Para isso foram realizados estudos e pesquisas bibliográficas acerca do assunto, buscando esclarecer e aprender mais sobre o comportamento das MOFs, bem como algumas características, formas de síntese e usos tanto em indústrias quanto em centros de pesquisa. Foi possível realizar esse compilado de informações e mostrar o quão ampla e complexa é essa área relativamente nova da química.

Palavras-chave: Metal-Organic Frameworks; Revisão; Materiais Híbridos.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Estruturas Metalorgânicas – MOFs.....	3
2.1.1 Definição de MOFs	3
2.1.2 Características.....	7
2.1.3 Topologia.....	14
2.2 Dimensionalidade de MOFs	16
2.2.1 Dimensionalidade 0D.....	16
2.2.2 Dimensionalidade 1D.....	18
2.2.3 Dimensionalidade 2D.....	18
2.2.4 Dimensionalidade 3D.....	19
2.3 Síntese / Rotas Sintéticas mais comuns	21
2.3.1 Difusão	21
2.3.2 Reações Hidrotermais/ Solvotermis.....	21
2.3.3 Microondas	22
2.3.4 Reações Eletroquímicas.....	22
2.3.5 Reações Mecanoquímicas	23
2.3.6 Sonoquímica.....	23
2.4 Principais Aplicações	24
2.4.1 Armazenamento de Gases	24
2.4.2 Catálise.....	29
2.4.3 Aplicações em Medicamentos	32
2.5 Outros Potenciais de Uso.....	36
3. Conclusão.....	39
4. Referências.....	40

1. Introdução

Redes metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks*, ou MOFs) são uma classe de materiais híbridos, contendo uma estrutura orgânica ligada à uma estrutura inorgânica. O estudo de MOFs são relativamente recentes, quando comparados com outros tipos de materiais, e vêm chamando bastante atenção da comunidade científica devido à suas características peculiares (Schoedel, 2016). A estrutura cristalina é construída a partir da ligação entre uma parte inorgânica, que pode ser um íon metálico ou um complexo, juntamente com uma parte orgânica, que são os ligantes orgânicos. Essa junção permite alto grau de liberdade para manipulação e construção da estrutura final (Stock, 2011). Com isso, as MOFs se tornaram objetos de atenção e estudo pela possibilidade de uso nas mais diversas áreas industriais e acadêmicas, como adsorção, armazenamento de gases, catálise, medicina, entre outras aplicações (Zhou, 2012).

O que contribuiu ainda mais para o sucesso das MOFs foi sua estabilidade. Contudo, há de se destacar que a estabilidade também depende de como a rede será utilizada. Existem estabilidades térmica, química e mecânica, essas propriedades também estão interligadas entre si, uma vez que uma variação abrupta na temperatura ou um aumento muito elevado pode causar alterações na estrutura química da MOF (Horcajada, 2013). Redes estáveis tanto química quanto termicamente, podem ser utilizadas para reações catalíticas em condições extremas (Vogt, 2015). Por outro lado, MOFs com estabilidade mecânica podem ser utilizadas nas indústrias, quando necessária a compactação para formas específicas (Chapman, 2009). Uma aplicação que utiliza tanto as estabilidades mecânica e química se dá no armazenamento de gases, pois o contato é realizado de forma física (Ma, 2010).

Os processos empregados para síntese e obtenção de MOFs são relativamente simples no que se diz respeito à obtenção de um produto com estabilidade. Porém o problema se encontra no momento de saber manipular as condições do meio para se obter o produto desejado, pois o processo de auto montagem é difícil de se prever (Corma, 2010). Esse processo de auto montagem depende das interações entre a parte orgânica (ligantes) e parte inorgânica (complexos ou *clusters*), por isso a escolha dos precursores deve ser

bem estudada, bem como as condições reacionais para que a reação ocorra de forma desejada. Utilizando-se de um mesmo precursor metálico é possível construir diversos compostos com mesma topologia de rede, mas com ligantes diferentes, variando o tamanho da estrutura e largura de seus poros (Furukawa, 2010). O ligante pode se ligar ao complexo de formas imprevisíveis, obtendo estruturas diferentes, gerando um fenômeno chamado de polimorfismo (Vagin, 2007).

Com tais características, era de se esperar que as MOFs se tornassem alvos de estudo para aplicar esses materiais de diversas formas. Com sua alta flexibilidade aliada à sua elevada porosidade, as MOFs passaram a ser alternativas quando comparadas aos materiais tradicionais porosos, como zeólitas e carvão ativado (Valizadeh, 2018). Sendo aplicada também em sistemas que visam cuidar do meio ambiente, como captura e armazenamento de gases tóxicos (Schindler, 2011) e remoção de metais pesados de efluentes (Wen, 2018), também em mecanismos de controle e entrega de medicamentos no corpo humano (Sun, 2019), além de poderem atuar como sensores ópticos (Zhang, 2018) e na produção de energia limpa (Horiuchi, 2013).

O estudo das propriedades e dos avanços tecnológicos que as MOFs proporcionaram motivaram o presente trabalho na pesquisa e busca por uma compreensão mais ampla do tema. Sendo dividido em sessões que buscam abordar características físico-químicas, propriedades, tipos de estruturas, rotas sintéticas mais comuns e aplicações das MOFs.

2. Revisão Bibliográfica

Neste tópico serão discutidos as origens, propriedades, características, rotas sintéticas, usos e aplicações sobre as MOFs (*Metalorganic Frameworks*).

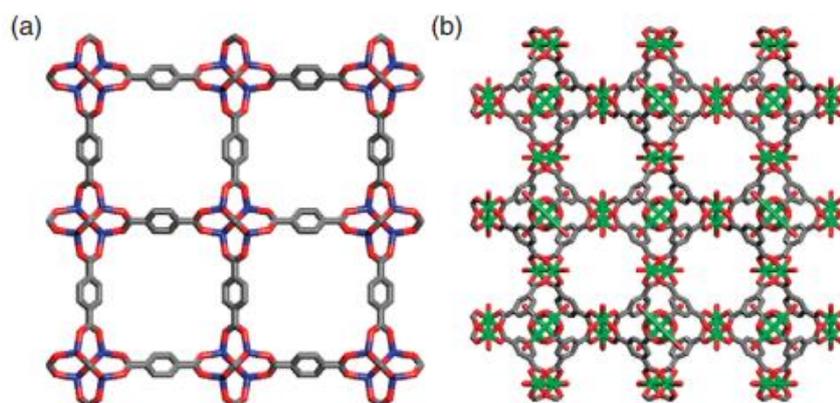
2.1 Estruturas Metalorgânicas – MOFs

As MOFs são estruturas complexas com interações entre *clusters* metálicos e ligantes, criando uma forma única com propriedades distintas de outros tipos de compostos. Será discutido a definição de uma MOF, suas principais propriedades físico-químicas e sobre as possíveis topologias das MOFs.

2.1.1 Definição de MOFs

Estruturas Metalorgânicas, MOFs, também conhecidas como Polímeros de Coordenação Porosos (PCP) (LI, *et al*, 2011), são estruturas contendo uma parte inorgânica metálica, que pode variar de metais alcalinos terrosos até lantanídeos, e outra parte orgânica, composta por estruturas de carbono com hetero-átomos doadores como, por exemplo, oxigênio e nitrogênio. Os ligantes e os clusters são unidos por ligações químicas, o que possibilita formar uma rede cristalina entre eles. Essa combinação quase que infinita entre parte orgânica e inorgânica possibilita uma construção de um composto com propriedades bem desejadas como alta porosidade e elevada área específica, como pode ser visto na figura 1. A figura 1 ilustra duas MOFs com grandes áreas superficiais, que podem ser utilizadas como adsorventes seletivos (FURUKAWA, *et al*, 2011).

Figura 1: Estruturas de MOFs do tipo MOF-5 (a), em cinza = C, vermelho = O e azul = Zn^{+2} , e HKUST-1 (b), em cinza = C, vermelho = O e verde = Cu^{+2} , e possuem área superficial de 3800 e 1800 $m^2 g^{-1}$ respectivamente.

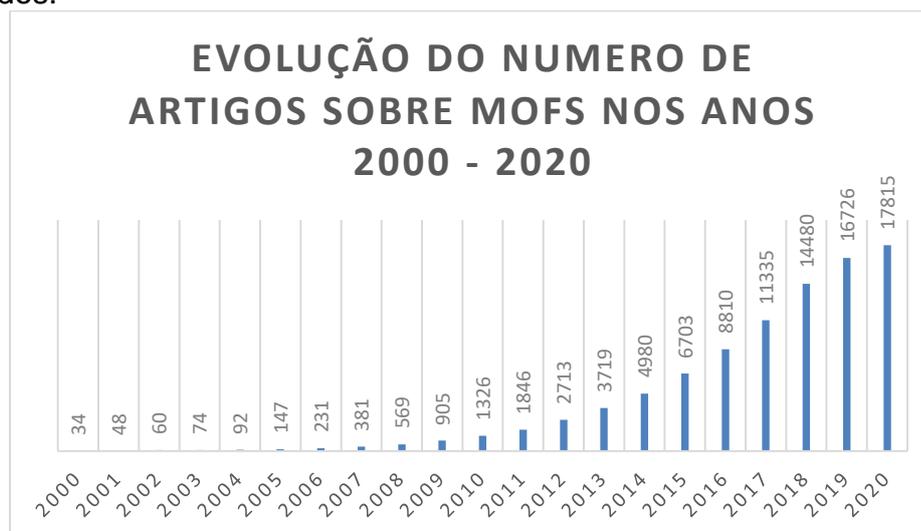


Fonte: Fang, et al, 2011.

Os padrões de excelência para MOFs foram atingidos no momento em que as MOF-5 ($Zn_4O(bdc)_3$, bdc = benzeno -1,4- dicarboxílico) e HKUST-1 ($Cu_3(btc)_2$, btc = 1,3,5-benzenotricarboxilato) foram obtidas, pois foi possível atingir uma elevada porosidade e também sorção de gases à baixa pressão. Essa elevada área superficial é o principal fator do expressivo aumento, e quase um monopólio das MOFs, como âmbito de pesquisa de materiais porosos adsorventes, pois a partir dessa característica se obtêm diversas utilidades como adsorção e separação de gases, catálise, entrada e controle de fármacos, microeletrônica, entre outros (Sharmin, 2016).

A partir da década de 1990, as MOFs receberam uma grande atenção da comunidade científica, gerando um aumento substancial na variedade de MOFs produzidas, bem como novas rotas sintéticas, aplicações e propriedades foram observadas. Foi realizada uma pesquisa no site Science Finder, incluindo apenas artigos científicos, usando o termo “Metalorganic Frameworks” no período de 2000 até setembro de 2020, os dados encontram-se compilados na figura 2. É possível observar no gráfico gerado uma crescente evolução no número de artigos publicados a cada ano, figura 2.

Figura 2: Evolução do número de artigos publicados por ano contendo o termo “Metalorganic Frameworks”. Esse gráfico foi gerado com base em dados encontrado no site Science Finder, somente artigos científicos foram considerados.



Fonte: Autoria própria.

Utilizando-se de ferramentas de pesquisas presentes no site, também é possível analisar quais autores produzem mais conteúdo relacionado ao tema, podendo ser considerados como as maiores autoridades no tema, e também quais centros de pesquisa ou universidades estão relacionados no estudo de MOFs. O quadro 1 relaciona as universidades/ centros de pesquisa em que trabalham os 10 maiores pesquisadores sobre o tema, fator definido pela quantidade de trabalhos publicados.

Quadro 1: Autores com maior número de publicações sobre o tema de MOFs e relação dos centros de pesquisa que eles estão afiliados, em ordem decrescente.

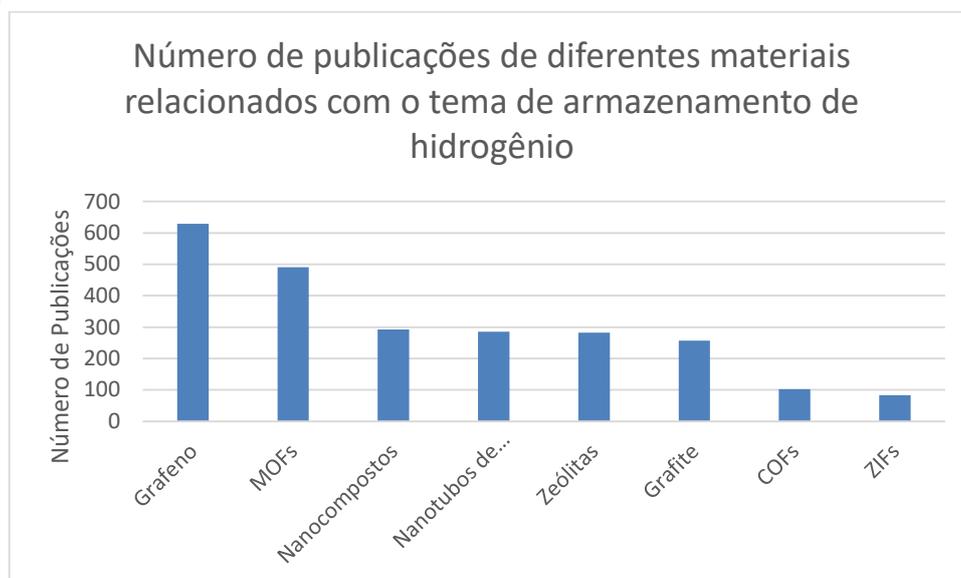
Autor	N° Total de Publicações	Afiliação
Farha Omar K	352	Northwestern University
Zhou Hong Cai	261	Texas A&M University
Hupp Joseph T	233	Northwestern University
Yaghi Omar M	182	University of California Berkely
Lin Wenbin	151	University of Chicago
Snurr Randall Q	140	Northwestern University
Cohen Seth M	136	University of California San Diego
Zhang Jian	135	University of Nebraska-Lincoln
Eddaoudi Mohamed	133	King Abdullah University
Dinca Mircea	129	Massachusetts Institute of Technology

Fonte: Autoria Própria

É possível perceber um grande aumento na produção científica de MOFs a partir do ano 2005, fator que ainda é mais significativo quando comparado com outros tipos de materiais adsorventes, como nanotubos, grafeno, sílicas mesoporosas e zeólitas, como demonstrado na figura 3 (página 6). Para se ter um parâmetro, foram pesquisadas publicações com o tópico “*hydrogen storage*” na plataforma SciFinder CAS, no períodos de 2015 à 2020.

Ainda que outras fontes sejam pesquisadas em grande quantidade e ainda contribuam significativamente para a comunidade científica, os termos que mais apareceram nas pesquisas foram adsorventes a base de carbono e MOFs. O fato do número de publicações de MOFs serem ainda um pouco menores do que Grafeno pode ter sua explicação no aumento de propriedades encontradas nas MOFs, diversificando as áreas de pesquisa, e por consequência tendo um número menor quando comparado à outros materiais baseados em carbono.

Figura 3: Tópicos de publicação sobre os termos “hydrogen storage” de 2015 à 2020.



Fonte: Autoria própria.

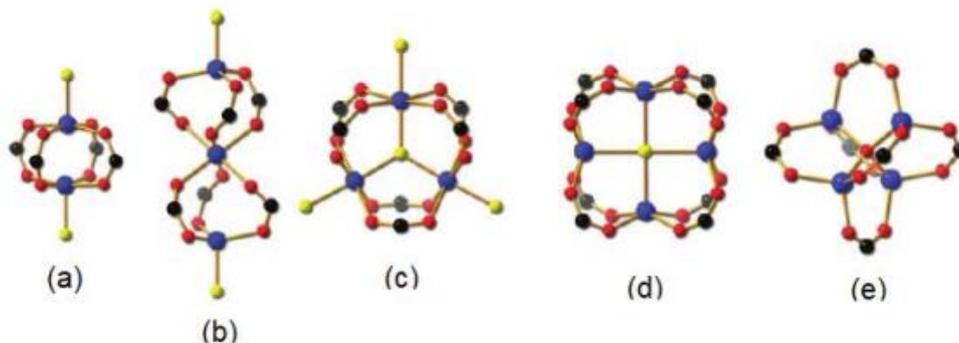
Pode-se perceber que mesmo as redes metalorgânicas estando a pouco tempo no meio científico, devido à sua grande versatilidade e diversas propriedades estão sendo amplamente pesquisadas e seguem em frente se tornando uma das maiores forças de pesquisa, além de conseguir englobar outras áreas de conhecimento nos estudos de suas aplicações, envolvendo a medicina, engenharia, bioquímica e outras.

2.1.2 Características

As redes metalorgânicas (MOFs) possuem propriedades que dependem de como e quais grupos orgânicos estão ligados ao *cluster* e do metal utilizado nesse *cluster*. São considerados polímeros de coordenação de estrutura aberta com presença de espaços potencialmente vazios, e apesar de serem difíceis de se classificar, a definição mais atual é: qualquer sistema que forma uma rede de duas ou três dimensões (2D ou 3D) com ligantes contendo carbono, se conectando a entidades mononucleares, polinucleares ou entidades de coordenação de uma dimensão (1D) (Batten, 2012). Os ligantes são conectados por nós, estes nós são partes inorgânicas, íons metálicos ou *clusters* metálicos, enquanto esses ligantes orgânicos são geralmente grupos carboxilatos ou compostos cíclicos, podendo haver várias opções e possibilidades de coordenação (Eddaoudi, 2001).

Para ocorrer a formação dessas estruturas e propriedades são necessários os ligantes, que quando se conectam aos centros metálicos formam os chamados SBUs (*Secondary Building Units*, unidades de construção secundária). A figura 4 (página 8) ilustra alguns exemplos de SBUs, que consistem em estruturas baseadas em complexos moleculares, possuindo formas geométricas que possibilitam a coordenação de ligantes (Furukawa, 2013). Esse estudo do *design* dos ligantes, bem como a estrutura das SBUs pode ser utilizado para o estudo da topologia das MOFs, estudo do isomerismo supramolecular, e, principalmente, esse estudo possibilita a modificação de funcionalidade das redes, para aplicações específicas, como separação ou armazenamento de gases (Zhao, 2011).

Figura 4: SBUs mais comuns utilizadas para design de MOFs. As cores representam: Preto = C; Vermelho = O; Azul = Metal; Amarelo = Outros. A) estrutura de roda de pás – haste roda – (paddlewheel) binuclear; b) estrutura de ampulheta trinuclear; c) estrutura de prisma trinuclear; d) estrutura de cubóide tetranuclear; e) estrutura de octaedro tetranuclear.

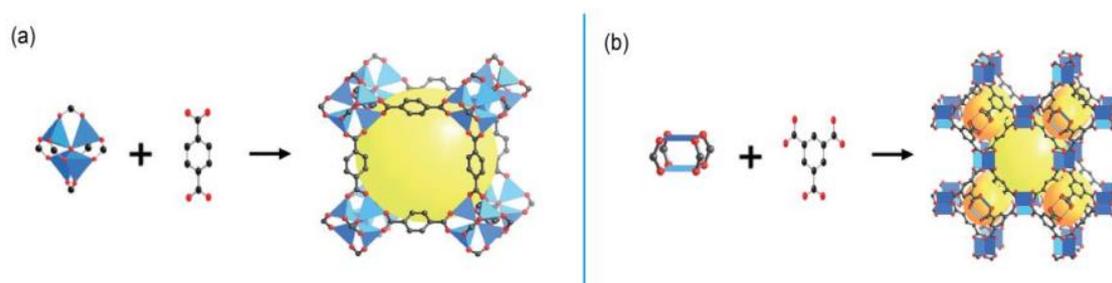


Fonte: Zhao, 2011.

Utilizando-se da técnica de modelagem de *design* dos SBUs foi possível modelar novas MOFs em três dimensões, e umas das primeiras a serem sintetizadas e estudadas foram as MOF-5 e a HKUST-1.

A técnica de síntese utilizada foi baseada na abordagem SBU, sendo depositada em cobre e sílica fundida solução de acetato de zinco e benzeno-1,4-dicarboxílico para criar as estruturas com a abordagem SBU. Foi formado o oxo-hexacetato de tetrazinco que constituiu nas estruturas base da MOF. (Munch, 2012). Outra síntese utilizando-se a mesma abordagem foi com a utilização de um sal de zinco e benzeno-1,4-dicarboxílico (H₂BDC), formando *clusters* de Zn₄O(CO₂)₆ com estrutura de um octaedro tetranuclear. Devido aos *linkers* de carboxilatos toda a estrutura da MOF ganhou um aspecto rígido, que mantém a estrutura obtida estável, permitindo a articulação dos *clusters* para formar uma estrutura tridimensional, gerando uma rede com uma maior área de superfície e poros com um volume maior do que os observados em zeólitas cristalinas (Li, 1999). Um exemplo similar ao esquema utilizado por Li, 1999 é a MOF HKUST-1, que é sintetizada através da abordagem SBU utilizando-se Cu₂(CO₂)₄ no formato *paddlewheel* e *linkers* orgânicos de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H₃BTC). Ambas as MOFs estão representadas na figura 5 (página 9).

Figura 5: Modelo de montagem das MOFs. Preto = C; Vermelho = O; Tetraedros Azuis = esfera de coordenação do Zn, Esferas amarelas = Espaço vazio. A) MOF-5 sintetizada a partir da abordagem SBU com *clusters* de $Zn_4O(CO_2)_6$, que são os octaedros e os *linkers* orgânicos H_2BDC . B) HKUST-1 sintetizada a partir de *clusters* de $Cu_2(CO_2)_4$, representados pela estrutura *paddlewheel* e os *linkers* H_3BTC .



Fonte: Li, 1999.

Esses exemplos de MOFs foram os pioneiros utilizados para se aplicar a metodologia SBU. Atualmente existem uma infinidade de *linkers* e *clusters* sendo estudados, a maioria sendo *linkers* carboxilados (Rungtaweivoranit, 2017), o que facilita a formação das estruturas supracitadas e possibilita um estudo mais aprofundado do tema.

Pelo fato de ser um campo da química relativamente novo e com diversas descobertas de novos compostos relacionados, tornou-se necessária uma forma de se nomear essas redes metalorgânicas, porém ainda não se possuem regras definidas para tal. Alguns autores se referem como polímeros de coordenação, redes de coordenação, ou alguns termos menos utilizados como material de origem híbrida orgânico-inorgânico (Batten, 2012). Com a descoberta de novas estruturas e redes, alguns institutos de pesquisa colocam suas descobertas com o nome do lugar onde foram desenvolvidos. Um exemplo são as MOFs com o nome HKUST-n, que foram desenvolvidas e catalogadas pela Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong (Chui, 1999). Existem também as nomenclaturas derivadas de estruturas previamente conhecidas, como as ZMOF-n, Redes Metalorgânicas de Zeólitas (Zhang, 2020) que possuem uma topologia semelhante à zeólitas. Já as RPF-n são redes com *clusters* metálicos baseados em lantanídeos, Rare earth Polymeric Frameworks (Ramos, 2014). E

ainda existem várias outras siglas utilizadas, o que torna complicada a pesquisa sobre os avanços nesse campo. Existem nomenclaturas também descrevendo a forma empírica da MOF, porém sua estrutura não fica clara, podendo gerar certa confusão em como se comportaria o modelo de MOF.

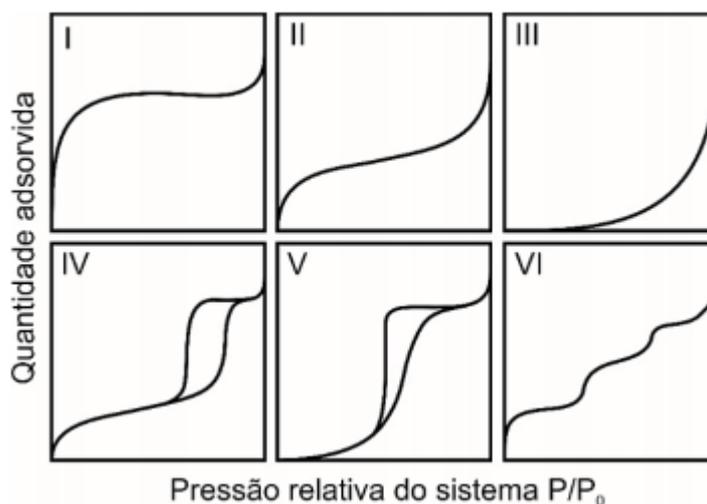
E a estrutura topológica da MOF se torna um dos métodos para se estudar como a rede se comporta e como seus poros e estrutura trabalham. Levando à um grande interesse sobre como as MOFs funcionam e sobre como a porosidade afeta as MOFs. A forma como a estrutura das MOFs é construída gera a criação de espaços entre as ligações e a rede que se forma entre elas, esses poros formados possuem uma área superficial muito elevada, chegando a até $6229 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Wang, 2015). A aplicação das MOFs depende de como a textura e tamanho desses poros estão presentes na estrutura, tanto que na literatura a maioria dos trabalhos apresentados se dá sobre como a porosidade e a estrutura microporosa das MOFs atuam e quais suas propriedades e interações com o meio.

Uma das características das MOFs é sua capacidade de adsorção, um princípio em que ocorre uma interação das moléculas do adsorbato na superfície porosa da MOF, podendo ser de forma química ou física (Henderson, 2009). A adsorção física se baseia em uma atração entre o adsorbato e os átomos ou íons presentes nas MOFs em que o adsorvente e o adsorbato se ligam por interações de Van der Waals, tornando possível a geração de um processo reversível, que não afeta a estrutura do adsorbato, o efeito de adsorção física pode gerar multicamadas de adsorbato (Brandt, 1993). Já a adsorção química se baseia em interações entre adsorvente e adsorbato, como ligações covalentes e interações eletrostáticas, e ao contrário da adsorção física, esse processo leva a formação de monocamada de adsorbato, sendo bastante utilizado como seletividade para gases, gerando um processo geralmente irreversível e seletivo, capturando o gás (Uner, 1997).

Para se entender e saber como utilizar essa porosidade das MOFs se faz necessária a utilização de uma técnica bastante utilizada que é a adsorção física de nitrogênio, N_2 . A adsorção de N_2 tem como função avaliar a porosidade das MOFs, entendendo sua estrutura, tamanho e disposição dos poros, aliada a outras técnicas, pode ajudar também na caracterização da MOF em si, e sua estrutura química (Volfkovich, 2001).

A técnica é realizada através da utilização de N_2 sob temperaturas críticas em torno de 77K em pressão elevada e crescente, onde as moléculas de N_2 são adsorvidas nos poros das redes metalorgânicas. Com isso são obtidos gráficos onde sua função varia de acordo com a quantidade molar de gás, adsorvido ou dessorvido, sobre a variação da pressão que esse gás está sofrendo, em um sistema com temperatura constante, são chamadas de isotermas de adsorção. Cada forma de interação com as moléculas de N_2 gera uma função diferente, sendo possível caracterizar o tipo de porosidade do sólido através dela, e existem seis tipos diferentes de isotermas de adsorção para ajudar na caracterização da porosidade, como pode ser observado na figura 6 (Teixeira, 2001).

Figura 6: Tipos de isotermas de adsorção utilizadas para classificação e caracterização da porosidade dos sólidos.



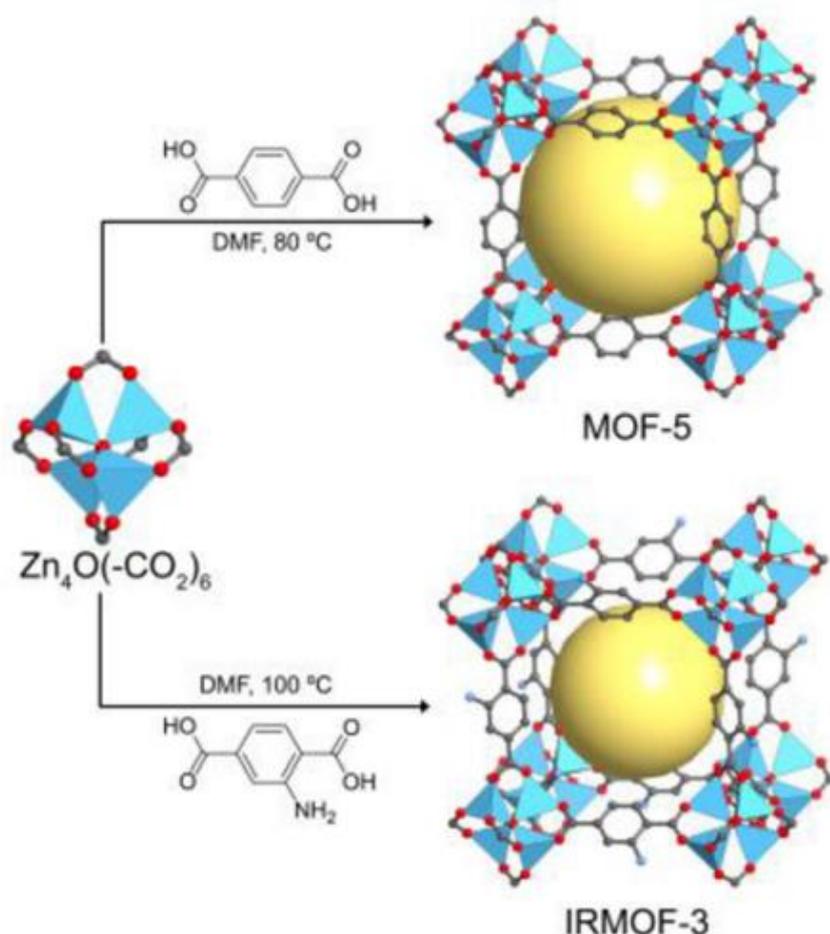
Fonte: Araújo, 2018.

As isotermas do tipo I são relacionadas a sólidos com superfícies externas relativamente pequenas, e sua adsorção está relacionada com o volume do microporo disponível, e não por sua área de superfície interna, um exemplo são as estruturas de carbono ativado. As isotermas de tipo II são relacionadas a sólidos não porosos. As isotermas do tipo III são menos comuns e são reversíveis, elas são características de sistemas em que a interação adsorvente-adsorbato é mais fraca do que a interação adsorbato-adsorbato, por exemplo a adsorção de vapor de água em carbonos não porosos. As isotermas do tipo IV são relacionadas à sólidos mesoporosos, ela segue o mesmo caminho de

isotermas de tipo II e podem ser utilizadas como monocamada ou multicamada de adsorção. As isotermas do tipo V são similares a isotermas do tipo III, no sentido da interação em adsorvente-adsorbato ser fraca, porém ela é encontrada em alguns adsorvente porosos. As isotermas do tipo V são relacionadas a sólidos não porosos com sua superfície quase completamente uniforme (Sing, 1982) (Korman, 2020) (Thi, 2020).

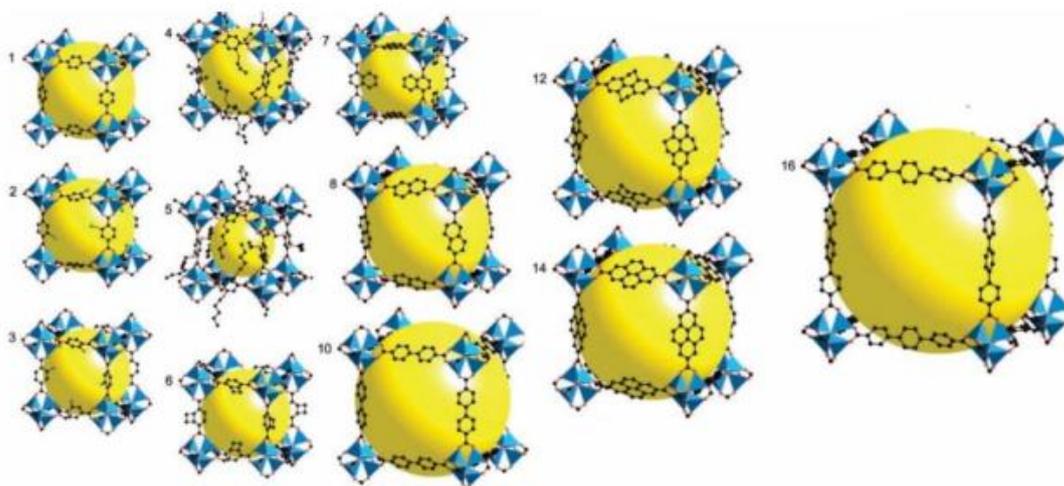
Grande parte das MOFs possuem seus poros classificados como microporos, porém, alguns trabalhos e pesquisadores conseguiram demonstrar que é possível obter redes com poros de tamanhos ajustáveis. As MOF-5 e a IRMOF-3 são representantes, Figuras 7 e 8 (página 13), e esse fato gerou um aumento na síntese de novas MOFs, podendo modificar o tamanho e como as características vão se portar de forma intencional e sistemática (Lyle, 2018).

Figura 7: Exemplos de MOFs com tamanho de porosidade ajustáveis, e a SBU de origem. Esquema de cores: Tetraedro azul = esfera de coordenação dos íons Zn; Cinza = C; Vermelho = O; Azul = N, Esferas amarelas = Espaços vazios.



Fonte: Adaptado de Lyle, 2018.

Figura 8: Estruturas da MOF-5 utilizando-se diferentes *linkers* para se obter tamanhos de poros variando de 3,8 Å à 28,8 Å e baseando-se na mesma SBU.



Fonte: Eddaoudi, 2002.

A porosidade dessas MOFs, embora elevada, com alguns valores chegando até $10.400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Liang, 2017), estava atrelada a presença de moléculas de solvente da síntese, uma vez retirados, a estrutura não era capaz de manter seus microporos. Porém, com a descoberta e síntese da MOF-2, de fórmula $\text{Zn}(\text{BDC})$, foi possível obter uma estrutura com microporosidade permanente, mesmo retirando-se as moléculas hospedeiras de solvente (Li, 1998). Com o uso de vácuo e aquecimento a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, foi possível remover as moléculas de água e DMF sem danificar a estrutura, obtendo uma rede com poros com tamanhos menores do que 20 \AA . Foi observado uma baixa área superficial, entre $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e apesar de pequena a área superficial, a descoberta dessa MOF foi muito importante, pois a partir dela novas MOFs com uso de *linkers* carboxilatos foram sendo descobertas, um exemplo é a MOF-5, citada acima.

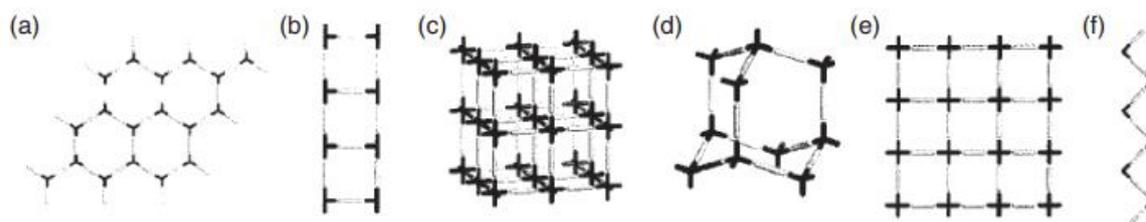
A MOF-5 é considerada uma das estruturas mais importantes e relevantes no campo de estudo de redes metalorgânicas, uma vez que suas propriedades quando foram descobertas conseguiram exceder as expectativas de pesquisa na área. Possui uma área superficial de aproximadamente $2900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e sua isoterma é reversível de tipo I, ou seja, seus microporos são os responsáveis pela grande retenção de moléculas (Li, 1999). Quando descoberta, foi comparada com os materiais clássicos de adsorção, como por exemplo

zeólitas, sílicas e carbonos ativados, apresentando propriedades de adsorção superiores.

2.1.3 Topologia

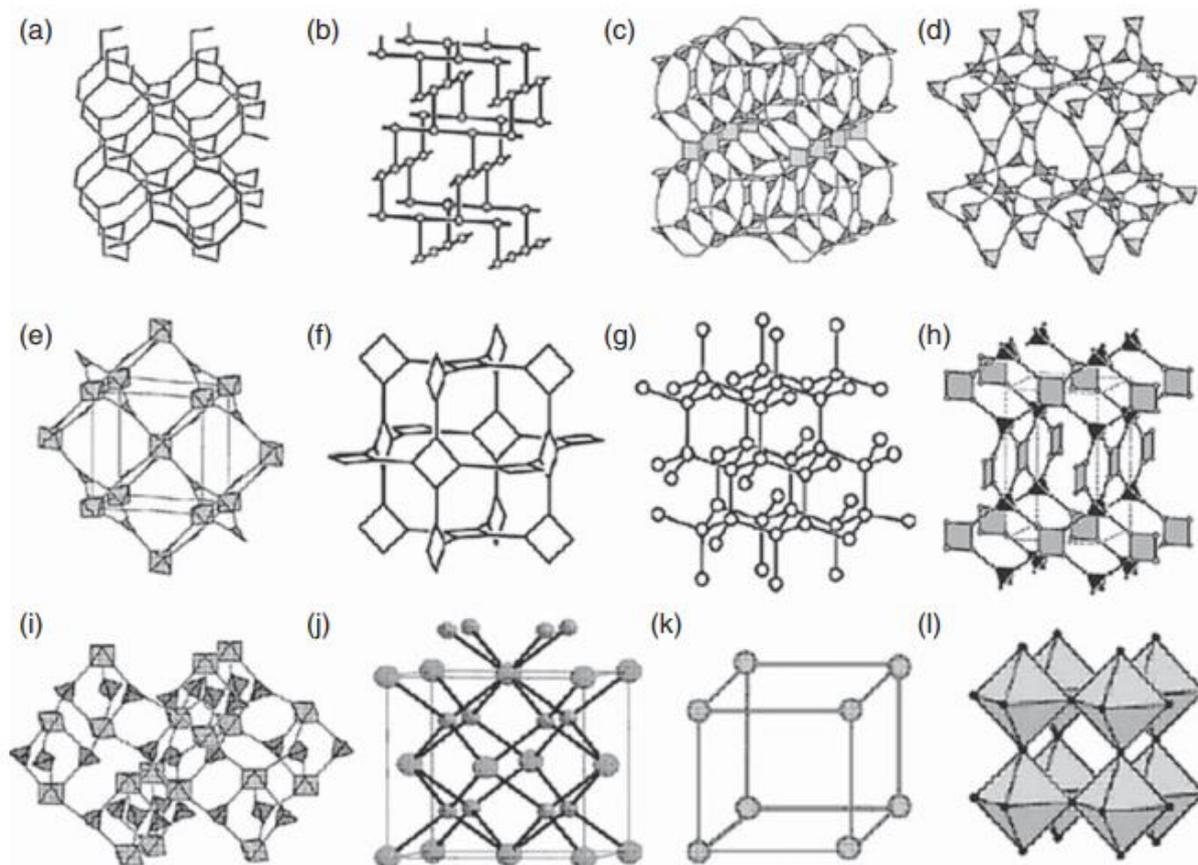
As redes metalorgânicas conseguem formar diversas estruturas com seus ligantes e *clusters* metálicos, com isso, o alcance de formas pode ir desde formas mais simples como estruturas triangulares ou quadradas planares até redes complexas com estruturas 3D de octaedros (Moulton, 2001). A figura 9 mostra alguns exemplos de estruturas e topologias diferentes, variando o modo de ligação entre os íons metálicos e as partes orgânicas (O'Keeffe, 2000). A ideia de como as redes se formam se tornou um campo amplo de estudo pela sua complexidade e variadas formas de realizar as ligações que formam os produtos (Batten, 1998). Quando os vértices estão conectados com N vizinhos, a topologia é nomeada de *N-connected net*. Quando os vértices estão conectados com N vizinhos e alguns com M vizinhos, é chamada de *(N, M)-connected net* (Chang, 1996). A figura 10 (página 15) contém alguns exemplos da topologia de redes metalorgânicas.

Figura 9: Representação esquemática de algumas estruturas mais simples: a) 2D hexagonal, b) 1D escada, c) 3D octaédrica, d) 3D hexagonal diamante, e) 2D grade quadrada, f) 1D cadeia em zigue zague.



Fonte: Moulton, 2001.

Figura 10: Exemplos de redes com topologias mais complexas: a) SrSi_2 , b) ThSi_2 , c) rede diamante, d) CdSO_4 , e) NbO , f) PtS , g) Pt_3O_4 , h) rede borácita, i) rede BN, j) rede BCT, k) rede cúbica, l) ReO_3 com arranjo dividindo cantos do octaedro.



Fonte: O'Keeffe, 2000.

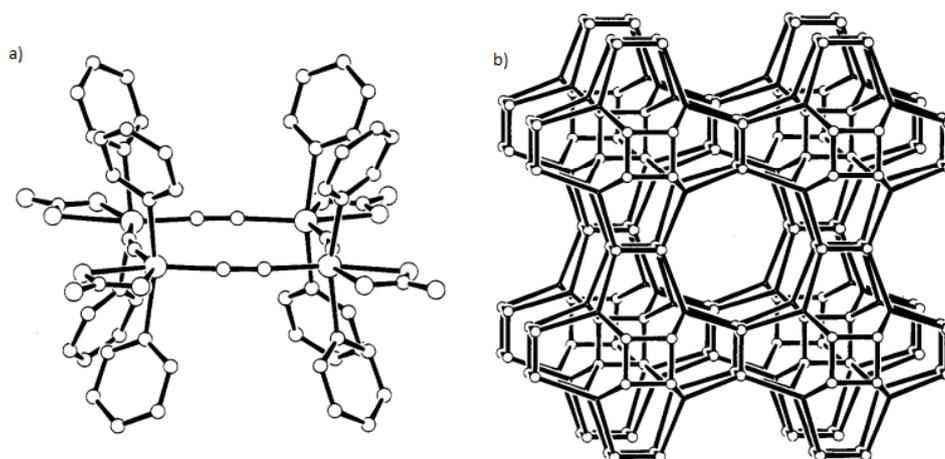
2.2 Dimensionalidade de MOFs

As redes metalorgânicas também podem ser são classificadas de acordo com sua dimensionalidade, ou seja, sua capacidade de formar poros, seus tamanhos e como estes poros são capazes de formar interações com outras partículas. Podem ser classificadas em Dimensionalidades 0D, 1D, 2D e 3D, sendo explicadas neste tópico.

2.2.1 Dimensionalidade 0D

A dimensionalidade 0D representa as MOFs que possuem espaços muito pequenos para permitir a passagem de outras moléculas sobre elas. Através de estudos realizados na rede metalorgânica $[\text{Zn}(\text{CN})(\text{NO}_3)(\text{tpt})_{0,7}](\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4)_{0,75}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,75}$, figura 11 (página 17), foi possível constatar que a mesma possuía espaços muito pequenos em sua estrutura, impedindo até mesmo as menores partículas de penetrarem na estrutura (Batten, 1995). Outro estudo sobre essa mesma MOF revelou que cada espaço era largo o suficiente para acomodar nove moléculas de tetracloroetanos e nove moléculas de metanol, porém, devido a distância entre cada uma das moléculas de Zn_4 paralelas e opostas entre elas mesmas, revelou que as moléculas não conseguiriam sair, ficando aprisionadas nos espaços (Robson, 2000).

Figura 11: Estruturas da MOF $[Zn(CN)(NO_3)(tpt)_{0,7}](C_2H_2Cl_4)_{0,75}(CH_3OH)_{0,75}$. A) estrutura base da rede metalorgânica, $Zn_4(CN)_4(NO_3)_4$. Representado pelos círculos em ordem decrescente estão Zn, O, e C e N do mesmo tamanho, e apenas um anel de cada piridina está sendo representado. B) Parte da MOF com a estrutura em a) arranjada, mostrando um arranjo cúbico de oito gaiolas. Os círculos representam o Zn. As unidades “tpt” são representadas por três raios que irradiam de um ponto no centro da triazina. As unidades ZnCNZn são representadas por ligações diretas Zn – Zn.



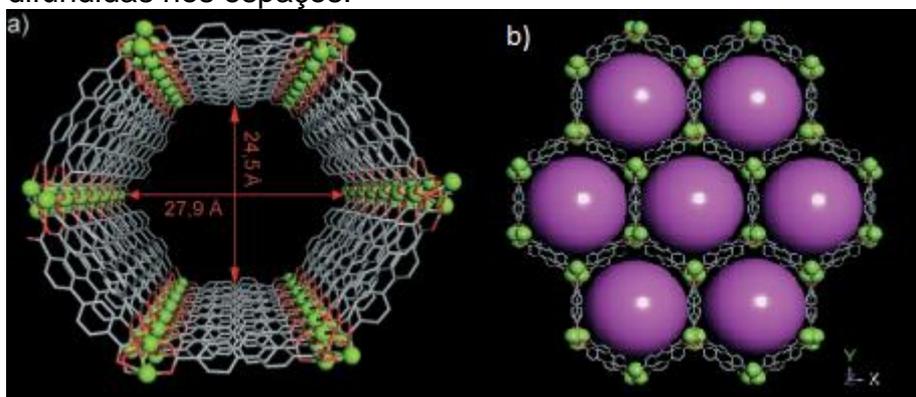
Fonte: Robson, 2000.

2.2.2 Dimensionalidade 1D

De acordo com a definição da IUPAC, um poro que é infinitamente estendido em uma dimensão e é largo o suficiente para permitir a difusão de espécies vizinhas sendo considerado um canal (McCusker, 2003). As redes com dimensionalidades 1D possuem esses canais regulares e bem definidos, permitindo outras substâncias difundirem ao longo de sua estrutura.

Um exemplo é a MOF JUC-48, nessa estrutura os centros metálicos de Cd(II) são ligados por grupos carboxilatos de bpdc (ácido bifênol 4,4-dicarboxílico) para formar cadeias de Cd-O-C que são interligadas por grupos bifênol de bifênildicarboxil, gerando uma rede estrutural 3D com canais hexagonais 1D, com um tamanho de $24,5 \times 27,9 \text{ \AA}$, como pode ser visto na figura 12. Cada um dos canais hexagonais da JUC-48 são estruturas nanotúbicas (Fang, 2007).

Figura 12: Rede metalorgânica JUC-48, em que Cd = verde, O = vermelho e C = cinza. A) representação da estrutura do canal hexagonal. B) representação da MOF, com esferas roxas de $21,1 \text{ \AA}$ representando substâncias que podem ser difundidas nos espaços.



Fonte: Fang, 2007.

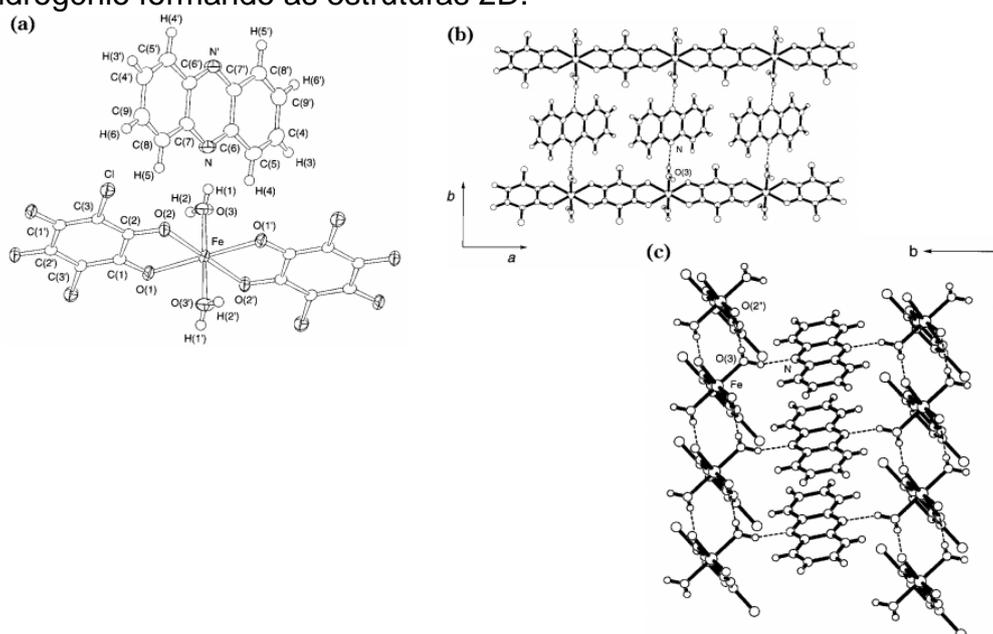
2.2.3 Dimensionalidade 2D

MOFs com dimensionalidades em 2D podem ser classificadas em dois grupos, o primeiro são redes formadas por cadeias em zigue zague, e o segundo são redes formadas por cadeias retas. Nessas estruturas são observados fatores que contribuem para o funcionamento da rede com dimensionalidade 2D e para a obtenção de estruturas cristalinas e formação de cristais. Como por exemplo é a formação de uma estrutura suportada por ligação de hidrogênio 2D, que é

flexível e pode ser manipulada para comportar diversos tipos de moléculas fazendo uso da interação de hidrogênio. Outro fator a ser observado é a seleção cuidadosa de um metal que possibilite a formação da estrutura de ligação de hidrogênio, bem como a conformação das moléculas que podem vir a interagir (Fang, 2011).

Um exemplo da literatura sobre esse tipo de MOF é a estrutura metalorgânica $[M(CA)(H_2O)_2](G)$, em que $M = Fe^{+2}$, Co^{+2} ou Mn^{+2} , H_2CA = ácido cloroanílico, e $G = H_2O$ ou fenazina. Esta estrutura é suportada por interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio, como pode ser vista na Figura 13 (Kawata, 1998).

Figura 13: a) desenho da estrutura da unidade do monômero. B) estrutura da MOF vista de forma plana. C) estrutura espacial da MOF mostrando as ligações de hidrogênio formando as estruturas 2D.



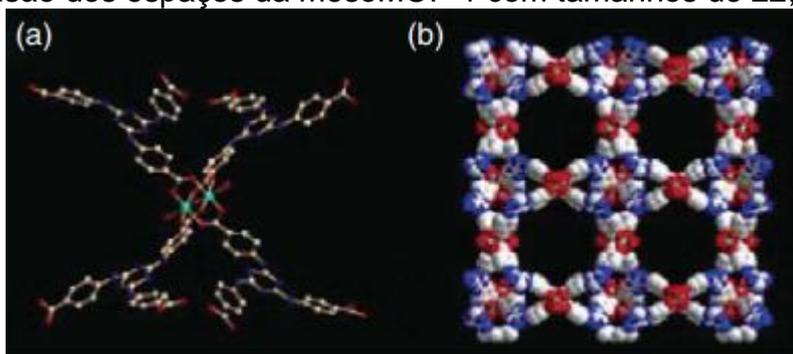
Fonte: Katawa, 1998.

2.2.4 Dimensionalidade 3D

As estruturas de dimensionalidade 3D possuem uma conexão entre os canais 1D de três direções, um exemplo é a mesoMOF-1. Na estrutura supracitada dois átomos de cobre são conectados por quatro grupos carboxilatos, formando uma estrutura em forma de roda de pás SBU com os ligantes H_2O em axial. Cada SBU conecta quatro 4,4',4''-s-triazina-1,3,5-triyltri-

p-aminobenzoato (TATAB) e cada TATAB se liga com três SBUs para formar um octaedro, em que os seis vértices estão conectados com os SBUs e quatro das oito faces estão conectadas com os ligantes TATAB (Fang, 2010) (Wang, 2006), como observado na figura 14.

Figura 14: a) estruturas de forma de roda de pás da mesoMOF-1. B) Estrutura com visão dos espaços da mesoMOF-1 com tamanhos de 22,5 x 26,1 Å.



Fonte: Wang, 2006.

2.3 Síntese / Rotas Sintéticas mais comuns

A síntese de uma MOF se trata de uma etapa extremamente importante para sua aplicação, pois são escolhidos quais ligantes serão utilizados e qual o complexo da MOF. Porém, fatores como temperatura, pressão, tempo de reação, pH e o solvente utilizado também devem ser considerados. Diversas técnicas e rotas sintéticas são utilizadas para se obter as MOFs, como difusão lenta utilizando-se dois solventes, reação hidrotermal/solvotermal, reação eletroquímica, mecanoquímica, microondas e ultrassom (Safaei, 2019).

2.3.1 Difusão

O método se baseia em realizar a interação de várias substâncias gradualmente, em que um dos métodos é a difusão por solventes líquidos com densidades distintas (Abazari, 2019). Inicialmente, formam-se duas camadas com diferentes níveis de concentração, um sendo o *cluster* em um solvente e o outro sendo o ligante orgânico solvatado, geralmente se utilizam solventes diferentes. Estes são divididos por uma camada composta pela mistura desses solventes utilizados, e nessa interface é onde ocorre a reação, gradualmente ocorre a difusão entre as interfaces para a camada central, propiciando a formação de cristais (Bakhtiari, 2018). Já o segundo método mais utilizado consiste na utilização de barreiras físicas para promover a reação gradativa dos reagentes (Yoo, 2018). Algumas rotas utilizam géis como um meio de cristalização e difusão, com o foco de reduzir ainda mais a velocidade de interação, evitando a precipitação rápida do material, promovendo uma cristalização mais efetiva (Moradi, 2018).

Com a utilização correta da técnica de difusão, é esperado a formação de monocristais das estruturas. Esses cristais possibilitam a análise por difração de raio-X, e com isso é possível obter uma resposta com alto grau de qualidade e certificação do composto sintetizado.

2.3.2 Reações Hidrotermais/ Solvoterais

Utilizando-se de reatores em um espaço controlado, similar a uma autoclave, esta técnica faz uso da alta pressão gerada dentro dessa autoclave aliada a uma temperatura controlada, que pode variar desde 80 °C até cerca de

260 °C (Shi, 2004), por um período controlado de tempo. É realizada uma curva de resfriamento, afim de controlar a queda de temperatura da reação até o fim do processo. Dentro do autoclave são adicionados os reagentes juntamente com o solvente utilizado, podendo ser água, justificando o nome hidrotermal, ou outro solvente ou mistura de solventes (solvotermal) e a temperatura é elevada até o valor estipulado, promovendo reações de compostos de difícil interação. Então, após se manter a temperatura escolhida por um determinado tempo pré-estabelecido, o sistema é resfriado continuamente através de uma rampa de resfriamento, podendo se estender por dias, podendo promover a formação de monocristais e/ou policristais.

2.3.3 *Microondas*

A síntese utilizando radiação microondas é muito utilizada para se obter MOFs em alta velocidade, sendo possível também controlar a forma e tamanho das partículas formadas (S.H. Jhung, 2003). Mesmo com a elevada velocidade de síntese, há relatos na literatura que foi possível a formação de cristais (Avila, 2020). Para se utilizar corretamente a técnica, se faz necessário controlar alguns parâmetros, incluindo a adição de soluções saturadas para promover a formação de cristais, e também aumentando a solubilidade em relação a temperatura (Zhang, 2008).

2.3.4 *Reações Eletroquímicas*

As reações eletroquímicas são utilizadas para se produzir MOFs em escalas industriais. Devido a necessidade de temperaturas menores do que as reações solvotermiais e uma velocidade de reação maior quando comparadas as outras técnicas, justifica sua preferência no uso industrial (Y. Wu, *et al*, 2008). Outra vantagem é que devido à alta velocidade de reação, os ânions provenientes dos sais metálicos não formam impurezas na estrutura das MOFs. Por ser produzida em escala industrial, as redes metalorgânicas sintetizadas através das reações eletroquímicas não possuem formação de cristais. A rápida variação nas condições experimentais promovem uma rápida síntese, impedindo essa cristalização, como vista em outros processos, que chega a demorar dias para formação de cristais (U. Mueller, *et al*, 2003).

2.3.5 Reações Mecanoquímicas

As reações mecanoquímicas são processos em que a estrutura molecular é afetada e as ligações são quebradas mecanicamente (G, Kaupp, 2008). Essa metodologia é ambientalmente muito favorável em comparação com as metodologias tradicionais, pois ocorre a diminuição de etapas de sínteses, gerando uma simplificação do processo. Somado a isso, são mais seguras e menos prejudiciais ao meio ambiente devido à ausência de solventes e também possibilitam a obtenção de produtos em um estado químico mais estável (Boldyrev, 2000). Através da força mecânica, uma reação que ocorre através da atuação de forças externas que buscam garantir a formação de cristais durante a síntese (Garay, 2007) (Beyer, 2005).

Produtos que possuem menores massas moleculares podem ser obtidos em tempos curtos de reações, de 10 a 16 minutos (Beldon, 2010). Com isso tornou-se possível a aplicação de metais cujo sais possuíam baixa solubilidade (Willians, 2011). Porém essa técnica possui algumas desvantagens, além de uma limitação de uso, pois óxidos metálicos possuem baixa solubilidade, existe o problema do controle da temperatura no sistema e a variação da força mecânica aplicada. Contudo, seu uso ainda é recomendado na busca de novas estratégias de síntese ou aprimoramento de sínteses já conhecidas (Zhu, 2013).

2.3.6 Sonoquímica

O ultrassom é utilizado na química para promover reações utilizando-se de um sistema de vibrações cíclicas em uma frequência entre 10 MHz a 20kHz. Essa vibração é capaz de criar micro jatos de pressão capazes de ativar as superfícies, além de promover limpeza de vidrarias e objetos em um laboratório químico (Bang, 2010).

Na produção de MOFs, o ultrassom é utilizado como uma alternativa rápida, ambientalmente apropriada (química verde), baixo custo energético e pode ser aplicada em temperatura ambiente (Mason, 2003).

2.4 Principais Aplicações

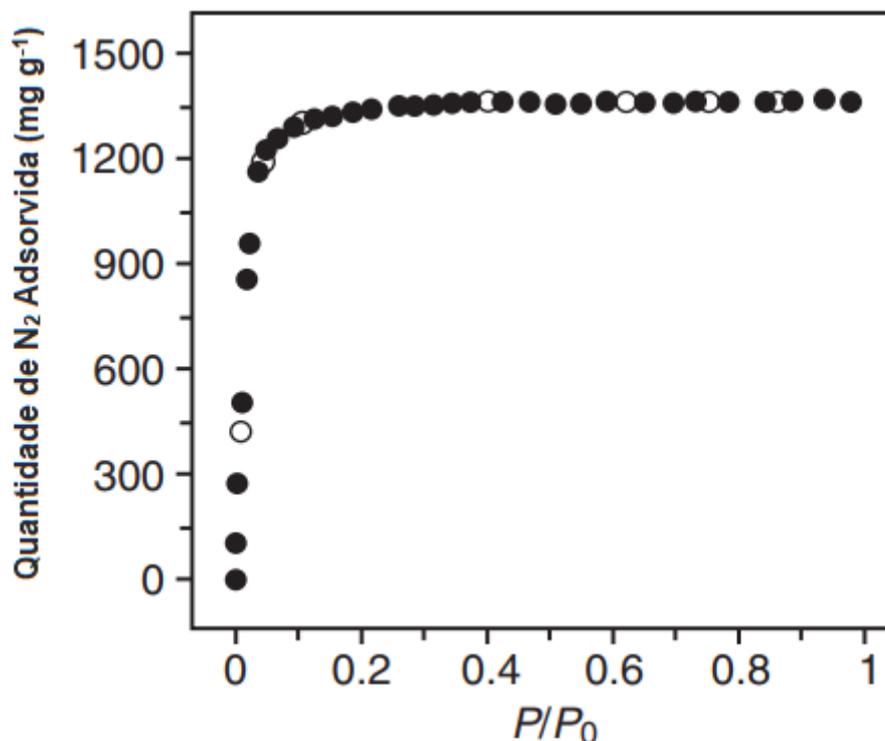
Com tantas possibilidades de características, as MOFs se tornaram extremamente versáteis quanto a sua aplicação, podendo ser utilizadas para adsorção de gases e líquidos, catálise, magnetismo, sensores elétricos e outras aplicações (Fang, 2011).

2.4.1 Armazenamento de Gases

Graças aos seus poros e elevada área de superfície de contato as redes metalorgânicas são excelentes materiais para serem utilizados no armazenamento de gases, principalmente os gases hidrogênio (H_2), metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), superando até mesmo os antigos compostos utilizados, como zeólitas e carvão ativado (Morris, 2008).

O hidrogênio é bastante utilizado como uma molécula fornecedora de energia, sendo muito utilizada uma vez que a maioria dos compostos resultantes após o uso da energia são moléculas de H_2O . E a energia calorífica da reação é quase o triplo quando comparado à reação da gasolina, que possui uma energia de $44,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ enquanto o hidrogênio possui uma energia de $120,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ (Areán, 2008). Através da fissiosorção se torna possível a adsorção de hidrogênio nas vacâncias de MOFs. Para se aumentar a quantidade de H_2 adsorvido aumenta-se a área superficial do adsorvente. Experimentos indicam que ao se fixar a temperatura do sistema à 77K é possível perceber um aumento drástico da sorção de gás no sistema, figura 15 (página 25), mesmo alterando-se pouco a pressão do sistema (Wong-Foy, 2006). Outra maneira de melhorar essa interação entre os gases e a MOF é de controlar os tamanhos dos poros da rede. Com a realização de experimentos acredita-se que um tamanho ótimo de poros está próximo dos 6 Å (Wang, 1999).

Figura 15: Isoterma de sorção de gás nitrogênio do tipo I a 77K correspondente à MOF-177 – [1,3,5-tris(4-carboxilfenil)benzeno]Zn₄. Em que P/P_0 corresponde a diferença da pressão do gás (P) à pressão de saturação (P_0), em que $P_0=746$ torr.



Fonte: Adaptado de Chae, 2004.

A literatura relata uma técnica que consiste em utilizar um catalisador de platina (Pt) em conjunto com a MOF, um processo de quimiossorção através da dissociação do hidrogênio causada pela ação da superfície do metal, enquanto ocorre a fissiossorção do hidrogênio através do contato com os poros da MOF. Gerando um aumento da sorção de hidrogênio na MOF, o método foi denominado de “*hydrogen spillover*”, ou transbordamento de hidrogênio (Li, 2007).

Outro gás interessante de se citar para realizar a sorção em MOFs é o gás metano (CH₄), principalmente devido à sua grande disponibilidade no ambiente, aproximadamente 95% da composição de gás natural é metano (Seewald, 1998) e também ao fato de ter uma capacidade calorífica comparável à da gasolina, enquanto a gasolina possui 44,5 MJ kg⁻¹ o metano possui uma capacidade de 50,0 MJ kg⁻¹ (Areán, 2008), podendo ser um candidato alternativo ao hidrogênio na geração de energia. Apesar de possuir baixo calor de adsorção, em torno de 20 KJ mol⁻¹, o que o torna ideal para usos práticos, ainda falta uma

forma efetiva de armazenar grandes quantidades de metano nas MOFs. Contudo, ainda estão em desenvolvimento pesquisas sobre materiais e estruturas capazes de armazenar o metano nas estruturas, como pode ser observado no quadro 2.

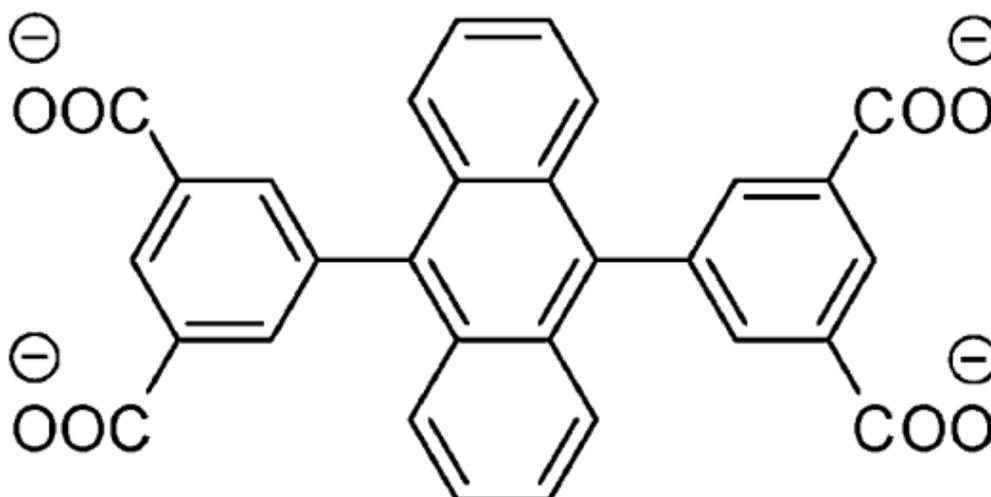
Quadro 2: Adsorção de metano observada em alguns exemplos de MOFs, unidades utilizadas nas condições experimentais são Mpa = Mega pascal, e RT = temperatura ambiente.

Tipo de MOF	Condições Experimentais	Carga máxima observada (wt. %)	Carga máxima observada (v/v)
Co₂(4,41-bipy)₃(NO₃)₄	3,04 Mpa/RT	3,6	71
Cu₂(pzdc)₂(p yz)	3,14 Mpa/RT	1,3	32
Cu₂(pzdc)₂(4,4'-bipy)	3,14 Mpa/RT	3,9	32
Cu₂(pzdc)₂(p ia)	3,14 Mpa/RT	4,4	32
CuSiF₆(4,4'-bipy)₂	3,65 Mpa/RT	9,4	124
IRMOF-6	3,65 Mpa/RT	14,7	155
MIL-53(Al)	3,5 Mpa/RT	10,2	155
MIL-53(Cr)	3,5 Mpa/RT	10,2	165
PCN-14	3,5 Mpa/RT	16	220
PCN-11	3,5 Mpa/RT	14,1	171
HKUST-1	15,0 Mpa/RT	15,7	228
Zn₂(bdc)₂(da bco)	7,5 Mpa/RT	14,3	202
MIL-101	12,5 Mpa/RT	14,2	72

Fonte: Adaptado de Fang, 2011.

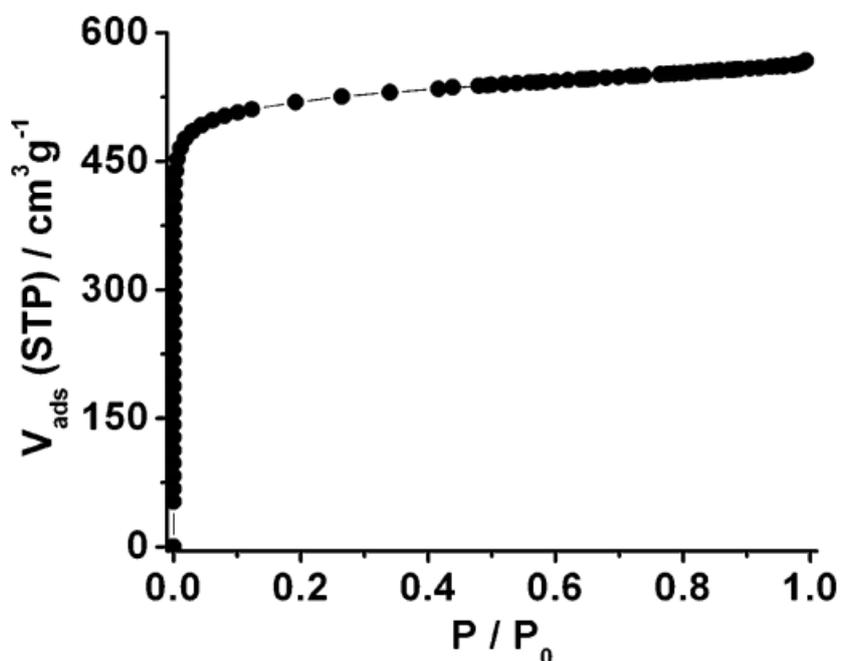
Como observado, para se conseguir colocar quantidades aceitáveis de gás nas MOFs foi necessário a realização de experimentos em altas pressões. A que obteve o melhor rendimento comparado com a pressão utilizada foi a MOF PCN-14. A rede foi desenvolvida com ligante do tipo antraceno, ácido 5,5'-(9,10- Antracenedil)diisofitálico – também conhecido como adip (Figura 16 – página 27) – em reação com cobre (Cu). Concluindo, observou-se que que a PCN-14, através do teste de adsorção de N₂, possuía uma área superficial de 2176 m² g⁻¹, Figura 17 (Ma, 2008).

Figura 16: Estrutura do *linker* antraceno utilizado para a síntese.



Fonte: Ma, 2008.

Figura 17: Isoterma de adsorção de N₂ à 77K do tipo I.



Fonte: Ma, 2008.

Além do estudo dos gases hidrogênio e metano, outro gás chama a atenção quando se experimenta sobre o armazenamento de gases em MOFs, o gás carbônico. E com os avanços e estudos nos campos das redes metalorgânicas as MOFs porosas começaram a ser alternativas aos materiais tradicionais, zeólitas e carbonos ativados. Isso se deve ao fato de que algumas MOFs estão apresentando capacidade de adsorção maior do que as zeólitas e

amostras de carvão ativado já conhecidas, quadro 3 (Himeno, 2005).

Quadro 3: Adsorção de gás carbônico observada em diferentes tipos de MOFs, zeólitas e amostras de carvão ativado.

Adsorvente	Condições Experimentais	Carga máxima observada (mmol g⁻¹)	Carga máxima observada (cm³ cm⁻³)
Silicato	302 K / 3,0 MPa	2,5	123,0
Zeolita NaX	302 K / 3,0 MPa	7,8	147,0
Carvão Ativo NORIT R1	298 K / 3,0 MPa	10,0	96,0
Carvão Ativo Maxsorb	298 K / 3,5 MPa	25,0	162,0
Cu(bpy)(BF₄)₂	273 K / 3,0 MPa	4,0	153,0
MIL53(Al,Cr)	302 K / 2,5 MPa	10,0	224,0
HKUST-1	298 K / 4,2 MPa	10,7	210,0
MIL-47(V)	302 K / 2,0 MPa	11,0	250,0
IRMOF-1	298 K / 3,5 MPa	21,7	290,0
MOF-177	298 K / 4,2 MPa	33,5	320,0
MIL-100(Cr)	304 K / 5,0 MPa	18,0	280,0
MIL-101(Cr)	304 K / 5,0 MPa	40,0	390,0

Fonte: Adaptado de Himeno, 2005.

Para os dados observados, as MOFs foram superiores às zeólitas e carvões ativados comparados. As MOFs que obtiveram os melhores resultados foram a MOF-177 e a MIL-101(Cr). De acordo com estudos foi possível se obter um valor de 320 v/v (quantidade de gás adsorvido por quantidade de MOF volume por volume), que quando comparado com valores de zeólitas comerciais analisadas é possível obter até nove vezes uma quantidade maior de oxigênio adsorvido. Já a unidade MIL-101 com um valor de 390 v/v possui uma carga ainda maior do que a observada na MOF-177, com uma diferença pequena de pressão e temperatura (Millward, 2005) (Llewellyn, 2008). Tais produtos podem

ser alternativas para a remoção do excesso de CO₂ no ambiente, sendo importantes para reduzir os efeitos negativos das atividades humanas sobre o meio ambiente.

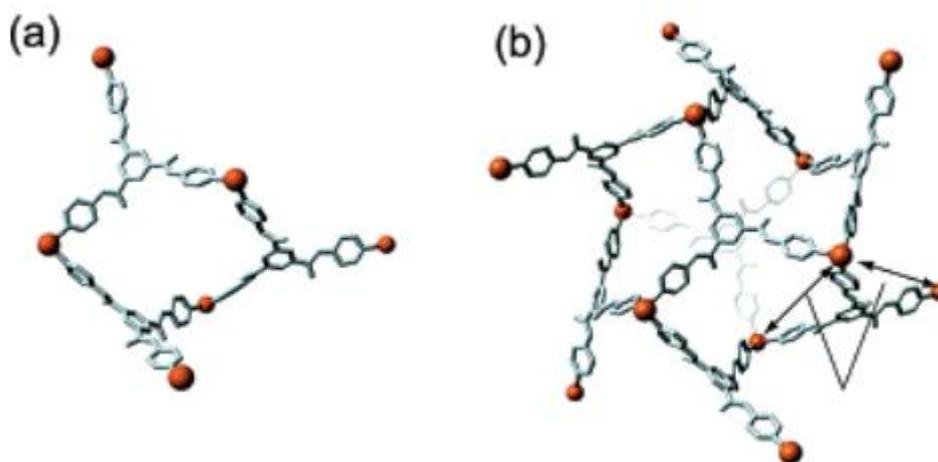
2.4.2 Catálise

O uso de catalisadores para reações químicas vem sendo utilizado desde os primórdios da química. O primeiro uso registrado de catalisadores foi documentado em 1552, através do uso de ácido sulfúrico para catalisar a reação de conversão de álcool para éter (Wisniak, 2010). Desde então, seus usos vêm aumentando cada vez mais, e com fatores tais como, maior facilidade de síntese e as características das MOFs, foram realizados estudos sobre a possibilidade desses tipos de materiais possuírem atividades catalíticas.

Um dos problemas envolvendo o uso de catalisadores é a dificuldade de separar o catalisador do produto após a reação, além da instabilidade do catalisador, porém as MOFs se mostraram promissoras nesses aspectos devido à grande estabilidade de algumas espécies, devido à forma como os *linkers* se ligam com os *clusters*, além do tamanho dos poros formados nessas ligações. Outro fator que torna interessante o estudo das MOFs como catalisadores é o fato de que as redes metalorgânicas são catalisadores heterogêneos, o que torna seu uso ainda mais atrativo, dada a facilidade de separar o catalisador após a reação (Wang, 2018).

Um exemplo de uso de MOFs como catalisadores é a MOF {[Cd(4-btapa)₂(NO₃)₂·6H₂O·2DMF}_n, Figura 18 (página 30), em que 4-btapa é ácido 1,3,5- benzenotricarboxílico tris[*N*-(4-piridil)amida] (Lin, 2014), que demonstrou capacidades catalíticas desejáveis. Para se realizar o teste foi realizada uma reação de condensação de Knoevenagel, uma reação nomeada através do químico Emil Knoevenagel que é uma modificação de um composto carbonil, seguido de uma reação de remoção de água, com o produto final geralmente sendo uma cetona (Ren, 2002), com compostos a base de metileno, que foram manolonitrila, cianoacetato de etila e éster terc-butílico de ácido cianoacético. O resultado foi uma conversão de 98% da manolonitrila, enquanto para os outros compostos, foi observado valores de conversão muito baixos, comprovando a seletividade da MOF como agente catalítico (Hasegawa, 2007).

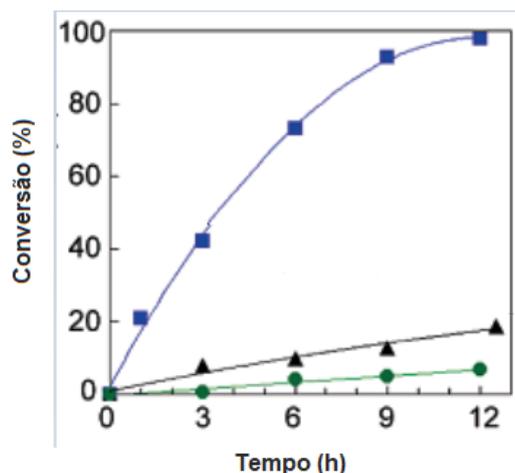
Figura 18: Estrutura cristalina da MOF $\{[\text{Cd}(\text{4-btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$. (a) Anel formado pela ligação de três $\text{Cd}(\text{II})$ octaédricos com três 4-btapa, formando essa estrutura. (b) Expansão da estrutura da MOF para todas as dimensões, formando uma rede com poros com tamanho de 17,5 Å. Esquema de cores: Laranja = $\text{Cd}(\text{II})$ e Cinza = Ligante 4-btapa.



Fonte: Adaptado de Hasegawa, 2007.

Foi também comparada a efetividade do catalisador da MOF com compostos derivados da rede, como a MOF dessolvatada e também apenas com o ligante 4-btapa, Figura 19.

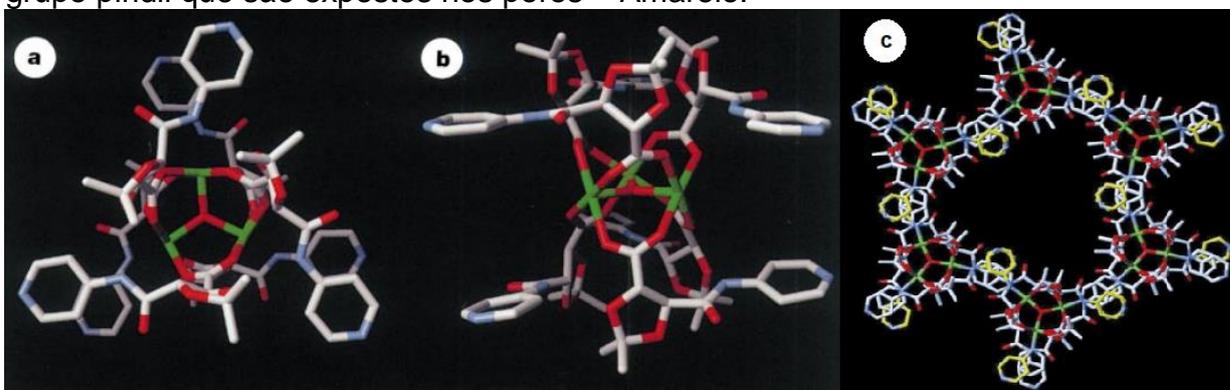
Figura 19: Gráfico de conversão (%) pelo tempo (h) da reação de condensação de Knoevenagel do benzaldeído com malononitrila em benzeno utilizando-se como catalisadores $\{[\text{Cd}(\text{4-btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$, o ligante separado 4-btapa e a MOF dessolvatada. Legenda: Quadrados azuis: $\{[\text{Cd}(\text{4-btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$; Triângulo preto: Ligante 4-ptaba; Círculo verde: MOF dessolvatada.



Fonte: Adaptado de Hasegawa, 2007.

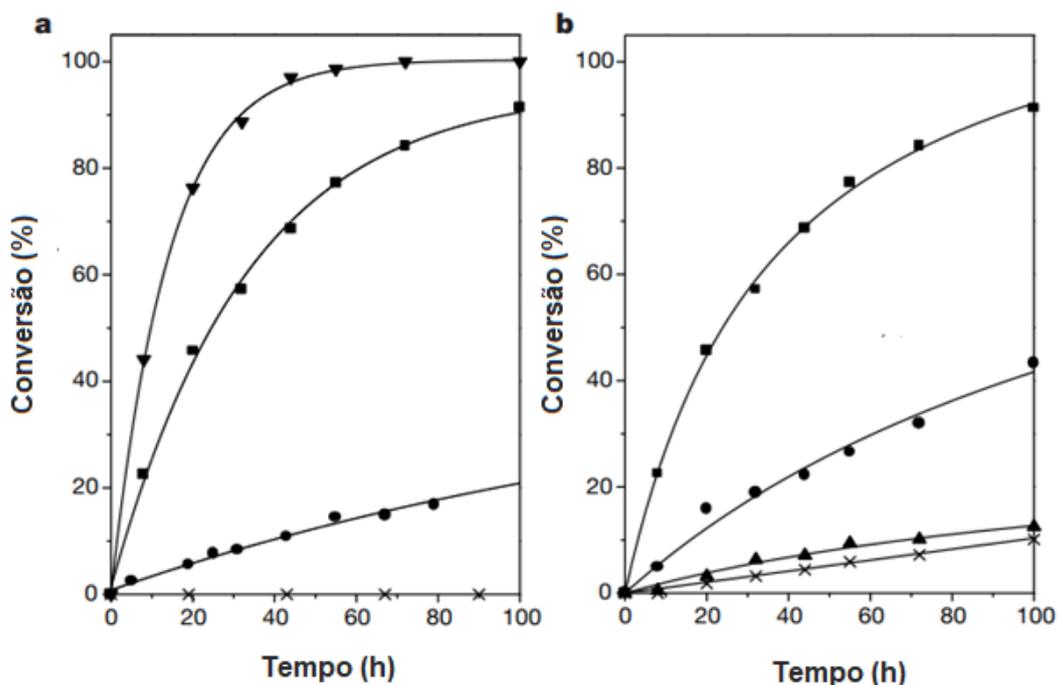
Outro exemplo de utilização de MOF como catalisador foi através da utilização da MOF quiral D-POST-1, Figura 20, de fórmula $[Zn_3(\mu_3-O)(1-H)_6] \cdot 2H_3O \cdot 12H_2O$ como uma transesterificação catalítica para produção de etanol, com um rendimento de 77%, Figura 21. No artigo, os pesquisadores justificam esse alto rendimento com a presença de grupos piridil ativos nos sítios da D-POST-1 (Seo, 2000).

Figura 20: Estruturas das unidades de construção secundária e da MOF. (a) Visão de cima da SBU $[Zn_3(\mu_3-O)(1-H)_6]^{2-}$; (b) Visão lateral da SBU; (c) Estrutura hexagonal da MOF, formada com as SBUs trinucleares. Esquema de cores: Zn = Verde; O = Vermelho; N = Azul; C = Branco; Átomos de C provenientes do grupo piridil que são expostos nos poros = Amarelo.



Fonte: Adaptado de Seo, 2000.

Figura 21: Gráficos de conversão (%) em razão do tempo (h). (a) Conversão do etanol variando o tipo de catalisador utilizado. Legenda: Triângulo = Éster metílico; Quadrado = POST-1; Círculo = Metil-POST-1; X = Sem catalisador utilizado. (b) Conversão de diferentes solventes para analisar a atividade catalítica da POST-1 na transesterificação de diferentes álcoois. Legenda: Quadrado = Etanol; Círculo = Isobutanol; Triângulo = Neopentanol; X = 3,3,3-trifenil 1-propanol.



Fonte: Adaptado de Seo, 2000.

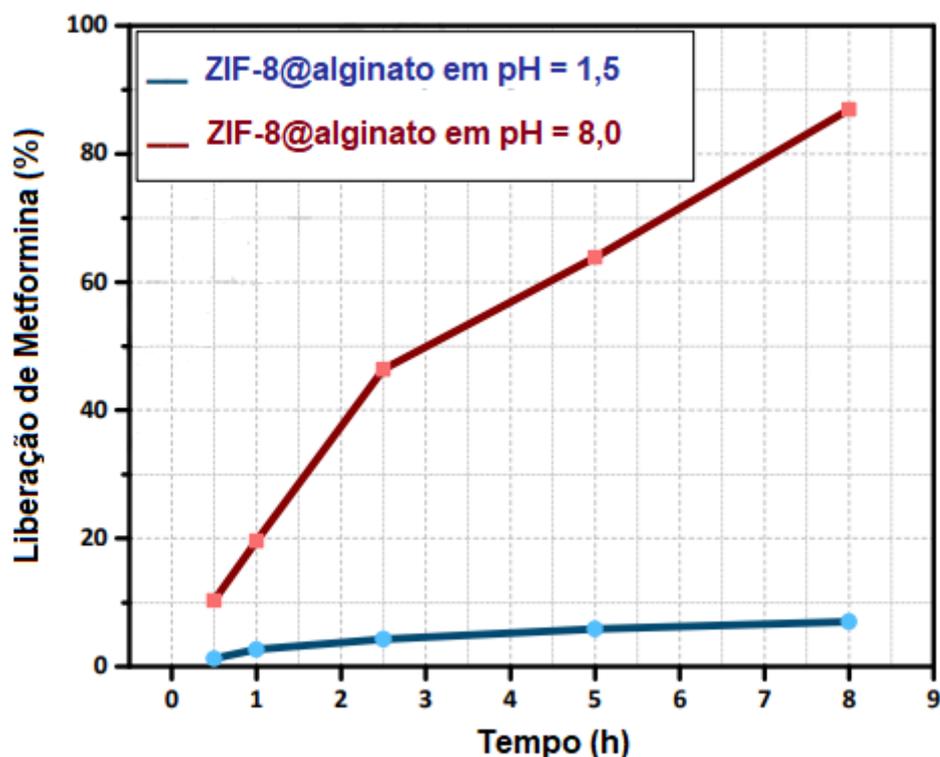
2.4.3 Aplicações em Medicamentos

As MOFs também podem ser utilizadas como vetores de liberação de medicamentos, uma vez que em seus poros é possível armazenar o princípio ativo que será ministrado ao organismo, e controlar sua liberação de maneira a tornar o medicamento menos agressivo ao corpo e aumentar o período de eficiência do mesmo.

Existem vários trabalhos na literatura que utilizam as MOFs como mecanismos de encapsulamento e liberação controlada de medicamentos, um exemplo disso é o uso da MOF ZIF-8 para capturar e liberar lentamente o medicamento metformina, utilizado comumente como tratamento para diabetes. Inicialmente a ZIF-8 foi coberta com nanopartículas de alginato, formando o produto ZIF-8@alginato, e então foi criada uma solução com 400 mg L⁻¹ de metformina em 10 mL e foram adicionadas 50 mg da ZIF-8@alginato por

agitação por 24 horas, conseguindo no final um rendimento de sorção de 83,5%. E para se liberar a droga, foram realizados testes que simulam o trato digestório humano, e no meio com o pH = 8, simulando o intestino grosso, foram notados uma liberação de 84% da carga total da droga, Figura 22, (Vahed, 2019).

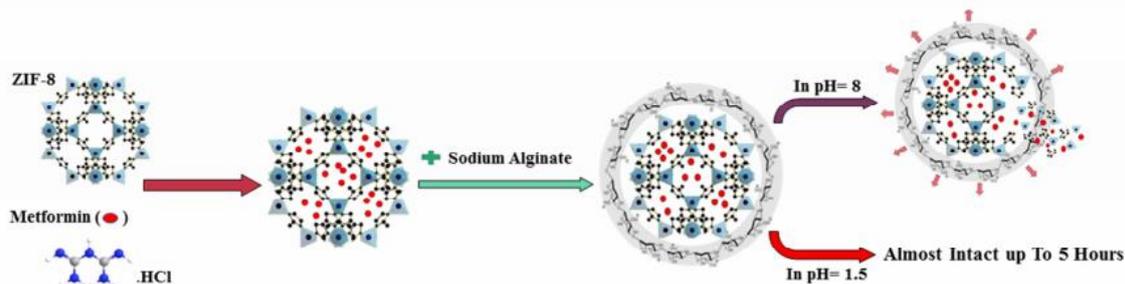
Figura 22: Gráfico comparando a liberação de metformina em relação ao tempo em dois meios de pH diferentes, em que cada meio simula uma parte diferente do trato intestinal.



Fonte: Vahed, 2019.

O processo de liberação da droga não ocorre com eficiência em meio ácido, pois a camada de alginato adicionada protege os poros da ZIF-8@alginato contra os ataques ácidos do meio. Devido à sensibilidade do alginato ele teoricamente reduz de tamanho em meios ácidos, causando um trancamento da MOF dentro da camada, portanto evitando a liberação do medicamento, e uma vez que é transportado para um meio básico ocorre a dissolução do alginato, liberando a MOF e como consequência o medicamento adsorvido em seus poros, Figura 23, (George, 2006).

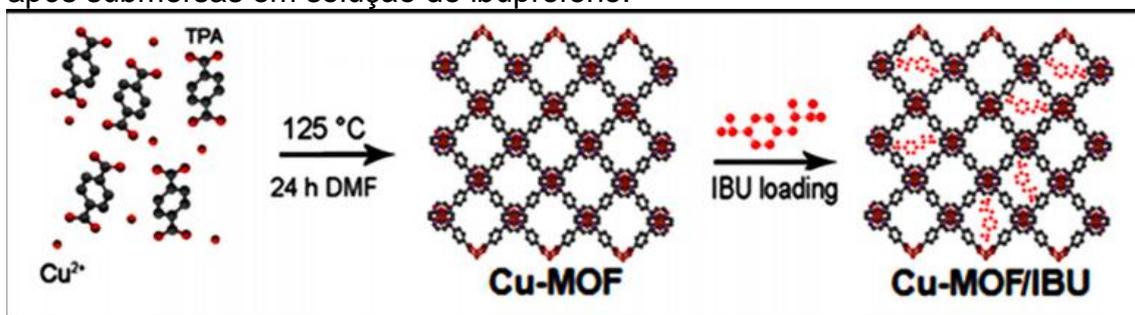
Figura 23: Esquemática do processo de encapsulamento e liberação do medicamento metformina através do uso da ZIF-8 e de alginato de sódio.



Fonte: Vahed, 2019.

Outra utilização de MOFs para medicamentos é a utilização para encapsulamento de ibuprofeno em Cu-MOF, utilizado para tratamento de dores, febres e inflamações genéricas. A adição de ibuprofeno foi realizada através da imersão da MOF em uma solução de ibuprofeno, formando Cu-MOF/IBU, Figura 24, e conseguiu-se um rendimento da sorção de 48,19% (Javanbakht, 2019).

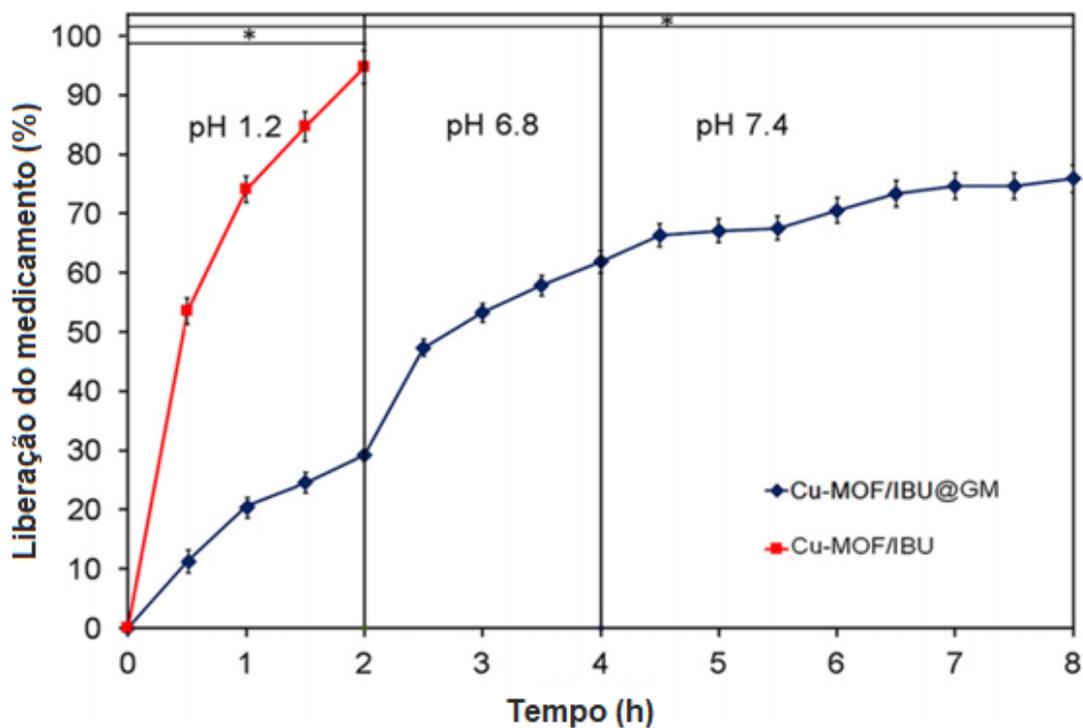
Figura 24: Esquema de síntese da Cu-MOF e da adsorção do ibuprofeno dentro dos poros. A MOF foi sintetizada a partir de *linkers* de ácido tereftálico (TPA) e após submersas em solução de ibuprofeno.



Fonte: Javanbakht, 2019.

Devido à rápida liberação do medicamento, o estudo realizado demonstrou a necessidade da adição de uma camada externa de gelatina na proteção da MOF, gerando a Cu-MOF/IBU@GM, o que aumentou o tempo de retenção do produto no meio simulando o organismo humano, sendo interessante pois o medicamento é liberado de forma gradativa e controlada, Figura 25.

Figura 25: Gráfico demonstrando o comportamento de liberação de ibuprofeno com o passar do tempo entre os dois testes, de Cu-MOF/IBU e Cu-MOF/IBU@GM.



Fonte: Adaptado de Javanbakht, 2019.

Foram também analisadas a toxicidade desse composto frente à células do tipo Caco-2, que são utilizadas como modelo da barreira epitelial intestinal (Lea, 2015). E o resultado foi dado como com baixa toxicidade, sendo possível utilizar o método através da via oral.

2.5 Outros Potenciais de Uso

Além dos exemplos supracitados em usos com armazenamento de gases, catálise, magnetismo e medicamentos, há várias outras aplicações das MOFs.

Foi reportado em estudos que é possível observar propriedades de luminescência, sendo observados três tipos diferentes de abordagens para essa característica (Allendorf, 2009): características intrínsecas da parte inorgânica, ligantes luminescentes e uso de outras moléculas para criar essas características (Suh, 2008). Foi reportado o uso de Lutécio (Lu) em conjunto com a MOF PCN-224 afim de utilizar as características de bioluminescência para possível tratamento de câncer, e durante a reação de transferência de energia entre a PCN-224 e lutécio foi observada a produção de um oxigênio singleto, capaz de atacar e eliminar células cancerígenas (Lin, 2019).

Também podendo ser utilizadas como adsorventes de diferentes materiais devido ao tamanho de seus poros, as MOFs podem ser utilizadas como removedores de tinta. MOFs a base de ferro são utilizadas por fornecer sítios insaturados para adsorção, conseguido remover com sucesso corantes. Um exemplo é o uso da MOF-235, que pode absorver tanto tintas catiônicas quanto ânionicas, sendo utilizadas para remoção de alaranjado de metila (MO) e também vermelho de metila (MR) (Haque, 2011). Existem outras MOFs que são utilizadas como adsorventes, como vistas no Quadro 4.

Quadro 4: Compostos e MOFs derivadas utilizadas como adsorventes de tintas.

MOFs	Área Superficial BET (m ² /g)	Mecanismo
Compostos MOFs baseados em carbono		
ZIF-8	1451,8	
ZIF-8@GO	46,6	Interação π - π
ZIG-8@CNT	79,7	
Ni-MOF	59,8	Ácido - Base de Lewis
GO/Ni-MOF	69,6	
NH ₂ -MIL-68(Al)	1373	Interações Eletrostática, π - π e ligação de hidrogênio
RGO/NH ₂ -MIL-68(Al)	1914	
Ni-MOF	16	Interações Eletrostática e ligação de hidrogênio
GO/Ni-MOF	75	
HKUST-1	575	Interação π - π
GO/HKUST-1	1274	
GO/TMU-23	1274	Interações Eletrostática, ácido base e π - π
MIL-68(In)-NH ₂	526,8	Interação π - π

Continuação...		
GO/MIL-68(In)-NH₂	679,5	
ZIF-67	1470	Interações eletrostática e π - π
rGO/ZIF-67	491	
Compostos MOFs baseados em nanopartículas de metal		
Fe₃O₄/Cu₃(BTC)₂	79,52	Interação π - π e ligação de hidrogênio
Fe₃O₄/Cu₃(BTC)₂	35,4	Interação eletrostática e adsorção física
Fe₃O₄@MIL-100(Fe)	366,14	Interações eletrostática e π - π
MIL-101	2263	Interações eletrostática e π - π
Fe₃O₄/MIL-101	3300	
Fe₃O₄@SiO₂-NH₂@UiO-66	1044	Interação π - π e ligação de hidrogênio
HKUST-1	1316	Interações eletrostática e π - π
Fe₃O₄@SiO₂-NH₂@HKUST-1	1134	

Fonte: Adaptado de Jiang, 2019.

Além do seu uso para remoção de tintas, as MOFs podem ser utilizadas na dessalinização de águas como membranas de filtro de água. Nesses casos é feita uma membrana de matrizes mistas, utilizando-se a MOF com outros compostos para se criar uma estrutura eficiente para o objetivo selecionado (Kadhom, 2018). Utilizando-se de um filme fino composto da UiO-66 ligado a um suporte de fibra de alumínio foi possível desenvolver uma membrana de dessalinização com alto grau de rejeição a íons variados, enquanto mantém elevada permeabilidade a água (Liu, 2015).

As propriedades magnéticas dos materiais são provenientes do movimento rotativo dos elétrons. Os momentos angulares formados por esse giro formam vetores que interagem entre si formando uma espécie de susceptibilidade para o material ser ou não atraído por um ímã (Do PIM, 2016). As MOFs são geralmente classificadas como materiais moleculares, devido à semelhanças entre materiais magnéticos tradicionais, como óxidos de ferro (FeO_x), e às estruturas e fenômenos observados nas redes metalorgânicas. Observa-se, através desse comportamento, interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas (Li, 2020). Utiliza-se também as MOFs como condutores elétricos, principalmente as MOFs baseadas em carbonos e ferro (Zhang, 2019).

Existem uma infinidade de usos para as MOFs e vários trabalhos da literatura demonstram o quão amplo esta área é e o quão grande são as possibilidades de crescimento nas pesquisas, sendo os exemplos supracitados apenas uma pequena fração do enorme potencial presente nas estruturas, ligantes e *clusters* das redes metalorgânicas.

3. Conclusão

Com tantas características, propriedades e aplicações, as MOFs se tornaram materiais de grande visibilidade por toda a química, ainda mais por abranger várias áreas de estudo. Com milhares de estruturas reportadas até hoje, as redes metalorgânicas se tornaram um dos tópicos centrais de estudos da química inorgânica e de materiais nas últimas décadas. A versatilidade das MOFs que possuem potencial para substituir vários materiais industriais clássicos, como zeólitas e carvões ativados, tornou seu estudo ainda mais interessante, pela capacidade de agregar novas tecnologias para remediação de contaminações no meio ambiente, por exemplo.

Com novas tecnologias surgindo e novas técnicas de síntese, a produção de MOFs tem se tornado cada vez mais verde, com menos uso de solventes e etapas para construção da estruturas, e com isso reduzindo seu custo para aumentar a capacidade de aplicação industrial.

Durante a pesquisa realizada para confecção desse trabalho foi possível analisar e compreender mais sobre este tópico ainda pouco estudado se comparado com os outros materiais. O crescimento expressivo do número de trabalhos realizados para compreender e gerar mais conhecimento para a comunidade científica sobre o tema, evidencia a grande relevância que as MOFs têm tido para o desenvolvimento tecnológico. As MOFs têm sido, aplicadas em armazenamento de gases, adsorção, catálise, sensores, magnetismo, separação de substâncias, ótica, liberação de medicamentos, e outras mais possibilidades ainda podem ser encontradas, o que revela as MOFs como um importante e atual campo de pesquisa na área da química.

4. Referências

ABAZARI, R.; MAHJOUR, A. R.; SHARIATI, J.; **Synthesis of a nanostructured pillar MOF with high adsorption capacity towards antibiotics pollutants from aqueous solution.** Journal of Hazardous Materials. 2019, 366, 439–451.

ALLENDORF, M. D.; BAUER, C. A.; BHAKTA, R. K.; HOUK, R. J. T.; **Luminescent metal–organic frameworks.** Chemical Society Reviews, 2009. 38(5), 1330.

ARAÚJO, P.C.C.; et al.; **Uso de carvão ativado na remoção de CO₂.** Scientia Plena 14, 054201 (2018).

ARENAS-VIVO, A.; AVILA, D.; HORCAJADA, P.; **Phase-Selective Microwave Assisted Synthesis of Iron(III) Aminoterephthalate MOFs.** Materials, 13(6), 2020.

AZIZI-Vahed, T.; NAIMI-JAMAL, M. R.; PANAHI, L.; **Alginate-coated ZIF-8 metal-organic framework as a green and bioactive platform for controlled drug release.** Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2019. 49, 570–576.

BAKHTIARI, N.; AZIZIAN, S.; **Nanoporous Carbon Derived from MOF-5: A Superadsorbent for Copper Ions.** ACS Omega, 2018, 3(12), 16954–16959.

BANG, J. H.; SUSLICK, K. S.; **Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials.** Advanced Materials, 22(10), 2010. 1039–1059.

BATTEN, S. R.; et al. **Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines.** CrystEngComm, 2012. 14(9), 3001.

BATTEN, S. R.; HOSKINS, B. F.; ROBSON, R.; **Two Interpenetrating 3D Networks Which Generate Spacious Sealed-Off Compartments Enclosing of the Order of 20 Solvent Molecules in the Structures of**

Zn(CN)(NO₃)(tpt)_{2/3}.solv (tpt = 2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine, solv = $\frac{3}{4}$ C₂H₂Cl₄ $\frac{3}{4}$ CH₃OH or $\frac{3}{2}$ CHCl₃ $\frac{1}{3}$ CH₃OH). Journal of the American Chemical Society, 1995. 117(19), 5385–5386.

BATTEN, S. R.; ROBSON, R.; **Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement**. Angewandte Chemie International Edition, 1998. 37(11), 1460–1494.

BELDON, P. J.; et al.; **Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry**. Angewandte Chemie, 122(50), 2010. 9834–9837.

BERKELEY UNIVERSITY. Yaghi Laboratory. <<http://yaghi.berkeley.edu/>>. Acesso em 25/09/2020.

BEYER, M. K.; CLAUSEN-SCHAUMANN, H.; **Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds**. Chemical Reviews, 105(8), 2005. 2921–2948.

BOLDYREV, V. V.; TKÁCOVÁ, K.; **Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects**. Journal of Materials Synthesis and Processing, 8, 2000. 121–132.

BRANDT, R. K.; HUGHES, M. R.; BOURGET, L. P.; TRUSZKOWSKA K.; GREENLER, R.G.; **The interpretation of CO adsorbed on Pt/SiO₂ of two different particle-size distributions**. Surface Science, 1993. 286, 15-25.

CHAE, H. K.; et al.; **A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals**. Nature, 2004. 427(6974), 523–527.

CHANG, T. K.; CHIANG, Y.; GUO, H-X.; KRESGE, A. J.; MATHEW, L.; POWELL, M. F.; WELLS, J. A.; **Solvent Isotope Effects in H₂O–D₂O Mixtures (Proton Inventories) on Serine-Protease-Catalyzed Hydrolysis Reactions. Influence of Oxyanion Hole Interactions and Medium Effects**. Journal of the American Chemical Society, 1996. 118(37), 8802–8807.

CHAPMAN, K. W.; HALDER, G. J.; CHUPAS, P.; **Pressure-Induced Amorphization and Porosity Modification in a Metal–Organic Framework.** *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131(48), 17546–17547.

CHUI, S. S.; et al.; **A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n.** *Science*, 283(5405), 1999. 1148–1150.

CORMA, A.; GARCÍA, H.; LLABRÉS, F. X.; **Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis.** *Chemical Reviews*, 2010. 110(8), 4606–4655.

DO PIM, W. **Complexos à Base de Ligantes do Tipo Oxamato: Estratégia Metalossupramolecular no Desenvolvimento de Materiais Moleculares e Híbridos Contendo Nanotubos de Carbono de Poucas Paredes.** 2016. 178 f. (Doutorado em Ciências – Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

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

EDDAOUDI, M.; **Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage.** *Science*, 2002. 295(5554), 469–472.

FANG, Q.; SCULLEY, J.; ZHOU, H. C.; ZHU, G.; **Porous Metal-Organic Frameworks.** Elsevier 2011.

FANG, Q-R.; et al.; **Mesoporous Metal–Organic Framework with Rare etb Topology for Hydrogen Storage and Dye Assembly.** *Angewandte Chemie International Edition*, 2007. 46(35), 6638–6642.

FANG, Q-R.; YUAN, D-Q.; SCULLEY, J.; LI, J-R.; HAN, Z-B.; ZHOU, H-C.; **Functional Mesoporous Metal–Organic Frameworks for the Capture of Heavy Metal Ions and Size-Selective Catalysis**. *Inorganic Chemistry*, 2010. 49(24), 11637–11642.

FRISCIC, T.; FÁBIÁN, L.; **Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG)**. *Cryst Eng Comm*, 11(5), 2009. 743-746.

FUJITA, W.; AWAGA, K.; **Ferromagnetic Coordination Polymer Composed of Heterocyclic Thiazyl Radical, 1,3,5-Trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA), and Bis(hexafluoroacetylacetonato)copper(II) (Cu(hfac)₂)**. *Journal of the American Chemical Society*, 2001. 123(15), 3601–3602.

FURUKAWA H.; KO N.; GO Y. B.; ARATANI N.; CHOI S. B.; CHOI E.; YAZAYDIN A. O.; SNURR R. Q.; O'KEEFFE M.; KIM J.; YAGHI O. M.; **Ultra-high porosity in metal-organic frameworks**. *Science*. 2010 Jul 23;329(5990):424-8.

FURUKAWA, H.; GO, Y. B.; KO, N.; PARK, Y. K.; URIBE-ROMO, F. J.; KIM, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M.; **Isorecticular Expansion of Metal-Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals**. *Inorganic Chemistry* 2011; 50: 9147-9152.

GARAY, A. L.; PICHON, A.; JAMES, S. L.; **Solvent-free synthesis of metal complexes**. *Chemical Society Reviews*, 36(6), 2007. 846-856.

GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E.; **Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan — a review**. *Journal of Controlled Release*, 2006. 114(1), 1–14.

HAQUE, E.; JUN, J. W.; JHUNG, S. H.; **Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework**

material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials*, 2011. 185(1), 507–511.

HASEGAWA, S.; et al.; **Three-Dimensional Porous Coordination Polymer Functionalized with Amide Groups Based on Tridentate Ligand: Selective Sorption and Catalysis.** *Journal of the American Chemical Society*. 129(9), 2607–2614.

HENDERSON, A. P. L. N.; SEETOHUL, A. K.; DEAN, P.; RUSSELL, S.; PRUNEANU, Z.; **A Novel Isotherm, Modelling Self-Assembled Monolayer Adsorption and Structural Changes.** *Langmuir*, 2009. 25, 2, 931–938.

HIMENO, S.; KOMATSU, T.; FUJITA, S.; **High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons.** *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2005. 50(2), 369–376.

HORCAJADA, P.; et al; **In depth analysis of the in vivo toxicity of nanoparticles of porous iron(iii) metal–organic frameworks.** *Chemical Science*, 2013. 4(4), 1597.

HORIUCHI, Y.; TOYAO, T.; TAKEUCHI, M.; MATSOUKA, M.; ANPO, M.; **Recent advances in visible-light-responsive photocatalysts for hydrogen production and solar energy conversion – from semiconducting TiO₂ to MOF/PCP photocatalysts.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. 15(32), 13243.

JAVANBAKHT, S.; NEZHAD-MOKHTARI, P.; SHAABANI, A.; ARSALANI, N.; GHORBANI, M.; **Incorporating Cu-based metal-organic framework/drug nanohybrids into gelatin microsphere for ibuprofen oral delivery.** *Materials Science and Engineering: C*, 2019. 96, 302–309.

JHUNG, S. H.; CHANG, J. S.; HWANG, J. S.; PARK, S. E.; **Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating.** *Microporous Mesoporous Mater.* 64. 2003. 33-39

JIANG, D.; et al.; **The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption.** Coordination Chemistry Reviews, 2019. 380, 471–483.

KADHOM, M.; DENG, B.; **Metal-organic frameworks (MOFs) in water filtration membranes for desalination and other applications.** Applied Materials Today, 2018. 11, 219–230.

KAUPP, G.; **Waste-free synthesis and production all across chemistry with the benefit of self- assembled crystal packings.** J. Phys. Org. Chem., 2008, 21, 630–643.

KAWATA, S.; et al.; **Novel Intercalation Host System Based on Transition Metal (Fe²⁺, Co²⁺, Mn²⁺)–Chloranilate Coordination Polymers. Single Crystal Structures and Properties.** Chemistry of Materials, 1998. 10(12), 3902–3912.

KING ABDULLAH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY. Mohamed Eddaoudi. <<https://www.kaust.edu.sa/en/study/faculty/mohamed-eddaoudi>>. Acesso em 25/09/2020.

KORMAN, K. J.; DECKER, G. E.; DWORZAK, M. R.; DEEGAN, M. M.; ANTONIO, A. M.; TAGGART, G. A.; BLOCH, E. D.; **Using Low-Pressure Methane Adsorption Isotherms for Higher-Throughput Screening of Methane Storage Materials.** ACS Applied Materials & Interfaces, 2020.

LEA, T.; **Caco-2 Cell Line. The Impact of Food Bioactives on Health,** 2005. 103–111.

LI, H.; EDDAOUDI, M.; GROU, T. L.; YAGHI, O. M.; **Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate).** Journal of the American Chemical Society, 120(33), 8571–8572.

LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M.; **Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework.** *Nature*, 1999. 402(6759), 276–279.

LI, J. R.; SCULLEY, J.; ZHOU, H. C.; **Metaleorganic frameworks for separations.** *Chem Rev* 2012; 112: 869-932.

LI, Y.; YANG, F. H.; YANG, R. T.; **Kinetics and Mechanistic Model for Hydrogen Spillover on Bridged Metal–Organic Frameworks.** *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. 111(8), 3405–3411.

LI, Z-Y.; LI, X-J.; GAO, X.; ZHANG, F-L.; ZHANG, C.; ZHAI, B.; **Reversible dynamic structural transformation between 3D and 1D Cd-Co heterometallic MOFs showing switchable spin-canted antiferromagnetism.** *Crystal Growth & Design*, 2020.

LIANG, J.; LIANG, Z.; ZOU, R.; ZHAO, Y.; **Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal-Organic Frameworks.** *Advanced Materials*, 2017. 29(30), 1701139.

LIN, W.; GONG, J.; FANG, L.; JIANG, K.; **A photodynamic system based on endogenous bioluminescence for in vitro anticancer studies.** *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2019.

LIN, Z-J.; LU, J.; HONG, M.; CAO, R.; **Metal–organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications.** *Chem. Soc. Rev.*, 2014. 43(16), 5867–5895.

LIU, X.; DEMIR, N. K.; WU, Z.; LI, K.; **Highly Water-Stable Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 Membranes Supported on Alumina Hollow Fibers for Desalination.** *Journal of the American Chemical Society*, 2015. 137(22), 6999–7002.

LLEWELLYN, P. L.; et al.; **High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101**. *Langmuir*, 2008. 24(14), 7245–7250

LYLE, S. J.; FLAIG, R. W.; CORDOVA, K. E.; YAGHI, O. M.; **Facilitating Laboratory Research Experience Using Reticular Chemistry**. *Journal of Chemical Education*, 2018.

MA, S.; SUN, D.; SIMMONS, J. M.; COLLIER, C. D.; YUAN, D.; ZHOU, H.-C.; **Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake**. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. 130(3), 1012–1016.

MA, S.; ZHOU, H.-C.; **Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications**. *Chem. Commun.*, 2010. 46(1), 44–53.

MASON, T. J.; PETERNS, D.; **In Practical Sonochemistry: Power Ultrasound Uses and Applications**, Horwood Publishing, Chichester, 2 Edição, 154 p. 2003. MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Mircea Dinca. <<https://chemistry.mit.edu/profile/mircea-dinca/>>. Acesso em 25/09/2020.

MCCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G.; **Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003. 58(1), 3–13.

MILLWARD, A. R.; YAGHI, O. M.; **Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature**. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. 127(51), 17998–17999.

MORADI, E., RAHIMI, R.; SAFARIFARD, V.; **Sonochemically synthesized microporous metal-organic framework representing unique selectivity for detection of Fe³⁺ ions**. *Polyhedron*, 2018.

MORRIS, R. E.; WHEATLEY, P. S.; **Gas Storage in Nanoporous Materials**. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. 47(27), 4966–4981.

MOULTON, B.; ZAWOROTKO, M. J.; **From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids**. *Chemical Reviews*, 2001. 101(6), 1629–1658.

MUELLER, U.; SCHUBERT, M.; TEICH, F.; PUETTER, H.; SCHIERLE-ARNDT, K.; PASTRE, J.; **Metal-organic frameworks-prospective industrial applications**. *J. Mater. Chem.* 16. 2006. 626-636.

MUNCH, A. S.; LOHSE, M. S.; HAUSDORF, S.; SCHREIBER, G.; ZACHER, D.; FISCHER, R. A.; MERTENS, F. O. R. L.; **Room temperature preparation method for thin MOF-5 films on metal and fused silica surfaces using the controlled SBU approach**. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012. 159, 132–138.

NEMEC, P.; FIEBIG, M.; KAMPFRATH, T.; KIMEL, A. V.; **Antiferromagnetic opto-spintronics**. *Nature Physics*, 2018. 14(3), 229–241.

NORTH WESTERN. About Omark Farha.
<<https://sites.northwestern.edu/omarkfarha/about/>>. Acesso em 25/09/2020.

NORTH WESTERN. Snurr Randall.
<<https://www.mccormick.northwestern.edu/research-faculty/directory/profiles/snurr-randall.html>>. Acesso em 25/09/2020.

O'KEEFFE, M.; EDDAOUDI, M.; LI, H.; REINEKE, T.; YAGHI, O. M.; **Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles**. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000. 152(1), 3–20.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G.; **Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise**. *Química Nova*, 2014. 37(1), 123–133.

REN, Z.; CAO, W.; TONG, W.; JING, X.; **Knoevenagel Condensation of Aldehydes with Cyclic Active Methylene Compounds in Water**. *Synthetic Communications*, 2002. 32(13), 1947–1952.

RICCO, R.; et al.; **Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Environmental Applications. Capítulo 12. MOF-based devices for detection and removal of environmental pollutants**. 2019; 383-426.

ROBSON, R.; **A net-based approach to coordination polymers**. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2000. (21), 3735–3744.

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

SAFAEI, M.; et al.; **A review on metal-organic frameworks: Synthesis and Applications**. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2019.

SCHINDLER, B. J.; et al.; **MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption**. *Chemical Engineering Science*, 2011. 66(2), 163–170.

SCHOEDEL A.; LI M.; LI D.; O'KEEFFE M.; YAGHI O.M.; **Structures of Metal-Organic Frameworks with Rod Secondary Building Units**. *Chem Rev*. 2016 Oct 12;116(19):12466-12535.

SEEWALG, J. S.; BENITEZ-NELSON, B. C.; WHELAN, J. K.; **Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998. 62(9), 1599–1617.

SEO, J. S.; WHANG, D.; LEE, H.; JUN, S. I.; OH, J.; JEON, Y. J.; KIM, K.; **A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and catalysis**. *Nature*, 2000. 404(6781), 982–986.

SHARMIN, E.; ZAFAR, F.; **Metal-Organic Frameworks. Introductory Chapter-MOFs.** 2016; 3-17.

SHI, X.; ZHU, G.; QIU, S.; HUANG, K.; YU, J.; XU, R.; **Zn₂[(S)-O₃PCH₂NHC₄H₇CO₂]₂: A Homochiral 3D Zinc Phosphonate with Helical Channels.** *Angewandte Chemie International Edition.* 2004, 43(47), 6482–6485.

SING, K. S. W.; **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.** *Pure and Applied Chemistry*, 1982. 54(11), 2201–2218.

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

SUH, M. P.; CHEON, Y. E.; LEE, E. Y.; **Syntheses and functions of porous metallosupramolecular networks.** *Coordination Chemistry Reviews*, 2008. 252(8-9), 1007–1026.

SUN, L.; LI, Y.; SHI, H.; **A Ketone Functionalized Gd(III)-MOF with Low Cytotoxicity for Anti-Cancer Drug Delivery and Inhibiting Human Liver Cancer Cells.** *J Clust Sci*, 2019. 30, 251–258.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S.; **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** *Química Nova*, 2001. 24(6).

TEXAS A&M UNIVERSITY. Hongcai Zhou.
<<https://www.chem.tamu.edu/faculty/hongcai-zhou/>>. Acesso em 25/09/2020.

THI, H. T.; LE-HOANG, A.; HUU, T. P.; DINH, T. N.; CHANG, S. W.; CHUNG, W. J.; NGUYEN, D. D.; **Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste.** *Science of The Total Environment*, 138325, 2020.

UNER, D.O.; SAVARGOANKAR, N.; PRUSKI, M.; KING, T. S.; **The effects of alkali promoters on the dynamics of hydrogen chemisorption and syngas reaction kinetics on Ru/SiO₂ catalysts**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997. 109, 315-324.

UNIVERSITY OF CHICAGO. Wenbin Lin - James Frank Professor of Chemistry. <<https://chemistry.uchicago.edu/faculty/wenbin-lin-james-franck-professor-of-chemistry>>. Acesso em 25/09/2020.

UNIVERSITY OF NEBRASKA-LINCOLN. Jian Zhang. <<https://chem.unl.edu/jian-zhang>>. Acesso em 25/09/2020.

VAGIN, S.; OTT, A. K.; RIEGER, B.; **Paddle-Wheel Zinc Carboxylate Clusters as Building Units for Metal-Organic Frameworks**. *Chemie Ingenieur Technik*, 2007. 79(6), 767–780.

VALIZADEH, B.; NGUYEN, T. N.; STYLIANOU, K. C.; **Shape engineering of metal–organic frameworks**. *Polyhedron*, 2018. 145, 1–15.

VAN-DEN-BERG, A. W. C.; AREÁN, C. O.; **Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives**. *Chem. Commun.*, 2008. (6), 668–681.

VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M.; **Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis**. *Chemical Society Reviews*, 2015. 44(20), 7342–7370.

VOLFKOVICH, Y.; BAGOTZKY, V.; SOSENKIN, V.; BLINOV, I.; **The standard contact porosimetry**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001. 187-188, 349–365.

WANG, L.; YANG, R. T.; YANG, J.; **Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells. Capítulo 6. Nanostructured Adsorbents for Hydrogen Storage**. 2013.

WANG, Q.; JOHNSON, J. K.; **Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores.** *The Journal of Chemical Physics*, 1999. 110(1), 577–586.

WANG, T. C.; BURY, W.; GÓMEZ-GUALDRÓN, D. A.; VERMEULEN, N. A.; MONDLOCH, J. E.; DERIA, P.; FARHA, O. K.; **Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the Applicability of the BET Theory.** *Journal of the American Chemical Society*, 2015. 137(10), 3585–3591.

WANG, W.; CUI, L.; SUN, P.; SHI, L.; YUE, C.; LI, F.; **Reusable N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts and Beyond: A Perspective on Recycling Strategies.** *Chemical Reviews*, 2018.

WANG, X-S.; MA, S.; SUN, D.; PARKIN, S.; ZHOU, H-C.; **A Mesoporous Metal–Organic Framework with Permanent Porosity.** *Journal of the American Chemical Society*, 2006. 128(51), 16474–16475.

WEN, J.; FANG, Y.; ZENG, G.; **Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metal–organic frameworks: A review of studies from the last decade.** *Chemosphere*, 2018. 201, 627–643.

WILLIAMS, C. E.; et al.; **Tripodal imidazole frameworks: Reversible vapour sorption both with and without significant structural changes.** *Dalton Trans.*, 40(3), 2011. 573–582.

WISNIAK, J.; **The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes.** *Educación Química*, 2010. 21(1), 60–69.

WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J.; YAGHI, O. M.; **Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal–Organic Frameworks.** *Journal of the American Chemical Society*, 2006. 128(11), 3494–3495.

WU, Y.; KOBAYASHI, A.; HALDER, G. J.; PETERSON, V. K.; CHAPMAN, K. W.; LOCK, N.; SOUTHON, P. D.; KEPERT, C.J.; **Negative Thermal expansion in the metal-organic framework material Cu₃ (1, 3, 5-benzenetricarboxylate)₂**. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47. 2008. 8929-8932.

YOO, J.; RYU, U.; KWON, W.; CHOI, K. M.; **A multi-dye Containing MOF for the Ratiometric Detection and Simultaneous Removal of Cr₂O₇²⁻ in the Presence of Interfering Ions**. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018.

ZHANG, S.; JANG, M-S.; LEE, J.; PUTHIARAJ, P.; AHN, W-S.; **Zeolite-like metal organic framework (ZMOF) with a rho topology for a CO₂ cycloaddition to epoxides**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020.

ZHANG, W-X.; YANG, Y-Y.; ZAI, S-B.; WENG N. G S.; CHEN, X-M. **Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Dinuclear Copper(II)–Lanthanide(III) Complexes Bridged by 2-Hydroxymethyl-1-methylimidazole**. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008(5), 679–685.

ZHANG, X.; et al.; **Enhanced hydrophobic UiO-66 (University of Oslo 66) metal-organic framework with high capacity and selectivity for toluene capture from high humid air**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018.

ZHANG, X.; et al.; **MOF-derived ZrO₂/C nanocomposite for efficient electromagnetic wave absorption**. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2019

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

ZHOU, H-C.; LONG, J. R.; YAGHI; O. M.; **Introduction to Metal–Organic Frameworks**. *Chemical Reviews*, 2012. 112(2), 673–674.

ZHU, S-E.; LI, F.; WANG, G-W.; **Mechanochemistry of fullerenes and related materials**. *Chemical Society Reviews* 2013. 42(18), 7535

