

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

JÚLIA DE CASTRO ZANELLA

**NANOESTRUTURAS DE CARBONO E MOFs (METAL-
ORGANIC FRAMEWORKS): AS INOVAÇÕES E
PERSPECTIVAS DA NANOTECNOLOGIA**

CAMPINAS/SP

2022

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

JÚLIA DE CASTRO ZANELLA

**NANOESTRUTURAS DE CARBONO E MOFs (METAL-
ORGANIC FRAMEWORKS): AS INOVAÇÕES E
PERSPECTIVAS DA NANOTECNOLOGIA**

Trabalho de Graduação apresentado como pré-requisito para a conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da Faculdade de Tecnologia de Campinas, elaborado sob a orientação do Prof. Dr. Fabio Mazzariol Santiciolli.

CAMPINAS/SP

2022

FICHA CATALOGRÁFICA
CEETEPS - FATEC Campinas - Biblioteca

Z28n

ZANELLA, Júlia de Castro

Nanoestruturas de carbono e MOFs (Metal-organic Frameworks): as inovações e perspectivas da nanotecnologia. Júlia de Castro Zanella. Campinas, 2022.

56 p.; 30 cm.

Trabalho de Graduação do Curso de Processos Químicos – Faculdade de Tecnologia de Campinas.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Mazzariol Santiciolli.

1. Nanoestruturas de carbono. 2. Metal-organic frameworks. 3. Nanotecnologia. 4. Aplicação de nanomateriais. I. Autor. II. Faculdade de Tecnologia de Campinas. III. Título.

CDD 547.01

Catálogo-na-fonte: Bibliotecária: Aparecida Stradiotto Mendes – CRB8/6553

TG PQ 22.1

Júlia de Castro Zanella

Nanoestruturas de carbono e MOFs (Metal-Organic Frameworks): as inovações e perspectivas da nanotecnologia

Trabalho de Graduação apresentado como exigência parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos, pelo CEETEPS / Faculdade de Tecnologia – Fatec Campinas.

Campinas, 25 de junho de 2022.

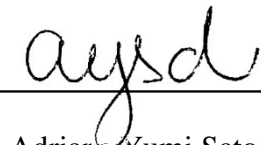
BANCA EXAMINADORA



Fábio Mazzariol Santiciolli
Fatec Campinas



Robson Canuto da Silva
FATEC Campinas



Adriana Yumi Sato Duarte
Centro Universitário Nossa Senhora do Patrocínio

RESUMO

A nanotecnologia é conhecida por ser a tendência científica do século XXI, uma vez que é capaz de produzir materiais com propriedades distintas e, muitas vezes, superiores àqueles de dimensões macroscópicas. Dentre a variedade de materiais descobertos e sintetizados, as nanoestruturas de carbono e as estruturas metal-orgânicas (*Metal-organic Frameworks* – MOFs) ganham cada vez mais destaque pelas suas características singulares e de alto interesse. As nanoestruturas de carbono são formas alotrópicas do carbono, com dimensões entre 1-100 nm, e as MOFs são materiais porosos formados a partir da ligação entre espécies metálicas e moléculas orgânicas. Ambas as classes de materiais possuem grande potencial de aplicabilidade em inúmeros sistemas. No presente trabalho, será apresentada uma revisão literária acerca das propriedades e aplicações das nanoestruturas de carbono conhecidas como nanotubos, nanodots e nano-onions, bem como das estruturas metal-orgânicas denominadas MOF-5, HKUST-1 e ZIF-8.

Palavras-chave: nanoestruturas de carbono; metal-organic frameworks; nanotecnologia; aplicação de nanomateriais.

ABSTRACT

Nanotechnology is known to be the scientific trend of XXI century, once is able to produce materials with different and even better properties than the ones made in macroscopic scale. Among all synthesized materials, carbon nanostructures and metal-organic frameworks (MOFs) stand out thanks to their unique features. Carbon nanostructures are allotropic forms of carbon with dimensions between 1-100 nm, and MOFs are porous materials made of chemical bonds between metal species and organic molecules. Both materials have great potential applicability. This work provides a review about the properties and applications of carbon nanotubes, carbon nanodots and carbon nano-onions, as well as MOF-5, ZIF-8 and HKUST-1.

Keywords: carbon nanostructures; metal-organic frameworks; nanotechnology; nanomaterials applicability.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Metodologias de obtenção de nanopartículas.....	10
FIGURA 2 – Representação de nanoestruturas de carbono.....	14
FIGURA 3 – Representação de (a) SWCNTs e (b) MWCNTs.....	15
FIGURA 3.1 – Diferentes conformações dos NCTs.....	16
FIGURA 4 – Representação da estrutura de um <i>C-dot</i>	17
FIGURA 5 – Representação da estrutura de uma CNO.....	18
FIGURA 6 – Estrutura básica das MOFs.....	20
FIGURA 7 – Estrutura da MOF-5.....	22
FIGURA 8 – Estrutura do HKUST-1.....	23
FIGURA 9 – Estrutura do ZIF-8.....	24
FIGURA 10 – Alguns dos ligantes orgânicos empregados na síntese de MOFs.....	25

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Principais métodos de síntese de MOFs.....	26
TABELA 2 - Artigos sobre nanotubos de carbono.....	29
TABELA 3 - Artigos sobre <i>nanodots</i> de carbono.....	30
TABELA 4 - Artigos sobre <i>nano-onions</i> de carbono.....	30
TABELA 5 - Artigos sobre MOF-5.....	31
TABELA 6 - Artigos sobre HKUST-1.....	31
TABELA 7 - Artigos sobre ZIF-8.....	32
TABELA 8 – Métodos de síntese de NTCs.....	34
TABELA 9 – Síntese de <i>C-dots</i> por métodos <i>Top-down</i>	36
TABELA 10 – Síntese de <i>C-dots</i> por métodos <i>Bottom-up</i>	37
TABELA 11 – Principais meios para síntese de CNOs.....	38
TABELA 12 – Síntese de MOF-5 reportada pelos autores escolhidos.....	40
TABELA 13 – Métodos de síntese de ZIF-8 apresentados pelos autores selecionados.....	43
TABELA 14 – Métodos de síntese de HKUST-1 apresentados pelos autores selecionados....	44

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1 Justificativa	10
1.2 Objetivo	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 Nanotecnologia	12
2.2 Formas de Carbono	13
2.3 Nanoestruturas de Carbono.....	14
2.3.1 Nanotubos de Carbono (NCTs).....	15
2.3.2 Nanodots de Carbono (<i>C-dots</i>).....	16
2.3.3 <i>Nano-onions</i> de Carbono (CNOs)	18
2.4 Compostos de Coordenação.....	19
2.5 MOFs (<i>Metal-organic Frameworks</i>)	20
2.5.1 MOF-5	22
2.5.2 HKUST-1	23
2.5.3 ZIF-8.....	24
2.5.4 Síntese de MOFs.....	25
2.5.5 Aplicações de MOFs	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Nanotubos de Carbono (NTCs)	32
4.2 <i>Nanodots</i> de Carbono (<i>C-dots</i>)	36
4.3 <i>Nano-onions</i> de Carbono (CNOs).....	38
4.4 MOF-5	40
4.5 ZIF-8	42
4.6 HKUST-1.....	44
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1. INTRODUÇÃO

O setor industrial foi, ao longo da história, o principal responsável pelo desenvolvimento econômico da sociedade, bem como está diretamente relacionado ao surgimento de novas tecnologias em materiais, métodos e até fontes de energia. A primeira revolução industrial teve como destaque o motor a vapor, seguida por outras revoluções envolvendo a eletricidade e a química e os circuitos eletrônicos. Atualmente, estamos ingressando em uma nova revolução industrial, em que o destaque da vez é a nanotecnologia e a nanociência (ALMEIDA,2005).

A nanotecnologia é conhecida por ser a tendência do século XXI, envolvendo praticamente todas as disciplinas e áreas de relevância. Cada vez mais os países estão investindo em programas e projetos de pesquisa e desenvolvimento na nanotecnologia, criando um clima de competição científica e tecnológica que movimenta recursos humanos e financeiros por toda indústria mundial (ZANETTI-RAMOS; CRECZYNSKI-PASA, 2008).

Dentre as maiores tendências da nanotecnologia estão as nanoestruturas de carbono e as estruturas metal-orgânicas (MOFs). Cada uma dessas estruturas possui propriedades únicas de acordo com sua morfologia, tamanho e reatividade, possibilitando um grande potencial de aplicabilidade em diversas áreas. Estas características despertam cada vez mais o interesse de diversos pesquisadores em utilizar tais materiais em seus novos projetos (ADORINNI *et al.*, 2021; HOWARTH *et al.*, 2017)

1.1 Justificativa

A busca incessante por novos materiais eficientes e passíveis de aplicação em diferentes áreas fez com que as pesquisas acerca de estruturas em escala nanométrica se destacassem no meio acadêmico. Dentre os diversos materiais descobertos e sintetizados, as nanoestruturas de carbono e as estruturas metal-orgânicas (*Metal-organic Frameworks* – MOFs) se realçam pelas suas características singulares e de alto interesse. Observando a importância dessas classes de materiais para o meio científico, este trabalho apontará as particularidades e aplicações das estruturas de carbono nas formas de nanotubos, *nanodots* e *nano-onions*. A mesma apresentação e análise será realizada com as MOFs conhecidas como MOF-5, HKUST-1 e ZIF-8.

1.2 Objetivo

O objetivo da presente pesquisa foi apresentar, mediante revisão literária, as propriedades e aplicabilidade referentes às nanoestruturas de carbono denominadas nanotubos de carbono, *nanodots* de carbono e *nano-onions* de carbono, e as estruturas metal-orgânicas (MOFs) conhecidas como MOF-5, HKUST-1 e ZIF-8. Além do objetivo principal, também foram comparados os diferentes meios de obtenção desses compostos, apresentando suas características específicas, bem como foi abordada a relevância e importância dos materiais em escala nanométrica para o meio científico atual.

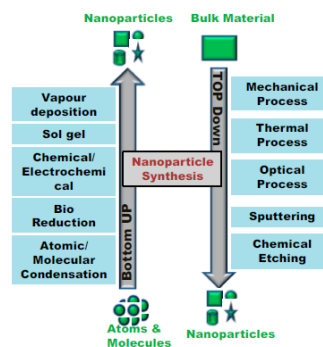
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanotecnologia

A nanociência e a nanotecnologia se referem ao estudo e à aplicação tecnológica de objetos e dispositivos que tenham dimensões físicas da ordem de alguns nanômetros (1 nanômetro = 10^{-9} metros) (MELO; PIMENTA, 2004). Os materiais que se encontram nessas dimensões, também chamados de “nanopartículas”, possuem uma grande área superficial e, constantemente, apresentam propriedades mecânicas, óticas, magnéticas ou químicas distintas das partículas de superfícies macroscópicas (QUINA, 2004).

Pode-se dizer que a primeira motivação para o desenvolvimento de objetos em escala manométrica está associada à capacidade de criar dispositivos cada vez menores, aumentando a compactação e sua capacidade no processamento de informações (MELO; PIMENTA, 2004). Quanto à forma de obtenção de materiais nanométricos existem dois procedimentos gerais. A primeira abordagem, o procedimento “de cima para baixo”, diz respeito à fabricação de estruturas a partir de seus componentes básicos (átomos e moléculas) com o uso de máquinas. Já a outra abordagem, conhecida como “de baixo para cima”, às vezes chamada de “nanotecnologia molecular”, se aplica à criação de estruturas orgânicas, inorgânicas ou híbridas, átomo por átomo e molécula por molécula (ALVES, 2004).

FIGURA 1 – Metodologias de obtenção de nanopartículas



Fonte: BAYDA et al., 2020

Os objetos e dispositivos nanométricos têm aplicações nas áreas de nanoeletrônica, liberação de medicamentos, propriedades mecânicas, óticas e magnéticas de materiais, polímeros e nanopartículas cerâmicas e metálicas. O destaque para a área da nanoeletrônica são os nanotubos de carbono, que já usados para o desenvolvimento de diodos, transistores e portas lógicas (MELO; PIMENTA, 2004).

A nanotecnologia também pode ser usada em técnicas de preservação ambiental, tais como prevenção de poluição ou dos danos indiretos ao meio ambiente, no tratamento ou remediação de poluição e na detecção e monitoramento da poluição. Entretanto, existe também a preocupação oposta, uma vez que se sabe muito pouco sobre a biodisponibilidade, biodegradabilidade e toxicidade de novos nanomateriais. Portanto, esse ponto deve ser considerado e não subestimado (QUINA, 2004).

2.2 Formas de Carbono

Dentre os diversos elementos químicos presentes na natureza, o carbono ganha destaque pelas suas características singulares, sendo também responsável pela constituição de quase toda matéria viva da Terra. Seus quatro elétrons de valência lhe garantem uma grande flexibilidade para fazer ligações, e suas hibridizações acabam por criar uma elevada quantidade de formas alotrópicas (TRINDADE, 2011).

Em seu estado fundamental, o carbono apresenta seis elétrons ocupando os estados $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$, e quando hibridizado, pode formar ligações covalentes do tipo sp , sp^2 e sp^3 (SANTOS, 2012). Quanto as formas estruturais dos materiais carbonosos, sejam naturais ou sintéticos, tem-se que os diamantes possuem uma estrutura tetraédrica e ligações do tipo sp^3 , enquanto os materiais gráficos possuem um arranjo de átomos em planos de hexágonos (tipo *honeycomb*) e suas ligações são do tipo sp^2 . As formas amorfas do carbono são uma mistura de ligações sp^2 , sp^3 e sp , e o composto mais estudado desse tipo é o DLC (*Diamond-like carbon*) (LOBO *et al.*, 2005).

Os materiais constituídos predominantemente por átomos de carbono, denominados materiais carbonosos, se apresentam em uma posição privilegiada dentro dos avanços tecnológicos modernos. Inclusos nessa classe de materiais, encontram-se os carbonos poliméricos, com destaque para o carbono vítreo, a fibra de carbono, o negro de fumo, os grafites e os diamantes (FERRARI; REZENDE, 1998). Os estudos realizados acerca desses materiais tiveram um grande impulso na década de 1960, quando o denominado “carbono branco” foi produzido durante a sublimação do grafite pirolítico, sendo descoberta uma nova forma alotrópica do carbono (SCHNITZLER, 2007). Outros três marcos notórios para os estudos com o carbono foram a descoberta dos fulerenos por H. Kroto, em 1985, a criação dos nanotubos de carbono por S. Iijima, em 1991, e a obtenção do grafeno por Gein e Novoselov, em 2004 (SCHNITZLER, 2007; TRINDADE, 2011).

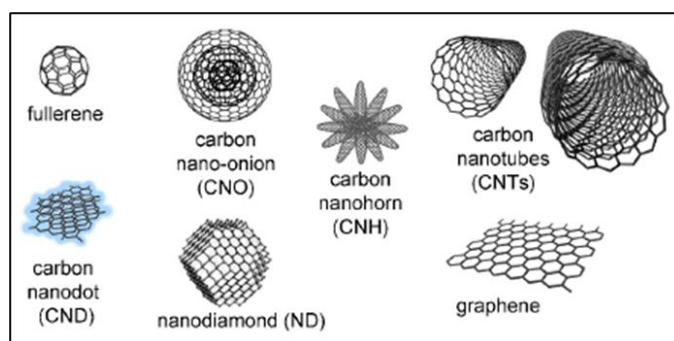
A variedade de formas geométricas obtidas pelas diferentes estruturas cristalinas faz com que os materiais carbonosos se tornem versáteis, adquirindo diferentes propriedades mecânicas e físico-químicas de acordo com a estrutura obtida. Ao combinar a resistência mecânica, a estabilidade, as condutividades elétrica e térmica e as propriedades magnéticas e óticas, esses materiais possuem alta aplicabilidade nas áreas de siderurgia, elétrica, nuclear, espacial, aeronáutica, química, médica, entre outras (FERRARI; REZENDE, 1998).

2.3 Nanoestruturas de Carbono

A nanotecnologia possibilita a inovação e avanços científicos e tecnológicos em diversas áreas. Isso se deve ao fato de materiais em escala nanométrica possuírem propriedades mecânicas, óticas, magnéticas e químicas potencializadas quando comparados com os materiais em escalas maiores. Além disso, é possível viabilizar produtos finais com características mais eficientes, leves, resistentes e, principalmente, de baixo custo (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Para ser considerada como nanopartícula, as estruturas do material devem estar dentro da faixa de 1 a 100 nm. De acordo com essa definição, coloides, micelas, polímeros, biomoléculas, organelas e alguns vírus estão dentro dessa classificação, porém, o foco da nanociência está em materiais que apresentem novas características e grande potencial em aplicações tecnológicas. Nesse cenário, as nanoestruturas constituídas por átomos de carbono têm sido de grande interesse de inúmeros pesquisadores ao redor do mundo, sendo obtidas e descobertas cada vez mais estruturas desse elemento com diversas aplicações (FARO, 2015).

FIGURA 2 – Representação de nanoestruturas de carbono



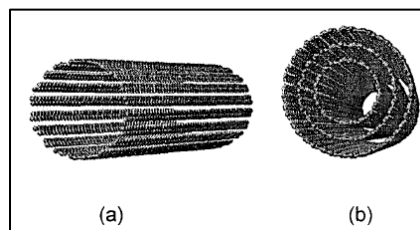
Fonte: ADORINNI *et al.*, 2021

2.3.1 Nanotubos de Carbono (NCTs)

Em 1991, o cientista japonês Sumio Iijima sintetizou pela primeira vez os nanotubos de carbono. Sua descoberta foi considerada revolucionária pela comunidade científica, uma vez que esse material poderia ser aplicado em diversos sistemas, devido principalmente ao seu comportamento eletrônico único (OLIVEIRA *et al.*, 2011). Os NCTs são obtidos a partir do enrolamento de folhas de grafeno, dando origem a estruturas cilíndricas com cavidade interna oca, apresentando diâmetros de ordem nanométrica e, normalmente, comprimento de dimensões micrométricas (SCHNITZLER, 2007).

Essas estruturas podem ser divididas em dois tipos, de acordo com seu número de camadas, em NCTs de camada única (SWCNTs – “*Single-walled Carbon Nanotubes*”) ou NCTs de camadas múltiplas (MWCNTs – “*Multi-walled Carbon Nanotubes*”). Para os SWCNTs, o diâmetro pode variar de 0,4 – 2nm e MWCNTs podem ter de 2 – 100 nm de diâmetro (OLIVEIRA *et al.*, 2011). As propriedades dos NCTs dependem basicamente de seu diâmetro e ângulo “chiral”, também conhecido como helicidade (DELGADO *et al.*, 2008).

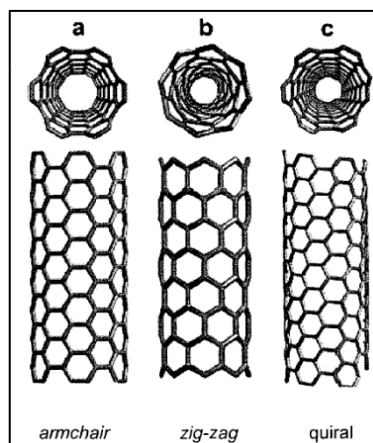
FIGURA 3 – Representação de (a) SWCNTs e (b) MWCNTs



Fonte: SCHNITZLER, 2007.

A folha de grafeno é capaz de se enrolar em algumas direções, buscando aquelas em que é possível fechar o tubo e formar todas as ligações químicas necessárias. De acordo com a orientação em que a folha se enrola, pode-se obter três tipos de estruturas, conhecidas como *armchair*, *zigzag* e quiral. Na estrutura *armchair*, os hexágonos estão orientados de forma paralela ao eixo maior do tubo. Nos nanotubos do tipo *zigzag*, os hexágonos se encontram perpendiculares ao eixo do tubo. Por último, nos nanotubos quirais, os hexágonos estão em uma orientação intermediária (FARO, 2015). A figura 3.1 ilustra as diferentes estruturas dos nanotubos de acordo com a orientação dos hexágonos da folha de grafeno.

FIGURA 3.1 – Diferentes conformações dos NCTs



Fonte: SCHNITZLER, 2007

Quanto às suas propriedades, especialmente os SWCNTs, possuem excelentes propriedades eletrônicas. Tem-se que os NCTs do tipo *armchair* são metálicos, enquanto os tipos *zigzag* e *quiral* podem ser metálicos ou semicondutores. Com os avanços da área da nanotecnologia, os NCTs podem ter aplicações em diversos sistemas, com destaque para o desenvolvimento de nanodispositivos e o armazenamento de átomos e moléculas (ROMERO *et al.*, 2002). Suas propriedades mecânicas também apresentam grande interesse à comunidade científica, uma vez que as ligações químicas C-C presentes nesses materiais são as mais fortes conhecidas na natureza, com potenciais aplicações em materiais compósitos (SCHNITZLER, 2007).

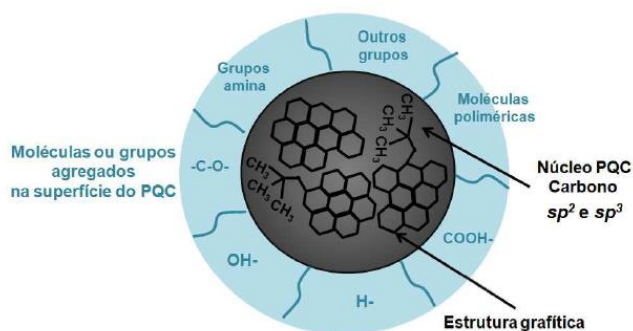
2.3.2 Nanodots de Carbono (*C-dots*)

Semelhante às demais nanoestruturas de carbono, os nanodots de carbono (*C-dots*) inspiram diversas pesquisas devido suas propriedades únicas. Essas partículas possuem diâmetros inferiores a 10 nm, sendo considerado um material de dimensão zero (0D), diferente das estruturas unidimensionais (1D), como os nanotubos de carbono, e bidimensionais (2D) como as folhas de grafeno. Sua composição química não é restrita apenas a átomos de carbono. Frequentemente são encontrados átomos de hidrogênio e altas quantidades de oxigênio na superfície dos *C-dots*, que contribuem com as propriedades de dispersão desse material (SILVA, 2020).

Os *C-dots* foram obtidos pela primeira vez em 2004, quando pesquisadores purificavam nanotubos de carbono de parede única por meio de eletroforese. Esse experimento resultou na separação de classes distintas de nanomateriais, sendo uma delas composta por partículas fluorescentes (BAKER; BAKER, 2010). Mais tarde foi concluído que os ciclos de tensão aplicados no material possibilitaram a quebra de ligações C-C, formando os *C-dots* e resíduos

de ácido carboxílico (-COOH) (MACHADO, 2019). Medidas realizadas por ressonância magnética nuclear revelaram que a parte interna dos *C-dots* é composta principalmente por átomos de carbono hibridizados do tipo sp^2 , enquanto o exterior apresenta átomos com hibridização sp^3 (MIAO *et al.*, 2013). Diferente dos outros materiais de carbono, os *C-dots* possuem alta solubilidade em água, baixa toxicidade e boa biocompatibilidade (LI *et al.*, 2012).

FIGURA 4 – Representação da estrutura de um *C-dot*



Fonte: MACHADO, 2019

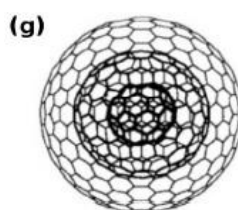
A síntese desses materiais pode ser realizada por duas metodologias distintas, chamadas de *top-down* e *bottom-up*. No primeiro caso, os *C-dots* são obtidos pela quebra de estruturas de carbono maiores por meio de métodos como descarga de arco elétrico, ablação por laser e oxidação eletroquímica. Na segunda metodologia, os *C-dots* são formados a partir de precursores moleculares mediante métodos como combustão, oxidação térmica, síntese suportada e métodos assistidos por micro-ondas e ultrassom (BAKER; BAKER, 2010; LI *et al.*, 2012).

Suas propriedades singulares permitem que os *C-dots* possuam aplicabilidade em diversas áreas, com destaque para aplicações em energia, catálise e sistemas biológicos. A excelente condutividade desse material, em conjunto com sua solubilidade em água e possibilidade de funcionalização com diversos compostos, permite sua aplicação em sensores eletroquímicos (HASSANVAND *et al.*, 2020). Características como baixa toxicidade e boa biocompatibilidade proporcionam a utilização dos *C-dots* em biosensores, carregamento de fármacos e biorotulagem, além de substituírem materiais constituídos tradicionalmente por metais pesados, contribuindo com o meio ambiente e saúde dos seres vivos (LI *et al.*, 2012; BAKER; BAKER, 2010).

2.3.3 Nano-onions de Carbono (CNOs)

Em meio as diferentes formas que os alótropos do carbono podem apresentar, estão as chamadas nanocebolas de carbono (Carbon *nano-onions*, em inglês), nome dado às nanoestruturas de carbono de formato esférico. Essas estruturas são constituídas por múltiplas camadas esféricas de fulerenos, formando uma espécie de jaula, onde fulerenos menores se aninham dentro dos fulerenos maiores. As CNOs são compostas principalmente por anéis hexagonais e a alta curvatura da estrutura pode induzir a formação de defeitos e buracos (PLONSKA-BRZEZINSKA, 2018).

FIGURA 5 – Representação da estrutura de uma CNO



Fonte: FARO, 2015

Sua descoberta foi praticamente simultânea com a dos nanotubos na década de 1990, entretanto, não foi dada muita atenção à essas moléculas (DELGADO *et al.*, 2008). A primeira observação desse material foi feita por Ugarte em 1992, obtido por meio da irradiação de elétrons em fuligem. Mais tarde, uma variedade de métodos de síntese foi reportada por pesquisadores (BARTELMESS; GIORDANI, 2014). Os dois principais métodos descritos na literatura foi o trabalho realizado por Kuznetsov e colaboradores e um método mais recente descrito por Sano e colaboradores (DELGADO *et al.*, 2008).

No método de Kuznetsov, a produção de CNOs com alta pureza é realizada a partir do anelamento de partículas de nanodiamantes de carbono em temperaturas acima de 1200°C sob altas pressões. A metodologia descrita por Sano consiste em obter CNOs por meio de um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite submersos em água (DELGADO *et al.*, 2008). Dependendo do método utilizado para a síntese, os CNOs podem apresentar diferentes tamanhos, formatos (esférico ou poliédrico) e tipos de núcleo (oco ou denso). O método de Kuznetsov gera partículas pequenas com 6-8 camadas grafíticas com distanciadas por aproximadamente 0,35 nm e diâmetro total de 5-6 nm. A metodologia de Sano resulta em partículas maiores e ocas, com 20-30 camadas grafíticas e diâmetros entre 15-25 nm (MYKHAILIV; ZUBYK; PLONSKA-BRZEZINSKA, 2017).

As propriedades e características das CNOs permitem que essas estruturas possuam aplicabilidade em diversas áreas, como biologia, medicina, ciências físicas e químicas e engenharias. A baixa toxicidade, boa condutividade elétrica e estabilidade térmica permitem que essas estruturas possam compor sensores óticos e eletroquímicos para detecção de moléculas biológicas como hormônios e enzimas (BARTELMESS; GIORDANI, 2014). Na área de eletrônica, CNOs podem ser utilizados em capacitores, baterias de lítio, células a combustível e dispositivos de ondas terahertz (MYKHAILIV; ZUBYK; PLONSKA-BRZEZINSKA, 2017). Além disso, podem ser aplicados em sistemas catalíticos e, devido suas excelentes propriedades lubrificantes, apresenta grande potencial de aplicação na área aeroespacial (DELGADO *et al.*, 2008).

2.4 Compostos de Coordenação

Compreender as estruturas dos compostos químicos e sua dinâmica exige dos pesquisadores um conhecimento avançado sobre as ligações químicas, algo que ainda não tinha sido descoberto na segunda metade do século XIX (SANTOS *et al.*, 2014). Os primeiros estudos fundamentais da química de coordenação foram realizados entre 1875 e 1915, pelos químicos Sophus Jørgensen e Alfred Werner. Ao iniciarem suas pesquisas, perceberam que estariam em um gigantesco quebra-cabeça, visto que não era possível explicar a ligação nos compostos de coordenação seguindo as ideias de valência e estrutura da época (SOUZA, 2007).

Os questionamentos que surgiram a partir desses estudos iniciais fez com que os compostos que fossem dessa natureza recebessem o nome de complexos (SOUZA, 2007). Para os estudiosos da época, era um mistério entender como um sal estável como o CoCl_3 poderia reagir com a amônia de diferentes formas, originando novos compostos com colorações diferentes (SANTOS *et al.*, 2014).

Em 1871, Blomstrad e Jørgensen propuseram que os compostos de coordenação poderiam apresentar um encadeamento similar ao dos compostos orgânicos. Essa teoria, conhecida como “Teoria das Cadeias”, se fundamentava na ideia de que muitos elementos possuem valência fixa, porém, alguns podem apresentar duas ou três valências estáveis. Após diversos experimentos tendo essa teoria como base, Jørgensen não conseguiu comprovar exatamente o que ocorria nesses compostos, levando à conclusão de que essa teoria estava incorreta (SOUZA, 2007).

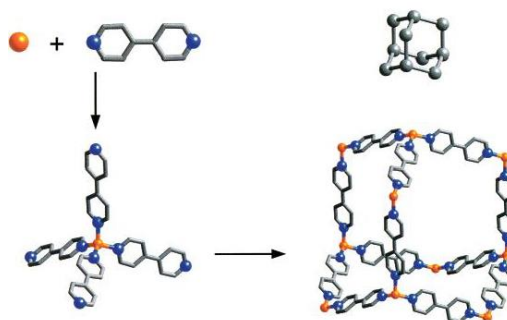
Analisando os estudos anteriores, Werner, em 1893, publicou seu trabalho intitulado “Uma contribuição à constituição de compostos inorgânicos”, lançando as bases conceituais do que viria a ser chamada de Química dos Compostos de Coordenação. As principais contribuições de Werner acerca do assunto foram a proposição dos dois tipos de valência e a visão tridimensional dos compostos (SANTOS *et al.*, 2014). A partir de seus postulados, Werner contribuiu com a possibilidade de se propor estruturas para os compostos de coordenação antes mesmo que houvesse o conhecimento sobre os orbitais atômicos e as técnicas de raios X usadas na determinação estrutural dos compostos (SOUZA, 2007).

Atualmente, se define como composto de coordenação os materiais que são constituídos por uma espécie central (átomo ou íon) rodeada por grupos chamados de ligantes. O átomo central é considerado como um ácido de Lewis e os ligantes são bases de Lewis. Os ligantes podem pertencer a duas classes: aqueles que se ligam com a espécie central por meio de átomos de carbono e os que não realizam esse tipo de ligação. A primeira classe é caracterizada como compostos organometálicos e a segunda como apenas compostos de coordenação (SOUZA, 2007; DALL’OGLIO; HOEHNE, 2013).

2.5 MOFs (*Metal-organic Frameworks*)

As estruturas metal-orgânicas, MOFs (*Metal-organic Frameworks*, em inglês), são uma classe de materiais porosos, cujo campo e interesse em pesquisa tem crescido exponencialmente nas últimas décadas. Esses materiais se formam a partir da interação entre íons ou clusters metálicos e moléculas orgânicas. As ligações químicas de uma MOF são predominantemente covalentes do tipo ácido/base de Lewis, em que o íon metálico é o ácido e o ligante orgânico a base, uma vez que esses materiais são considerados como compostos de coordenação (FREM *et al.*, 2018).

FIGURA 6 – Estrutura básica das MOFs



Fonte: FLOR, 2017

Os polímeros de coordenação são conhecidos há décadas, tendo seu conceito introduzido por Wells, em 1954. Segundo o pesquisador, as estruturas cristalinas inorgânicas possuem íons metálicos atuando como nós, ligados entre si por meio de um espaçador (*spacer*), da mesma forma que ocorre em moléculas orgânicas multidentadas dos polímeros de coordenação. A rede resultante tem sua topologia dependente da geometria e do ambiente de coordenação dos nós, tendo o espaçador agindo apenas como uma conexão linear entre os nós adjacentes (RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014).

Kinoshita e colaboradores publicaram, em 1959, um trabalho considerado como pioneiro acerca dessa classe de materiais, envolvendo a síntese de um sólido de coordenação constituído por íons Cu(I) tetraédricos e adiponitrila como ligante (FREM *et al.*, 2018). Apesar da importante colaboração para o assunto, a porosidade do material não foi discutida e, mesmo com diversos artigos publicados na década de 1960, pouca atenção foi dada ao tema (RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014).

Foi em 1989 que, a partir do trabalho de Hoskins e Robson, foi introduzido o conceito de estruturas poliméricas porosas baseadas nas interações covalentes metal-ligante. Partindo do modelo *nod-and-spacer* proposto por Wells, os pesquisadores obtiveram um sólido de coordenação tridimensional, constituído por centros tetraédricos ligados por unidades de construção lineares (FREM *et al.*, 2018). A primeira aplicação desses materiais foi reportada por Fujita e colaboradores, em 1994, na utilização como catalizador da reação de cianossililação de aldeídos (RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014).

Em 1995 o termo “*metal-organic frameworks*” finalmente surge na literatura, a partir dos trabalhos do grupo do pesquisador Omar Yaghi (RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014). Esse mesmo grupo de pesquisa foi responsável por preparar o composto de coordenação $[Zn_4O(bdc)_3] \cdot (dmf)_8(C_6H_5Cl)$, onde BDC = 1,4-benzenodicarboxilato e DMF = N,N'-dimetilformamida, chamado de MOF-5 (FREM *et al.*, 2018). A MOF-5 possui uma estrutura cúbica e um sistema poroso tridimensional, com área superficial específica de $3800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e foi a primeira estrutura de MOF a se manter estável mesmo após dessolvatada e aquecida até 300°C (RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014). A partir desse marco, as MOFs se tornam conhecidas no meio acadêmico e é possível observar um crescimento acelerado dessa área de pesquisa (FREM *et al.*, 2018).

A divisão de Química Inorgânica da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), desde 2012, recomenda como definição oficial de MOF: “uma rede de coordenação

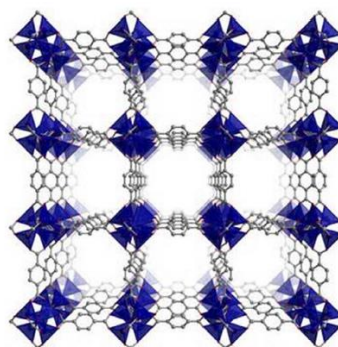
com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias”. Quanto à sua nomenclatura, comumente as MOFs são batizadas com uma sigla que represente o local onde foram obtidas, seguido por um número inteiro (n) de acordo com a ordem cronológica da descoberta. Como exemplos, podemos citar as MOFs MIL-n (MIL - *Matériaux de l’Institut Lavoisier*), HKUST-n (HKUST - *Hong-Kong University of Science and Technology*) e UiO-n (UiO - *Universitetet i Oslo*) (FREM *et al.*, 2018).

A interação entre a parte metálica e a parte orgânica desses materiais lhes garantem uma estrutura cristalina aberta e com porosidade permanente. A versatilidade com que os íons metálicos e os ligantes orgânicos podem ser variados faz com que diversos compostos sejam preparados e estudados anualmente (FURUKAWA *et al.*, 2013). A escolha dos precursores também está relacionada ao controle do tamanho dos poros do material, que interfere diretamente na interação da MOF com outras substâncias, possibilitando sua utilização para aplicações de interesse (DEY *et al.*, 2014).

2.5.1 MOF-5

A estrutura conhecida como MOF-5 foi reportada pela primeira vez pelo grupo de pesquisa de Omar Yaghi, em 1999. A MOF-5 consiste em clusters de ZnO_4 conectados por 1,4-dibenzenocarboxilato, compondo sua parte metálica e a parte orgânica, respectivamente. Por ter sido uma das primeiras MOFs a se manter estável após a retirada do solvente, essa estrutura é reconhecida como grande marco no estudo sobre essa classe de materiais (LI *et al.*, 2009; MING *et al.*, 2014).

FIGURA 7 – Estrutura da MOF-5



Fonte: GANGU *et al.*, 2016.

Geralmente, a MOF-5 é obtida na forma de pó, tendo sua síntese relatada pela via solvotermal. Nesse método, são misturados nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ácido 1,4-dibenzenocarboxílico (H_2BDC) e dimetilformaldeído (DMF) como solvente. Essa mistura é então selada, colocada no forno a $120^\circ C$ e deixada nessas condições por 21 horas. Decorrido

esse tempo, o sólido formado é filtrado, lavado repetidas vezes com DMF e seco em temperatura ambiente (NAKHAEI *et al.*, 2021).

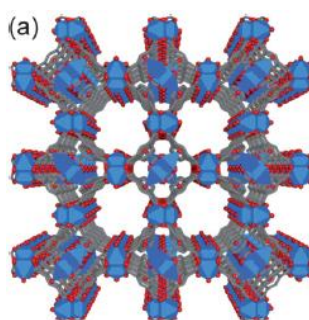
Quanto as suas propriedades, a MOF-5 possui baixa condutividade térmica e baixa estabilidade em água. Apesar desses fatores causarem impedimentos na aplicação da MOF-5 em diversos sistemas, ambos podem ser melhorados por meio de algumas técnicas. Para aumentar sua resistência a umidade, podem ser adicionados grupos funcionais metil a estrutura, conferindo propriedades hidrofóbicas que a protegem contra a umidade. A condutividade térmica pode ser melhorada ao aumentar a densidade do pó de MOF-5, até que sejam formadas pastilhas. A partir dessas melhorias, pode-se garantir maior durabilidade, reprodutibilidade e baixo custo dos sistemas com MOF-5 (REN *et al.*, 2014).

Desde sua descoberta, a MOF-5 tem sido amplamente estudada para aplicação em sistemas envolvendo gases. Suas principais aplicações foram com o armazenamento e adsorção do H₂, separação de gases em misturas de CO₂/H₂ e CO₂/N₂ (MING *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2013). Além dessas aplicabilidades, recentemente foi descoberto que a MOF-5 apresenta bons resultados com relação a propriedades antibacterianas (NAKHAEI *et al.*, 2021).

2.5.2 HKUST-1

Dentre as MOFs com maior reconhecimento no meio acadêmico está o HKUST-1, descoberto por Williams e colaboradores no ano de 1999. Este composto é formado pela ligação entre dímeros de Cu₂(H₂O)₂ com grupos tridentados de 1,3,5-tribenzenocarboxilato (BTC). O primeiro componente representa a parte metálica da estrutura e o segundo a parte orgânica, evidenciando sua classificação como MOF (SHÖÂÈÈ *et al.*, 2008).

FIGURA 8 – Estrutura do HKUST-1



Fonte: SHÖÂÈÈ *et al.*, 2008

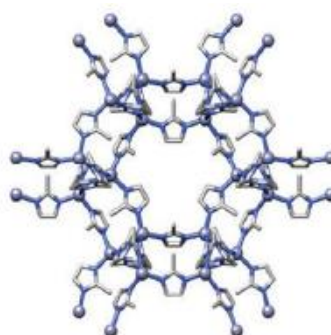
A síntese do HKUST-1 pode ser realizada pelas rotas solvotérmica, eletroquímica e mecanoquímica (LORZING *et al.*, 2020). Um dos métodos mais simples para sua obtenção é realizar a mistura de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) com ácido trimésico ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})$) dissolvidos em um solvente que geralmente é etanol ou dimetilformaldeído (DMF). A solução resultante é então mantida sob agitação por 1 hora e depois mantida a uma temperatura de 120°C por 16 horas. Ao final do processo, são formados cristais de coloração azul que precipitam no fundo do recipiente (CHIERICATTI *et al.*, 2012; SHÖÂÈÈ *et al.*, 2008).

Por se tratar de um material poroso, o HKUST-1 tem sido aplicado em sistemas de armazenamento de gases, além de ter demonstrado uma significativa retenção e seletividade de misturas gasosas. Ademais, esse composto também pode ser utilizado em células solares, como cátodos em baterias de lítio e como catalisador heterogêneo (HENDON; WALSH, 2015).

2.5.3 ZIF-8

Como subfamília das MOFs, tem-se as estruturas conhecidas como ZIFs (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*), que apresentam uma topologia cristalina como a das zeólitas, possuindo grandes cavidades conectadas por pequenas janelas (TROYANO *et al.*, 2019). Dentre os tipos de ZIFs sintetizados, a estrutura denominada ZIF-8 é a que vem recebendo maior atenção dos pesquisadores. Sua estrutura cristalina apresenta uma grande cavidade de 1,11 nm de diâmetro e janelas de 0,34 nm de diâmetro conectando os poros (SÁNCHEZ *et al.*, 2016).

FIGURA 9 – Estrutura do ZIF-8



Fonte: FLOR, 2017

Sua síntese pode ser feita combinando soluções de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) e 2-metilimidazol (2-mim) utilizando metanol como solvente, a solução resultante é mantida em temperatura ambiente por 1 hora. O $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ representa a parcela metálica da estrutura e o 2-mim atua como ligante orgânico. A nucleação e o tamanho dos cristais formados na solução

podem ser controlados por parâmetros como fonte do metal, tempo de reação, proporção molar, concentração dos reagentes e aditivos (TROYANO *et al.*, 2019).

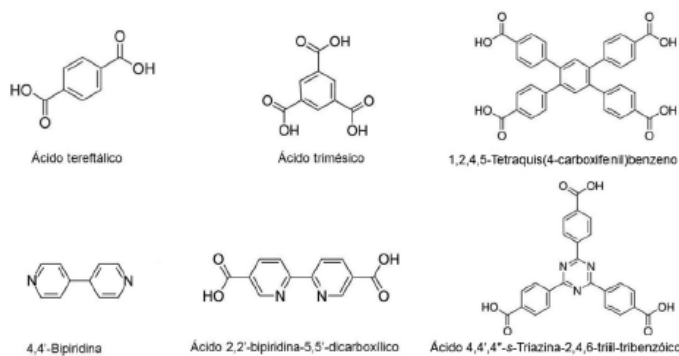
Dentre as propriedades mais notáveis do ZIF-8 estão sua excepcional estabilidade térmica e química em diferentes solventes (FLOR, 2017). Devido suas características físico-químicas e estruturais, o ZIF-8 possui alto potencial de aplicabilidade em membranas de separação de gases e, quando aplicado em compósitos, esse composto também pode ser aplicado em áreas como fotônica, biomedicina e catálise (TROYANO *et al.*, 2019; SÁNCHEZ *et al.*, 2016).

2.5.4 Síntese de MOFs

A maioria das MOFs é sintetizada em fase líquida, onde as soluções separadas do sal metálico e do ligante orgânico são unidas para que ocorra a interação entre os precursores (DEY *et al.*, 2014). Ao combinar as soluções, é iniciado um processo de auto-arranjo (*self-assembly*), em que os metais ou clusters formam os “nós” e as moléculas orgânicas as “hastes”, cedendo elétrons na ligação coordenada com o centro metálico (RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014).

Diversos metais têm sido usados para a síntese de MOFs, tais como metais de transição, metais alcalinos terrosos, actínídeos e até uma mistura de metais pode ser empregada. Para o controle e escolha de sua arquitetura, também podem ser usados vários ligantes orgânicos, com diferentes tamanhos e formas (DEY *et al.*, 2014). Dentre os ligantes mais utilizados, as moléculas aromáticas policarboxiladas, bipyridinas e moléculas polizoheterocíclicas (imidazol, triazol, tetrazol, pirimidina, pirazinas etc.) se destacam, sendo o ácido tereftálico um dos mais empregados (RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014).

FIGURA 10 – Alguns dos ligantes orgânicos empregados na síntese de MOFs



Fonte: RAMOS *et al.*, 2014.

Quanto aos métodos utilizados para a síntese, seis processos considerados como principais são: evaporação lenta, método solvotérmico, síntese assistida por micro-ondas, método eletroquímico, método mecanoquímico e método sonoquímico. A tabela 1 apresenta as características e condições de cada um desses métodos apontados por Dey e colaboradores (DEY *et al.*, 2014).

TABELA 1 - Principais métodos de síntese de MOFs

MÉTODO	MECANISMO	ENERGIA EMPREGADA	TEMPO	TEMPERATURA
Evaporação lenta	Uma solução contendo os precursores da MOF é concentrada pela lenta evaporação do solvente a uma temperatura fixa (geralmente a temperatura ambiente)	Não necessita de energia externa	7 dias – 7 meses	298 K (24,8°C)
Solvotérmico	As reações entre os precursores ocorrem em um recipiente fechado, aquecido e pressurizado. A temperatura é definida de acordo com os compostos envolvidos	Energia térmica	48 – 96 horas	353 – 453 K (79,8 – 179,8°C)
Síntese assistida por micro-ondas	A solução dos precursores é aquecida por radiação de micro-ondas por cerca de 1 hora. Método similar ao solvotérmico, porém mais rápido	Radiação de micro-ondas	4 minutos – 4 horas	303 – 373 K (29,8 – 99,8°C)
Eletroquímico	Os íons metálicos são fornecidos por dissolução anódica de uma mistura contendo o ligante orgânico e eletrólitos	Energia elétrica	10 minutos – 30 minutos	273 – 303 K (-0,15 – 29,8°C)
Mecanoquímico	Método que não necessita de solventes. As reações químicas ocorrem pela aplicação de força mecânica na mistura sólida dos precursores	Força mecânica	30 minutos – 2 horas	298 K (24,8°C)
Sonoquímico	Aplica-se uma intensiva radiação ultrassônica (20 kHz – 10 MHz) que induz as reações químicas pela criação de alguns pontos que apresentam altas temperaturas e pressão de curta duração	Radiação de ultrassom	30 minutos – 180 minutos	273 – 313 K (-0,15 – 39,8°C)

FONTE: Autor

2.5.5 Aplicações de MOFs

Apesar de recentes, é nítido que há uma série de vantagens para as MOFs porosas, a começar pela sua síntese, que é relativamente simples e possibilita tanto a modulação da estrutura porosa quanto o ambiente químico do sítio ativo. O grande destaque no que diz respeito sobre esses materiais são as suas propriedades porosas e como essa porosidade pode ser controlada. Outros materiais porosos, como zeólitas e compostos similares, não possuem a flexibilidade de alterar o tamanho dos poros e a morfologia de suas estruturas, uma vez que são formadas por ligações rígidas e bem definidas entre os átomos de silício/alumínio com o oxigênio (RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014).

Além disso, as aplicações desses materiais estão relacionadas somente às moléculas visitantes pequenas dentro de suas estruturas, possibilitando ainda mais as MOFs preencherem lacunas entre catalisadores organometálicos superficiais não porosos, zeólitas microporosas e silicatos mesoporosos (RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014). Até o momento, a classe das MOFs tem sido estudada para aplicações em adsorção, catálises e supercapacitores (QU *et al.*, 2021). Além dessas aplicabilidades, as MOFs também podem ser utilizadas nas áreas de biomedicina, adsorção e fotônica (FREM *et al.*, 2018).

Algumas dessas aplicações também podem contribuir na solução de problemas ambientais, já que, em sua maioria, estão relacionadas às moléculas de metano (CH₄), hidrogênio (H₂), dióxido de carbono (CO₂) e água. O armazenamento de CH₄ e H₂ em MOFs tem o potencial de substituir os combustíveis fósseis, e a captura de CO₂ pode ser aproveitada para a transformação desse gás em combustíveis (metano e metanol) e compostos de alto valor agregado (ácido fórmico, formaldeído), diminuindo os impactos resultantes do efeito estufa (FREM *et al.*, 2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Trata-se de um estudo do tipo revisão narrativa da literatura, realizado sob a forma de pesquisa bibliográfica baseado em estudos retrospectivos referentes às nanoestruturas de carbono e estruturas metal-orgânicas (MOFs), suas propriedades e possíveis aplicações, mais especificamente das estruturas denominadas nanotubos de carbono, *nano-onions* de carbono, *nanodots* de carbono, MOF-5, HKUST-1 e ZIF-8.

O estudo literário foi baseado em artigos publicados desde a descoberta desses materiais até os recentemente publicados, disponíveis de forma integral em portais acadêmicos e sites de pesquisa. Todos os artigos selecionados têm como foco as propriedades desses materiais, bem como suas aplicações e tecnologias que tornam possível a sua utilização.

Como base de dados para a coleta específica voltada para a pesquisa bibliográfica desejada, utilizaram-se os descritores “nanoestruturas de carbono”, “carbono”, “*metal-organic frameworks*”, “MOF-5”, “HKUST-1”, “ZIF-8” e “nanotecnologia” para a seleção de artigos científicos disponíveis nas bibliotecas acadêmicas Google Acadêmico e de revistas científicas eletrônicas, nas línguas portuguesa e inglesa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o levantamento realizado nas bases de dados, 39 artigos foram selecionados para esta revisão. Dentre eles, 18 são referentes ao MOFs (MOF-5, ZIF-8 e HKUST-1) e 21 são relacionados com as nanoestruturas de carbono (Nanotubos, *Nano-onions* e *Nanodots*). As tabelas abaixo apresentam os artigos separados de acordo com seus respectivos tópicos.

TABELA 2 – Artigos sobre nanotubos de carbono

ANO	AUTOR	TÍTULO	PERIÓDICO
2002	ANDREWS, et al	Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application	Accounts of Chemical Reserch
2002	DAI, Hongjie	Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties	Accounts of Chemical Reserch
2011	CARVALHO, Rônan	Nanotoxicologia: segurança no uso de nanopartículas	Repositório Digital UFRGS - Lume
2011	OLIVEIRA, et al	Nanotubos de carbono aplicados as neurociências: perspectivas e desafios	Revista de Psiquiatria Clínica
2012	MENEZES, Vivian	Propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas de carbono funcionalizadas para aplicação em sensores	Repositório Digital UFSM - Manancial
2015	NORA, Robson	Síntese e aplicação de nanofiltro contendo nanotubos de carbono na retenção de contaminantes em água	Repositório Digital UFSM - Manancial
2016	PEDROSA; MENEZES; SILVA.	Efeito de nanotubos de carbono sobre as propriedades térmicas e mecânicas de biopolímeros	Acta Scientiae et Technicae
2017	DIAS, Ana Elisa	Comportamento de cimento Portland fabricado com micro e nanoestruturas de carbono sintetizadas diretamente sobre escória de alto-forno	Repositório Institucional da UFMG
2019	GUPTA; GUPTA; SHARMA.	Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications	Carbon Letters

FONTE: Autor

TABELA 3 – Artigos sobre *nanodots* de carbono

ANO	AUTOR	TÍTULO	PERIÓDICO
2020	SIVASANKARAPILLAI, et al	Recent advancements in the applications of carbon nanodots: exploring the rising star of nanotechnology	Nanoscale Advanced
2021	BAYDA, et al	Carbon dots for cancer nanomedicine: a Bright future	Nanoscale Advanced
2022	BEHI, et al	Carbon dots: a novel platform for biomedical Applications	Nanoscale Advanced
2022	SANTONOCITO, et al	Fluorescence sensing by carbon nanoparticles	Nanoscale Advanced

FONTE: Autor

TABELA 4 – Artigos sobre *nano-onions* de carbono

ANO	AUTOR	TÍTULO	PERIÓDICO
2006	RETTENBACHER, et al	Preparation and Functionalization of Multilayer Fullerenes (Carbon Nano-Onions)	Chemistry European Journal
2007	PALKAR, et al	Reactivity Differences between Carbon Nano Onions (CNOs) Prepared by Different Methods	Chemistry Asian Journal
2011	ECHEGOYEN, et al	Carbon Nano Onions	Chemistry of Nanocarbons
2011	GHOSH, et al	Carbon Nano-onions for Imaging the Life Cycle of <i>Drosophila Melanogaster</i>	Small
2011	LUSZCYN, et al	Small Noncytotoxic Carbon Nano-Onions: First Covalent Functionalization with Biomolecules	Chemistry European Journal
2019	LIU, et al	Carbon Nano-Onions Made Directly from CO₂ by Molten Electrolysis for Greenhouse Gas Mitigation	Advanced Sustainable Systems
2020	SANG, et al	Hydrothermal Synthesis of Carbon Nano-Onions from Citric Acid	Chemistry Asian Journal

FONTE: Autor

TABELA 5 – Artigos sobre MOF-5

ANO	AUTOR	TÍTULO	PERIÓDICO
2013	YANG, et al	Methoxy-Modified MOF-5: A MOF-5 Framework Prepared by a Mixed Ligand Approach	European Journal of Inorganic Chemistry
2019	KUKULKA, et al	MOF-5 derived carbon as material for CO₂ adsorption	RSC Advanced
2020	CAI, et al	Functionalization of MOF-5 with monosubstituents: effects on drug delivery behavior	RSC Advanced
2021	LEE, et al	Synthesis, characterizations and kinetics of MOF-5 as herbicide vehicle and its controlled release in PVA/ST biodegradable composite membranes	Journal of Inorganic and General Chemistry
2022	GANGU; MADDILA; JONNALAGADA	The pioneering role of metal-organic framework-5 in ever-growing contemporary applications – a review	RSC Advanced

FONTE: Autor

TABELA 6 – Artigos sobre HKUST-1

ANO	AUTOR	TÍTULO	PERIÓDICO
2012	MAJANO; PÉREZ-RAMÍREZ	Room Temperature Synthesis and Size Control of HKUST-1	Helvetica Chimica Acta
2016	GUO, et al	Self-confined synthesis of HKUST-1 membranes from CuO nanosheets at room temperature	Chemistry Select
2016	RICHARDSON, et al	Controlling the Growth of Metal-Organic Frameworks Using Different Gravitational-Forces	European Journal of Inorganic Chemistry
2018	ZENG, et al	Enhanced CO₂ Adsorption on Activated Carbon-Modified HKUST-1 Composites	Chemistry Select
2019	WANG, et al	Strategies for Overcoming Defects of HKUST-1 and Its Relevant Applications	Advanced Materials Interfaces
2020	CAO, et al	Electrocatalytic of N₂ to NH₃ by HKUST-1 with High NH₃ Yield	Chemistry Asian Journal

FONTE: Autor

TABELA 7 – Artigos sobre ZIF-8

ANO	AUTOR	TÍTULO	PERIÓDICO
2013	WANG, et al	Functional Zeolitic-Imidazolate-Framework-Templated Porous Carbon Materials for CO₂ Capture and Enhanced Capacitors	Chemistry Asian Journal
2014	SCHEJN, et al	Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salts variations	CrystEngComm
2018	HOOP, et al	Biocompatibility characteristics of the metal organic framework ZIF-8 for therapeutical applications	Applied Materials
2021	DU; HIEU; THIEN.	Ultrasound-Assisted Rapid ZIF-8 Synthesis, Porous ZnO Preparation by Heating ZIF-8, and Their Photocatalytic Activity	Journal of Nanomaterials
2021	FENG, et al	Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for drug delivery: A critical review	Frontiers of Chemical Science and Engineering
2022	FINGOLO, Ana Claudia	DISPOSITIVOS FUNCIONAIS DE ZIF-8 E ZnO DERIVADO DE ZIF-8	Repositório Institucional UNESP

FONTE: Autor

Estes trabalhos foram escolhidos por estarem de acordo com os critérios de inclusão e com o tema proposto, seguindo o objetivo do estudo. As informações coletadas estão separadas conforme os compostos analisados e são apresentadas a seguir.

4.1 Nanotubos de Carbono (NTCs)

A partir da pesquisa realizada, é notável a popularidade e versatilidade dos nanotubos de carbono para as inovações da nanotecnologia. Em suma, sua estrutura é formada pelo enrolamento de uma folha de grafeno (SWCNT – nanotubo de parede única) ou múltiplas folhas de grafeno (MWCNT – nanotubo de paredes múltiplas), caracterizando a simplicidade de sua composição, constituída apenas por átomos de carbono. De modo geral, os nanotubos apresentam diâmetros de 1-4 nm para SWCNTs e 5-100 nm para MWCNTs, com cavidade oca onde as folhas estão ordenadas ao longo do eixo do tubo (DIAS, 2017).

A maneira como ocorre o enrolamento da folha determina a estrutura do tubo, podendo ser distinguir em três tipos de acordo com o ângulo (θ) formado na rede de grafeno. Nanotubos do tipo *zig-zag* apresentam $\theta = 0$, os de tipo *armchair* têm $\theta = 30^\circ$, enquanto que os nanotubos do tipo quiral têm θ variando entre 0 e 30° . Quanto as suas propriedades eletrônicas, os NTCs podem apresentar caráter metálico ou semicondutor, de acordo com seu diâmetro e quiralidade (LARA, 2014). É possível que os SWCNTs assumam ambos comportamentos, determinado pela sua quiralidade, apresentando uma banda de energia no intervalo de 0,4-2 eV (GULPTA; GULPTA; SHARMA, 2019). Dentre todos os tipos de nanotubos SWNCT com estrutura *armchair* são os únicos que possuem propriedades eletrônicas fixas, apresentando sempre um caráter metálico (LARA, 2014).

Ainda comentando sobre as diferentes morfologias dos NCTs, tem-se a diferenciação entre os MWCNTs, conforme as folhas se enrolam, dois modelos estruturais podem ser gerados. O modelo denominado “boneca russa” ocorre quando há a presença de vários nanotubos concêntricos de diferentes diâmetros, formando um único MWCNT. O modelo conhecido como “pergaminho” acontece quando uma única folha de grafeno se torce em espiral em torno de si mesma, originando as múltiplas paredes do nanotubo (GULPTA; GULPTA; SHARMA, 2019).

As propriedades únicas dos NCTs despertam o interesse de estudiosos por todo mundo, sendo o controle da quiralidade e diâmetro grandes desafios (LARA, 2014). A síntese desses materiais é feita por métodos baseados na abordagem *bottom-up* da nanotecnologia, tendo como outra barreira sua produção em larga escala e com baixo custo. Para um NCT ser considerado de alta qualidade, é necessário que não apresente defeitos estruturais e químicos ao longo de seu eixo. Os principais métodos de síntese de NTCs são por vias de ablação a laser, arco elétrico, deposição química a vapor (CVD) e CVD assistida por plasma, sendo que cada um desses métodos possui suas vantagens e desvantagens devendo ser consideradas para o objetivo de suas aplicações (GULPTA; GULPTA; SHARMA, 2019). As descrições de cada uma dessas metodologias são apresentadas na tabela a seguir.

TABELA 8 – Métodos de síntese de NTCs

MÉTODO	VANTAGEM	DESVANTAGEM	
ARCO ELÉTRICO	Cátodo composto por carbono e um catalisador, enquanto o ânodo é constituído por uma haste de grafite puro. São dispostos em uma atmosfera de gás inerte, aquecidos a 1700°C e submetidos a uma corrente entre 50 e 100 A.	Produção de grande quantidade de NTCs de alta qualidade	Produção de outros materiais carbonosos e resíduo catalítico
ABLAÇÃO A LASER	Precursor de grafite é submetido a um laser de alta intensidade, capaz de vaporizar esse material. O catalisador é mantido em um forno de quartzo a 1200°C com atmosfera de gás inerte.	Alto rendimento de NCTs e poucas impurezas metálicas.	Técnica pouco viável economicamente, pois necessita de grafite ultra puro e lasers potentes.
DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR (CVD)	Um hidrocarboneto é vaporizado e passa por dentro de um reator tubular contendo catalisador de um metal de transição (Fe, Co ou Ni), aquecido a temperaturas entre 600 a 1200°C.	Flexibilidade em usar uma diversidade de hidrocarbonetos em qualquer estado físico.	A qualidade dos NTCs formados é inferior a outros métodos.
CVD ASSISTIDA POR PLASMA	Um potencial de alta frequência é aplicado em dois eletrodos, gerando uma descarga de plasma. O substrato com o catalisador é colocado em um eletrodo aterrado e um gás composto por carbono é fornecido ao sistema durante a descarga.	Permite a síntese de NTCs em temperaturas mais baixas que os demais métodos.	-

FONTE: Autor

Assim como as estruturas de grafite e grafeno, as fortes ligações do tipo sp^2 presentes nos nanotubos de carbono garantem sua alta estabilidade, se tornando, muitas vezes, estruturas quimicamente inertes. A fim de contornar os possíveis transtornos causados por essa condição, a técnica de funcionalização é amplamente utilizada. O método consiste basicamente em alterar as estruturas das paredes do NTC pela adsorção química de átomos, moléculas ou grupos funcionais. A partir dessa modificação, muitas vezes, a solubilidade do composto pode ser alterada e possibilitar a sua dispersão em certos meios aquosos. Há, também, a mudança da biocompatibilidade e facilitação da interação desses materiais com outros compostos químicos, abrangendo ainda mais sua aplicabilidade (MENEZES, 2012).

O grupo funcional carboxílico (-COOH) tornou-se o padrão para a funcionalização de NTCs. Isso porque o carbono presente em sua estrutura realiza uma ligação covalente com os átomos de carbono das paredes do tubo, facilitando a remoção do grupo OH e permitindo a

anexação de outras moléculas à superfície do nanotubo. A dopagem substitucional de átomos, como boro e nitrogênio, também é uma alternativa para a funcionalização de um NTC, elevando sua reatividade. Uma outra abordagem para alterar as propriedades de um NTC é pela aplicação de campos elétricos, que acabam por polarizar o sistema. Dessa forma, o nanotubo polarizado pode se ligar com uma molécula polar como, por exemplo, a água (LARA, 2014; MENEZES, 2012).

Após a síntese, purificação e funcionalização, os nanotubos de carbono se encontram prontos para serem aplicados e integrados em uma ampla variedade de áreas. Estes materiais podem contribuir significativamente para a melhoria da condutividade, força, elasticidade, dureza e durabilidade dos compósitos e sistemas os quais são integrados (ANDREWS *et al*, 2002). Aqueles NTCs de caráter semicondutor são explorados para aplicações nanoeletrônicas, servindo como unidades construtoras de transistores, sistemas de lógica e memória e dispositivos sensoriais. Por sua vez, os NTCs de caráter metálico são utilizados para investigação de fenômenos quânticos em sólidos de uma dimensão (1D), incluindo carregamento de elétron único, líquido de Luttinger e interferência quântica (DAI, 2002). Apesar da grande maioria de aplicações de NTCs estarem relacionadas à suas propriedades eletrônicas, as áreas de biopolímeros, tratamento de água e sistemas biológicos merecem seu destaque.

Os biopolímeros biodegradáveis apresentam um bom potencial de aplicação industrial, sendo os setores automobilístico, embalagens e médico os principais. Para alcançar melhorias sobre suas propriedades térmicas e mecânicas nanotubos podem ser adicionados a matriz polimerizada, gerando um nanocompósito com boa dispersão e distribuição. Os efeitos dos NTCs sobre os biopolímeros depende de fatores como natureza, tipo, concentração e adesão interfacial. Se ajustados de forma correta, o aumento da resistência térmica, módulo e resistência a tração é significativo (PEDROSA; MENEZES; SILVA, 2016). No segmento de tratamento de água, os NTCs podem ser usados para remover poluentes como antibióticos, vírus, matéria orgânica e pesticidas. Surfactantes como o dodecil sulfato de sódio e polímeros como quitosan e polietileno glicol, podem ser usados como aditivos e aumentar a capacidade de adsorção dos poluentes pelos nanotubos (NORA, 2015).

Por fim, pode-se dizer que os NTCs também apresentam um grande potencial nas áreas de biotecnologia e nanomedicina. É possível que atuem como carreadores de fármacos, genes e moléculas, assim como servir de suporte para o crescimento de neurônios e como interfaces elétricas para o estímulo de atividade sináptica. Porém, por mais que auxiliem nos estudos

acerca de inovações biomédicas, é necessário ter o conhecimento sobre sua biocompatibilidade e toxicidade aos organismos vivos, uma vez que esses materiais não são biodegradáveis. A determinação dos níveis exatos de toxicidade encontra um grande desafio, visto que grande parte dos métodos de síntese geram altas quantidades de impurezas derivadas dos catalisadores metálicos. Os mecanismos de interação entre o nanotubo e as células do organismo precisam ser elucidados, a fim de avaliar os riscos e garantir o emprego desses nanomateriais com segurança (CARVALHO, 2011; OLIVEIRA *et al*, 2011).

4.2 Nanodots de Carbono (C-dots)

A síntese de nanodots de carbono pode ser realizada por diversas vias, sendo divididas entre aquelas que são baseadas na metodologia *Top-down* e as baseadas na metodologia *Bottom-up*. As tabelas 9 e 10 apresentam os principais métodos utilizados pelos pesquisadores nas diferentes abordagens.

TABELA 9 – Síntese de *C-dots* por métodos *Top-down*

MÉTODOS DE SÍNTESE POR METODOLOGIA TOP-DOWN	
ARCO ELÉTRICO	Os <i>C-dots</i> aparecem como subproduto da síntese de <i>SWCNTs</i> . Sua obtenção é feita por pela adição de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), seguido por separação por eletroforese em gel
ABLAÇÃO A LASER	Um precursor de carbono, como grafite ou negro de fumo, é submetido a um laser na presença de uma atmosfera de vapor de água e argônio a 900°C.
SÍNTESE ELETROQUÍMICA	<i>C-dots</i> são sintetizados a partir de hastes de grafite que atuam como eletrodos de uma célula eletroquímica. A solução eletrolítica pode ser uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) com etanol ou até mesmo água pura.
COMBUSTÃO/OXIDAÇÃO ÁCIDA	Os <i>C-dots</i> podem ser obtidos pela combustão de fuligem de velas, tratada com ácido nítrico (HNO ₃) e a suspensão é separada por eletroforese. Na técnica de oxidação ácida, <i>C-dots</i> são obtidos pelo tratamento de um precursor de carbono com um ácido forte a temperaturas de cerca de 110°C.

FONTE: Autor

TABELA 10 – Síntese de *C-dots* por métodos *Bottom-up*

MÉTODOS DE SÍNTESE POR METODOLOGIA <i>BOTTOM-UP</i>	
VIAS TÉRMICA, HIDROTÉRMICA E SOLVOTÉRMICA	A via térmica consiste na pirólise de precursores de carbono a temperaturas de 200°C – 400°C, sem solvente e em atmosfera de gás inerte, seguido por purificação por diálise ou filtração. As vias hidrotérmica e solvotérmica utilizam carboidratos como precursores na presença de água ou solventes orgânicos em reatores com temperaturas de 50°C – 300°C. Os <i>C-dots</i> são separados por evaporação e não necessita de purificação.
SÍNTESE ASSISTIDA POR MICROONDAS	Carboidratos são utilizados como precursores, como dextrina, na presença de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄). A solução é aquecida por microondas com potência de cerca de 800 W. Os <i>C-dots</i> se encontram precipitados na solução e são separados por centrifugação.
SÍNTESE ASSISTIDA POR ULTRASSOM	Os <i>C-dots</i> podem ser obtidos por meio da combinação de ultrassonificação com carbonização. Como precursores podem ser utilizados carboidratos ou carbono ativado. Essa técnica produz partículas de tamanho bem reduzido.

FONTE: Autor

Assim como as demais nanoestruturas de carbono, o procedimento escolhido para a obtenção de *C-dots* interfere na sua morfologia e características. Os métodos baseados na técnica *top-down* (arco elétrico, ablação a laser, eletroquímica, combustão/oxidação ácida) geram partículas com centros nanocristalinos predominantemente grafíticos (hibridização sp^2) com inserções de algumas estruturas semelhantes ao diamante (hibridização sp^3). Já aqueles obtidos por métodos *bottom-up* (métodos térmicos, solvotérmicos e hidrotérmicos, síntese assistida por microondas e por ultrassom) possuem centros compostos por uma complexa mistura de estruturas grafíticas, com compostos poliméricos amorfos e pequenas moléculas de fluoróforos (BAYDA *et al*, 2021).

Seja qual for o método escolhido, a estrutura final dos *C-dots* essencialmente possui um centro constituído por átomos de carbono e grupos funcionais de oxigênio ligados à sua superfície, bem como outros grupos químicos deixados por processos de purificação. Tal composição provê aos *C-dots* propriedades óticas únicas, como eletroquimioluminescência, fotoluminescência e quimioluminescência. A emissão de fotoluminescência de *C-dots* pode

cobrir um alcance desde o ultravioleta até a luz visível e próximo ao infravermelho (BEHI *et al*, 2022).

Sua excepcional biocompatibilidade e insignificante citotoxicidade, aliadas à sua fácil síntese e propriedades singulares, tornam os *C-dots* candidatos ideais para aplicabilidade envolvendo organismos vivos. Dentre as aplicações mais promissoras, tem-se o diagnóstico por imagem e a terapia fotodinâmica de células cancerígenas. Podem, também, ser integrados a sistemas de sensores, detectando íons metálicos, compostos orgânicos e biomoléculas em meios aquosos. Na área de catálise, os *C-dots* podem atuar como fotocatalisadores na degradação de pigmentos orgânicos e na reação de fotólise da água para a geração de hidrogênio (SANTONOCITO *et al*, 2022; SIVASANKARAPILLAI *et al*, 2020).

4.3 Nano-onions de Carbono (CNOs)

Os dois principais métodos para a obtenção de CNOs são o anelamento de nanodiamantes e a síntese por arco elétrico, descritos na tabela abaixo.

TABELA 11 – Principais meios para síntese de CNOs

PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE DE CNOs	
ANELAMENTO DE NANODIAMANTES	Os nanodiamantes são aquecidos a temperaturas acima de 900°C para que ocorra a grafitação de sua superfície. O processo segue acontecendo da superfície até o centro, formando cascas gráficas, até que em 1500°C são formadas CNOs de 6-8 camadas com cerca de 5 nm de diâmetro. A desvantagem do método é a necessidade de equipamentos especiais, capazes de atingir altas temperaturas em atmosfera de vácuo.
SÍNTESE POR ARCO ELÉTRICO	Duas hastes de grafite puro que atuam como eletrodos são dispostos embaixo d'água, sendo aplicado uma corrente constante de 30 A. O material sintetizado possui de 20-30 camadas de carbono e diâmetros entre 15 e 25 nm. Este método é considerado uma alternativa mais simples e econômica do que os métodos a vácuo.

FONTE: Autor

Além desses dois principais métodos, a síntese de CNOs foi relatada por outras vias, tais como redução térmica de glicerina com magnésio e deposição química a vapor (CVD) (ECHEGOYEN *et al*, 2010). Liu e colaboradores, no ano de 2019, introduziram uma nova rota para a obtenção de CNOs, desta vez utilizando CO₂ atmosférico como precursor. Esse novo método se baseia no processo de conversão eletrolítica do gás CO₂ e, um reator de carbonato fundido com metais alcalinos e alcalinos terrosos, sendo o carbonato de lítio (Li₂CO₃) o material

escolhido pelo grupo. Como resultado, a obtenção de *nano-onions* de carbono atingiu altas taxas de rendimento, além de ser um método significativamente mais econômico e incentivar o uso desse gás poluente.

Ainda como uma metodologia alternativa, tem-se a síntese por via hidrotérmica de CNOs utilizando ácido cítrico como precursor. Neste procedimento, o ácido cítrico é aquecido a 180° C, o que leva a transformação de sua estrutura em *quantum dots*, seguido pela produção de óxido de grafeno. Esse óxido de grafeno acaba se acomodando em nano-folhas gráficas com 10-20 camadas e, por fim, essas nano-folhas se curvam até atingirem a estrutura esférica das CNOs. Sais como o nitrato de potássio (KNO₃) podem atuar como catalisadores da reação, contribuindo para a obtenção desses materiais com a mínima interface de energia (SANG *et al*, 2020).

O conhecimento acerca da reatividade dos nanomateriais se mostra fundamental para aplicações eficientes. Estudos apontaram que CNOs apresentam baixa solubilidade, tendo sua reatividade diretamente relacionada com o tamanho da partícula. A produção de CNOs com poucas camadas é ideal para garantir uma boa reatividade em reações químicas, uma vez que a curvatura dessas partículas de menor raio permite uma melhor interação com outras moléculas. Visando a melhoria dessa característica, as estruturas de CNOs podem ser funcionalizadas, sendo mais comuns as técnicas de cicloadição, adição de radicais livres e reações de oxidação e amidação. Após sua funcionalização essas estruturas se tornam solúveis em diferentes solventes orgânicos e, em alguns casos, também em soluções aquosas (PALKAR *et al*, 2007; RETTENBACHER *et al*, 2006).

Apesar de possuírem propriedades semelhantes àquelas dos nanotubos de carbono, as CNOs necessitam de maiores esclarecimentos. Contudo, essas estruturas mostram grandes potenciais nos setores de sistemas óticos, catálise e biosensores. Podem atuar como catalisadores nas reações de dehidrogenação oxidativa, em supercapacitores e baterias de lítio com máxima capacidade anódica (ECHEGOYEN *et al*, 2010; LIU *et al*, 2019). Ao serem funcionalizadas com biomoléculas, como proteínas, possibilitam sua aplicação em biosensores apresentando boa biocompatibilidade e, se apresentarem propriedades de fluorescência, podem auxiliar no monitoramento do ciclo de vida de organismos por imagem (GHOSH *et al*, 2011; LUSZCYN *et al*, 2011). Dentre as diferentes possibilidades de aplicação, a que chama maior atenção está baseada em suas propriedades tribológicas, tornando as CNOs lubrificantes sólidos superiores aos de grafite comumente usados, sendo escolhidos e estudados pela NASA como aditivos para aplicação em seus sistemas aeroespaciais (RETTENBACHER *et al*, 2006).

4.4 MOF-5

As metodologias utilizadas pelos autores selecionados são descritas abaixo.

TABELA 12 – Síntese de MOF-5 reportada pelos autores escolhidos

AUTOR	PRECURSORES UTILIZADOS	MÉTODO
CAI <i>et al</i> , 2020	Zn(NO ₃) ₂ – 3,45 mmol H ₂ BDC – 0,74 mmol	Síntese assistida por ultrassom – temperatura ambiente por 2 horas
KUKULKA <i>et al</i> , 2019	Zn(NO ₃) ₂ – 1,65 mmol H ₂ BDC – 0,89 mmol	Solvotérmico – 150°C por 48 horas
LEE <i>et al</i> , 2021	ZnC ₄ H ₆ O ₄ – 11,9 mmol H ₂ BDC – 3,64 mmol	Solvotérmico – 120°C por 24 horas
YANG <i>et al</i> , 2013	Zn(NO ₃) ₂ – 4,04 mmol H ₂ BDC – 1,32 mmol	Solvotérmico – 100°C por 48 horas

FONTE: Autor

Dentre os artigos selecionados, nota-se a predominância do método solvotérmico para a síntese de MOF-5 na forma de pó, com exceção de CAI et al (2020), que seguiu a obtenção dos cristais desse composto sem aquecimento, além da adição de trietilamina à solução dos precursores. Quanto a decisão dos precursores, apenas Lee e colaboradores (2021) optaram pela utilização do acetato de zinco (Zn(OAc)₂) como fonte dos íons metálicos Zn²⁺, os demais pesquisadores escolheram o nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂). Em relação ao ligante orgânico, todos os artigos escolhidos utilizaram o ácido tereftálico (H₂BDC).

Outra variação notada entre a síntese relatada pelos diferentes autores foi a escolha de YANG et al em utilizar DEF (*N,N*- dietilformamida) como solvente da solução de crescimento ao invés do DMF (*N,N*- dimetilformamida) empregado nos demais trabalhos. Além das diferenças apontadas, observa-se ainda variações relacionadas a proporção molar dos reagentes, temperatura e tempo de reação, os solventes usados para a lavagem dos cristais precipitados e o método empregado na secagem do composto obtido.

As diferentes aplicações da MOF-5 dependem, principalmente, de sua estrutura final. Características como formato, tamanho dos poros e interação com moléculas externas podem ser determinadas no seu processo de síntese, sendo o tempo de reação, quantidade de água, pH, temperatura e proporção molar dos precursores fatores cruciais. Portanto, para alcançar a aplicação desejada, é fundamental considerar todos os elementos envolvidos na formação do composto (GANGU *et al*, 2022).

De maneira geral, a estrutura de uma molécula de MOF-5 é obtida a partir da reação entre íons Zn²⁺, geralmente provenientes do Zn(NO₃)₂, com certos membros da família do ácido tereftálico, incluindo o ácido aminotereftálico (H₂BDC-NH₂), ácido bromo-tereftálico

(Br-H₂BDC) e o ácido metiltereftálico (H₂BDC-CH₃). Vale ressaltar que, apesar desses ligantes possuírem ângulos de ligação semelhantes, reagem de formas diferentes quando utilizados na síntese do composto, podendo alterar suas características finais (YANG *et al*, 2013).

Ao empregar esses ligantes derivados do ácido tereftálico, são criados os chamados MOF-5 funcionalizados. A introdução de grupos funcionais a estrutura da MOF-5 e seus compósitos lhe garantem um notável aprimoramento em aplicações relativas ao armazenamento de gases, catálise e carreamento de fármacos (CAI *et al*, 2020; GANGU *et al*, 2022; YANG *et al*, 2013). Ainda como forma de aumentar a eficácia da molécula de MOF-5, tem-se o método de carbonização. As estruturas de carbono derivadas da carbonização desse composto permitem que o tamanho e formato dos cristais sejam mantidos, bem como apresentam uma área superficial semelhante ao produto inicial. Dessa maneira, a estrutura final se torna imune à água e mostra alta estabilidade em altas temperaturas (KUKULKA *et al*, 2019).

No que tange aos sistemas de absorção e armazenamento de gases, a aplicação da MOF-5 e seus compósitos estão na linha de frente para o desenvolvimento de dispositivos eficientes (GANGU *et al*, 2022). A molécula de MOF-5 sozinha não apresenta grandes vantagens, mas, como dito anteriormente, se funcionalizada ou em conjunto de outros compostos, se torna promissora na área. Com a introdução de 1 ou 2 grupos metil, a molécula de MOF-5 ganha resistência a umidade, garantindo uma capacidade de absorção de H₂ mais estável. Se funcionalizada com grupos allyloxy e benzyloxy simultaneamente, sua capacidade de armazenamento de H₂ é aumentada em 36% (YANG *et al*, 2013).

Na área de catálise, a estrutura da MOF-5 se destaca acima dos catalisadores heterogêneos frequentemente utilizados, uma vez que estes demandam condições de elevadas temperaturas. Sua eficiência como catalisador pode ser melhorada com a adição de sal de amônio quaternário ao sistema de catálise, tal como com a funcionalização da MOF-5 com grupos -NH₂ e -OH simultaneamente. A incorporação desses dois grupos funcionais diferentes acaba por criar mais sítios de ativação, contribuindo com sua atividade catalítica (GANGU *et al*, 2022).

Continuando com suas possíveis aplicações, a MOF-5 também pode ser utilizada em sistemas de carreamento de fármacos. Assim como nas demais aplicações, sua eficiência apresenta melhora significativa quando a molécula é funcionalizada com grupos funcionais, tais como metil, amina, hidroxila, bromo e etil. Cada um desses grupos apresenta diferentes efeitos no comportamento do composto na atuação como um carreador de fármacos, implicando

diretamente em sua capacidade de carregamento, liberação da droga e segurança biológica (CAI *et al*, 2020).

4.5 ZIF-8

A morfologia e tamanho dos cristais de ZIF-8 estão diretamente relacionados com a performance e funcionalidade desse nanomaterial. Dessa forma, controlar tais parâmetros se torna fundamental para o entendimento do mecanismo de cristalização, contribuindo para as variações estruturais e morfológicas do ZIF-8 sintetizado. De maneira geral, o tamanho dos cristais pode ser variado ao modificar o solvente, a concentração e proporção molar dos reagentes, temperatura e duração da reação (SCHEJN *et al*, 2014).

Para a obtenção de ZIF-8 vários métodos de síntese foram relatados na literatura, entre eles o solvotérmico, hidrotérmico, sonoquímico, mecanoquímico, degradação acelerada e síntese em temperatura ambiente, cada um apresentando suas vantagens e desvantagens. As vias térmicas, sonoquímica e degradação acelerada utilizam solventes orgânicos como DMF e amônia no preparo das soluções dos precursores. Por sua vez, esses solventes mostram-se prejudiciais ao meio ambiente, além de serem inflamáveis e de alto custo. O uso de outros solventes orgânicos como metanol, etanol e álcool isopropílico e algumas soluções aquosas podem contribuir para a diminuição da toxicidade e custo desses processos, além disso, a utilização de substâncias aditivas auxiliam na estabilidade da reação, resultando num maior rendimento de cristais e redução do custo de síntese (FENG *et al*, 2020).

O método sonoquímico depende do uso de solventes orgânicos, porém, o tempo de reação é drasticamente reduzido quando comparado com o método solvotérmico convencional. Esse procedimento assistido por ultrassom resulta em cristais de ZIF-8 menores e pode ser aplicado para a produção em larga escala desse composto com alta eficiência. A metodologia de degradação acelerada apresenta prejuízo ambiental moderado, podendo ser considerado para a produção em larga escala, sendo a energia e custo dos materiais as principais preocupações. Por fim, tem-se o método mecanoquímico, um procedimento sustentável e eficiente, com potencial significativo para a obtenção de ZIF-8. Aditivos podem ser usados para facilitar a formação dos cristais e no controle da topologia do composto sintetizado. Ao evitar o uso de solventes, se reduz o risco ambiental e a incorporação de impurezas dentro dos cristais, porém, o material obtido por esse método apresenta baixa estabilidade térmica (FENG *et al*, 2020).

Dentre os artigos selecionados para essa pesquisa, aqueles que sintetizaram ZIF-8 têm seus procedimentos descritos na tabela abaixo.

TABELA 13 – Métodos de síntese de ZIF-8 apresentados pelos autores selecionados

AUTOR	PRECURSORES UTILIZADOS	MÉTODO
DU; HIEU; THIEN, 2021	Zn(NO ₃) ₂ – 8 mmol 2-metilimidazol – 64,4 mmol	Precipitação de solução sob agitação constante – temperatura ambiente por 8 horas
FINGOLO, 2022	Zn(NO ₃) ₂ – solução 25 mM 2-metilimidazol – solução 50 mM	Deposição de filmes finos em substratos de SiO ₂ – temperatura ambiente por 6 horas
HOOP <i>et al</i> , 2018	Zn(OAc) ₂ – 1,635 mmol 2-metilimidazol – 1,364 mmol	Precipitação de solução sob agitação constante – temperatura ambiente por 24 horas

FONTE: Autor

Ao comparar os processos realizados por Hoop *et al* (2018), Du e colaboradores (2021) e Fingolo (2022), nota-se diversas semelhanças e diferenças. Quanto aos precursores, todos os autores usaram 2-metilimidazol como ligante orgânico, porém, Hoop e colaboradores (2018) optaram pela utilização de acetato de zinco (Zn(OAc)₂) como fonte de íons metálicos, enquanto os demais autores usaram o nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂). De acordo com Schejn *et al* (2014), ao substituir o Zn(NO₃)₂ por Zn(OAc)₂, tem-se a diminuição da velocidade de formação dos cristais de ZIF-8 e formação de partículas de maior tamanho.

Em oposição aos demais autores elegidos, que obtiveram ZIF-8 na forma de pó, Fingolo (2022) desenvolve a síntese desse composto na forma de filmes finos, sobre substratos de dióxido de silício. A espessura e homogeneidade dos filmes podem ser controladas pela variação das proporções molares dos reagentes e a duração da reação de deposição. Dessa forma, a autora obteve filmes com espessuras desde 50 nm até 150 nm, utilizados para aplicação em dispositivos.

Os estudos envolvendo as potenciais aplicações do ZIF-8 são motivados, principalmente, pela sua fácil produção e comercialização e sua morfologia sodalita (SOD). Após sua síntese, é possível utilizá-lo como precursor de materiais porosos de carbono, apresentando uma alta área superficial e boa capacitância eletroquímica. Esses novos compostos são gerados a partir da carbonização do ZIF-8, seguida pela ativação com hidróxido de potássio. O material resultante apresenta boa capacidade de captura de gases como CO₂ e H₂, bem como propriedades de um super-capacitor. Com base nessas características, é possível o desenvolvimento de sistemas aplicados em armazenamento de energia limpa (WANG *et al*, 2013).

Uma das aplicações mais estudadas para o ZIF-8 é sua transformação em óxido de zinco (ZnO), sendo essa transformação feita a partir do aquecimento do material a temperaturas acima

de 350° C. O novo material, com suas propriedades únicas possibilita sua aplicação em fotocatalise, sensores de gases, medicina, eletroquímica, células solares e sistemas de remoção de poluentes da água (FINGOLO, 2022; DU; HIEU; THIEN, 2021). A área biomédica também se mostra promissora, com destaque para os sistemas de carreamento de fármacos. Como dito anteriormente, esse material possui uma grande área superficial, além de apresentar excelentes estabilidades térmica e química, boa dispersão e degradação sensível ao pH, o tornando um importante veículo no carreamento de fármacos.

A molécula de ZIF-8 pode ser utilizada no transporte de fármacos químicos, agentes fototérmicos, fotodinâmicos e quimiodinâmicos, ácidos nucleicos, complexos CRISPR de proteínas-RNA e proteínas (FENG *et al*, 2020). Apesar de suas vantagens, é importante que o ZIF-8 utilizado para o carreamento dessas substâncias apresente boa biocompatibilidade, ou seja, performar sua função programada sem causar efeitos adversos nos tecidos ou alterar a homeostase do organismo. Estudos indicam que concentrações de ZIF-8 abaixo de 30 µg/mL apresentam biocompatibilidade sem exceder as condições homeostáticas, mas, quando em concentrações acima desse valor, o material se apresenta como nocivo para o metabolismo celular (HOOP *et al*, 2018).

4.6 HKUST-1

A seguir são apresentadas as metodologias empregadas pelos autores selecionados para esse trabalho.

TABELA 14 – Métodos de síntese de HKUST-1 apresentados pelos autores selecionados

AUTOR	PRECURSORES UTILIZADOS	MÉTODO
CAO <i>et al</i> , 2020	Cu(NO ₃) ₂ - 2,25 mmol H ₃ BTC - 1,25 mmol	Solvotérmico – 120°C por 24 horas
GUO <i>et al</i> , 2016	Nanofolhas de CuO H ₃ BTC - solução 1 mM	Eletroquímico – 27,6 mV a temperatura ambiente por 1 hora
KOL-KOSHVANDI <i>et al</i> , 2020	Cu(NO ₃) ₂ - 10,7 mmol H ₃ BTC - 3,2 mmol	Hidrotérmico – 180°C por 18 horas
RICHARDSON <i>et al</i> , 2016	Cu(NO ₃) ₂ - solução 200 mM H ₃ BTC - solução 133 mM	Solução resultante foi submetida a variações de força gravitacional

FONTE: Autor

Dentre os métodos reportados nos artigos selecionados, tem-se a síntese de HKUST-1 por vias hidrotérmica, eletroquímica e também por centrifugação a temperatura ambiente. Três dos autores optaram pelo uso dos mesmos precursores, sendo o nitrato de cobre (II) (Cu(NO₃)₂) como fonte e íons Cu²⁺, e o ácido trimésico (H₃BTC) atuando como ligante orgânico. A

principal diferença notada entre esses trabalhos foi o solvente utilizado para a dissolução dos reagentes e suas proporções molares. Para a solução de cobre, tem-se que o uso de água deionizada (CAO *et al*, 2019), etanol (RICHARDSON *et al*, 2016) e uma mistura na proporção de 1:1 de etanol e água deionizada (KOL-KOSHVANDI *et al*, 2020). Já para a solução de H₃BTC, a escolha do solvente fica dividida igualmente entre etanol (CAO *et al*, 2019; RICHARDSON *et al*, 2016) e a mistura 1:1 de etanol e água deionizada (KOL-KOSHVANDI *et al*, 2020; GUO *et al*, 2016).

O trabalho elaborado por Guo e colaboradores (2016) se destaca, especialmente, pela forma apresentada do HKUST-1 sintetizado, que nesse caso foi a formação de uma membrana de cristais desse MOF. Além da apresentação, esse trabalho se diferencia dos demais na escolha do precursor de íons Cu²⁺, utilizando nanofolhas de óxido de cobre (CuO) fixadas em um substrato de óxido de alumínio anódico (AAO). Para que o CuO pudesse reagir com o ligante orgânico foi preciso aplicar um potencial de 27,6 mV, caracterizando a síntese como eletroquímica.

Assim como em outros MOFs o tamanho dos cristais de HKUST-1 é um fator importante, influenciando diretamente na performance do material. O controle das dimensões cristalinas do HKUST-1 se torna um desafio por dois fatores principais, a rápida cinética de cristalização e sua constante nucleação. Algumas técnicas que garantem um alto grau de controle de tamanho se baseiam em restrições físicas em vias de deposição eletroquímica, micromodelagem e microfluídica. Outra técnica que permite o controle dos cristais é o crescimento de HKUST-1 em superfícies de ouro funcionalizadas. Apesar de serem altamente eficientes, essas metodologias não são adequadas para a produção em massa dos cristais de tamanho reduzido. A síntese de HKUST-1 sem aquecimento e em condições mais brandas do que os métodos convencionais tende a formação de cristais menores. A adição de solventes orgânicos, como DMF e dietilamina, podem auxiliar na formação de nanocristais de HKUST-1 em temperatura ambiente (MAJANO, G.; PÉREZ-RAMÍREZ, J., 2012).

Uma forma interessante, e curiosa, para controlar o tamanho dos cristais de HKUST-1 é o uso de diferentes intensidades da força gravitacional (g). Em condições de alta força g, os cristais tendem a ser menores devido ao aumento da sedimentação, enquanto que a baixa ação da força g faz com que os cristais sejam maiores, uma vez que ocorre a diminuição das transferências de massa e calor entre as moléculas dos precursores. A variação da força gravitacional pode ser facilmente alterada em laboratório pela aplicação de diferentes velocidades em uma centrífuga (RICHARDSON *et al*, 2016).

Por mais que o HKUST-1 seja aplicado em diversas áreas, é importante mencionar que sua estrutura apresenta barreiras no que diz respeito às suas resistências mecânica e contra a umidade. Tais “defeitos” acabam por atrapalhar o desempenho do composto na difusão e adsorção de gases, atividade catalítica, bem como suas propriedades óticas e eletrônicas. O aprimoramento da estrutura do HKUST-1 é possível pela incorporação de uma espécie de “armadura” hidrofóbica, contribuindo com a melhoria de sua resistência mecânica, e, principalmente, aumentar sua estabilidade em água (WANG *et al*, 2019).

O emprego das moléculas de HKUST-1 em sistemas de catálise tem sido cada vez mais estudado, devido ao fato de sua estrutura possuir diversos sítios ativos e excelentes estabilidades química e a solventes. Dessa forma, o HKUST-1 pode atuar como um catalisador de menor impacto ambiental na síntese de compostos químicos como, por exemplo, os derivados de tetrazólio. Suas principais vantagens estão na facilidade de operação, minimização de desperdício de reagentes e a alta disponibilidade de seus materiais precursores (KOLKOSHVANDI *et al*, 2020). Ainda nessa área, as moléculas do HKUST-1 podem atuar como catalisador na síntese eletrocatalítica de amônia (NH_3). Durante a reação eletroquímica de redução, o Cu^{2+} pode se transformar em Cu_2O , contribuindo para a fixação de N_2 em NH_3 , aumentando o rendimento da reação. Os resultados obtidos pelos autores revelam que o HKUST-1 é um bom candidato para substituir os catalisadores de metais preciosos comumente empregados em reações dessa natureza (CAO *et al*, 2019).

Outra promissora aplicação do HKUST-1 está nos sistemas envolvendo gases, sendo para sua adsorção, armazenamento e separação de misturas gasosas. Para aprimorar ainda mais sua eficiência, outros materiais podem ser incorporados à sua estrutura, como o carvão ativado, sendo sua síntese considerada eficiente e econômica, possibilitando uma vasta gama de aplicações. O compósito formado por estes dois materiais resultou em um aumento de 100,1% na capacidade de adsorção de CO_2 a temperatura ambiente (ZENG *et al*, 2018). Quando integrado em membranas, os cristais de HKUST-1 apresentam ótimos índices de eficácia na separação de misturas gasosas como H_2/CH_4 , H_2/N_2 e H_2/CO_2 , demonstrando a versatilidade desse MOF em aplicações além da forma em pó (GUO *et al*, 2016).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das análises dos artigos selecionados, pode-se concluir que as *metal-organic frameworks* e as nanoestruturas de carbono participam ativamente do aprimoramento de tecnologias em escala nanométrica. Dentre as nanoestruturas de carbono estudadas, observa-se a semelhança no que diz respeito aos métodos de obtenção utilizados, característica que também se repete no estudo de MOFs. A busca por meios de síntese de menor custo e maior sustentabilidade também se mostra como uma semelhança entre os diferentes compostos estudados nesse trabalho.

Para todos os compostos analisados, as alterações feitas nos parâmetros de seus procedimentos de síntese contribuem para as variações morfológicas, dando-lhes diferentes possibilidades de aplicação de acordo com o produto final obtido. Ainda como semelhança entre as estruturas estudadas, tem-se a predominância da necessidade de funcionalização das moléculas a fim de se tornarem mais eficientes. Por fim, nota-se a importância das investigações a respeito de suas biocompatibilidades, uma vez que todas essas estruturas podem ser aplicadas em sistemas biotecnológicos e biomédicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADORINNI, S. *et al.* **Green Approaches to Carbon Nanostructure-Based Biomaterials.** Appl. Sci, v. 11, p. 2490, 2021. Disponível em:<<https://www.mdpi.com/2076-3417/11/6/2490>>. Acesso em: 01/10/2021.

ALVES, Oswaldo L. **Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo.** Parcerias Estratégicas, Brasília, v. 9, n. 18, p. 23-40, 2004. Disponível em:<http://seer.cgee.org.br/index.php/parcerias_estrategicas/article/view/138>. Acesso em: 29/09/2021.

ANDREWS, R. *et al.* **Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application.** Acc. Chem. Res., v. 35, n. 12, p. 1035-1044, 2002. Disponível em:<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar010151m>>. Acesso em: 23/05/2022.

BAKER, S.; BAKER, G. **Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights.** Angew. Chem. Int., v. 49, p. 6726-6744, 2010. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200906623>>. Acesso em: 07/10/2021.

BARTELMESS, J.; GIORDANI, S. **Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications.** Bellstein J. Nanotech., v. 5, p.1980-1998, 2014. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4222380/>>. Acesso em: 08/10/2021.

BAYDA, S. *et al.* **The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine.** Molecules, v. 25, n. 112, p. 1-15, 2020. Disponível em:<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6982820/>>. Acesso em: 29/09/2021.

BAYDA, S. *et al.* **Carbon dots for cancer nanomedicine: a Bright future.** Nanoscale Adv, v. 3, p. 5123-5221, 2021. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/na/d1na00036e>>. Acesso em: 24/05/2022.

BEHI, M. *et al.* **Carbon dots: a novel platform for biomedical Applications.** Nanoscale Adv, v. 4, p. 353-376, 2022. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/na/d1na00559f>>. Acesso em: 23/05/2022.

CAI, M. *et al.* **Functionalization of MOF-5 with monosubstituents: effects on drug delivery behavior.** RSC Adv., v. 10, p. 36862-36872, 2020. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ra/d0ra06106a>>. Acesso em: 23/05/2022.

CAO, Y. *et al.* **Electrocatalytic of N₂ to NH₃ by HKUST-1 with High NH₃ Yield.** Chem. Asian J., v. 15, p. 1272-1276, 2020. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/asia.201901714>>. Acesso em: 22/05/2022.

CARVALHO, Rônan V. **Nanotoxicologia: segurança no uso de nanopartículas**. Porto Alegre, 2011 Disponível em:<<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/199786>>. Acesso em: 22/05/2022.

CHIERICATTI, C. *et al.* **Novel application of HKUST-1 metal–organic framework as antifungal: Biological tests and physicochemical characterizations**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 162, p. 60-63, 2012. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181112003630>>. Acesso em: 08/10/2021.

DAI, Hongjie. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties**. *Chem. Res.*, v. 35, n. 12, p. 1008-1017, 2002 Disponível em:<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar0101640>>. Acesso em: 23/05/2022.

DALL’OGLIO, C.; HOEHNE, L. **Compostos de coordenação e a química inorgânica**. *Rev. Destaq. Acad.*, v.5, n. 4, p. 79-83, 2013. Disponível em:<<http://www.univates.br/revistas/index.php/destaques/article/view/326>>. Acesso em: 29/09/2021.

DELGADO, J.; HERRANZ, M.; MARTÍN, N. **The nano-forms of carbon**. *J. Mater. Chem.*, v. 18, p. 1417-1426, 2008. Disponível em:<[https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/jm/b717218d/unauth#:~:text=1\)%20and%2C%20more%20recently%2C,properties%20are%20currently%20being%20unravellled.>](https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/jm/b717218d/unauth#:~:text=1)%20and%2C%20more%20recently%2C,properties%20are%20currently%20being%20unravellled.>)>. Acesso em: 29/09/2021.

DEY, C. *et al.* **Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function**. *Acta Cryst.*, v. B70, p. 3-10, 2014. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/iucr/doi/10.1107/S2052520613029557>>. Acesso em: 01/10/2021.

DIAS, Ana Elisa S. **Comportamento de cimento Portland fabricado com micro e nanoestruturas de carbono sintetizadas diretamente sobre escória de alto-forno**. Belo Horizonte, 2017. 119 p. Tese (Mestrado em Construção Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em:<<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-AUPK2N>>. Acesso em: 24/05/2022.

DU, P; HIEU, N; THIEN, T. **Ultrasound-Assisted Rapid ZIF-8 Synthesis, Porous ZnO Preparation by Heating ZIF-8, and Their Photocatalytic Activity**. *Journal of Nanomaterials*, v. 2021, p. 1-12, 2021. Disponível em:<<https://www.hindawi.com/journals/jnm/2021/9988998/>>. Acesso em: 22/05/2022.

ECHEGOYEN, L. *et al.* **Carbon Nano Onions**. *Chemistry of Nanocarbons*, 2011 Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470660188.ch19>>. Acesso em: 25/05/2022.

FARO, Tatiana M. C. **Nanoestruturas de carbono para o armazenamento de hidrogênio: estudos computacionais**. Campinas, 2015. 177 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de Campinas. Disponível em:<https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNICAMP-30_309bf272ffc3dfccd74ddd99e946bb23>. Acesso em: 05/10/2021.

FENG, S. *et al.* **Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for drug delivery: A critical review.** *Front Chem. Sci. Eng.*, v. 15, p. 221-237, 2021. Disponível em:<<https://link.springer.com/article/10.1007/s11705-020-1927-8>>. Acesso em: 24/05/2022.

FERRARI, P.; REZENDE, M. **Carbano Polimérico: Processamento e Aplicação.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out-Dez, 1998. Disponível em:<<https://www.scielo.br/j/po/a/ZP85cpK9NK8hCvCpDsbn7vS/?lang=pt>>. Acesso em: 05/10/2021.

FINGOLO, Ana Claudia. **DISPOSITIVOS FUNCIONAIS DE ZIF-8 E ZnO DERIVADO DE ZIF-8.** Sorocaba, 2022. 65 p. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista. Disponível em:<<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/217547>>. Acesso em: 22/05/2022.

FLOR, Jader B. S. **Síntese e funcionalização de Metal-Organic Frameworks (MOFs) visando aplicação como catalisadores heterogêneos em reações de conversão de CO₂.** Araraquara, 2017. 131 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. Disponível em:<<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/150720>>. Acesso em: 05/10/2021.

FREM, R. *et al.* **MOFs (Metal-organic Frameworks): uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos.** *Quím. Nova*, v. 41, n. 10, p. 1178-1191, 2018. Disponível em:<[http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6839#:~:text=As%20MOFs%20\(Metal%2DOrganic%20Frameworks,dicarboxilato%20\(tereftalato\)%20como%20ligante%2C](http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6839#:~:text=As%20MOFs%20(Metal%2DOrganic%20Frameworks,dicarboxilato%20(tereftalato)%20como%20ligante%2C)>. Acesso em: 29/09/2021.

FURUKAWA, H. *et al.* **The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks.** *Science*, v. 341, p. 947-988, 2013. Disponível em:<<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1230444>>. Acesso em: 29/09/2021.

GANGU, K. *et al.* **A review on contemporary Metal–Organic Framework materials.** *Inorganica Chimica Acta*, n. 446, p. 61-74, 2016. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0020169316300895>>. Acesso em: 29/09/2021.

GANGU, K.; MADDILA, S.; JONNALAGADDA, S.. **The pioneering role of metal–organic framework-5 in ever-growing contemporary applications – a review.** *RSC Adv.*, v. 12, p. 14282-14298, 2022. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/ra/d2ra01505f>>. Acesso em: 24/05/2022.

GHOSH, M. *et al.* **Carbon Nano-onions for Imaging the Life Cycle of *Drosophila Melanogaster*.** *Small*, v. 7, p. 3170-3177, 2011. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201101158>>. Acesso em: 25/05/2022.

GUO, Y. *et al.* **Self–confined synthesis of HKUST-1membranes from CuO nanosheets at room temperature.** *Chem. Select*, v.1, p. 108-113, 2016. Disponível em:<<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/slct.201500010>>. Acesso em: 23/05/2022.

- GUPTA, N.; GUPTA, S.; SHARMA, S. **Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications**. *Carbon Lett.*, v. 29, p. 419-447, 2019. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s42823-019-00068-2>>. Acesso em: 23/05/2022.
- HASSANVAND, Z. *et al.* **Carbon Nano-dots in Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review**. *ChemElectroChem*, 2020. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celec.202001229>>. Acesso em: 07/10/2021.
- HENDON, C.; WALSH, A. **Chemical principles underpinning the performance of the metalorganic framework HKUST-1**. *Chem. Sci.*, v. 6, p. 3674-3683, 2015. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/sc/c5sc01489a#:~:text=The%20HKUST%2D1%20framework%20demonstrates,application%20of%20metal%E2%80%93organic%20materials.>>. Acesso em: 05/10/2021.
- HOOP, M. *et al.* **Biocompatibility characteristics of the metal organic framework ZIF-8 for therapeutical applications**. *Applied Mater. Today*, v. 11, p. 13-21, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352940717303839>>. Acesso em: 22/05/2022.
- HOWARTH, A. *et al.* **Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks**. *Chem. Mater.*, v. 29, p. 26-39, 2017. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.6b02626>>. Acesso em: 06/10/2021.
- KAL-KOSHVANDI, A. *et al.* **Synthesis and Characterization of Ultrapure HKUST-1 MOFs as Reusable Heterogeneous Catalysts for the Green Synthesis of Tetrazole Derivatives**. *Chem. Select*, v. 5, p. 3164-3172, 2020. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/slct.201904637>>. Acesso em: 23/05/2022.
- KUKULKA, W. *et al.* **MOF-5 derived carbon as material for CO₂ adsorption**. *RSC Adv.*, v. 12, p. 18527-18537, 2019. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ra/c9ra01786k#:~:text=Structural%20analysis%20allowed%20the%20assumption,%20C2%20and%201%20bar>>. Acesso em: 23/05/2022.
- LEE, S. *et al.* **Synthesis, characterizations and kinetics of MOF-5 as herbicide vehicle and its controlled release in PVA/ST biodegradable composite membranes**. *Anorg. Allg. Chem.*, v. 648, p. 1-12, 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.202100252>>. Acesso em: 24/05/2022.
- LI, H. *et al.* **Carbon nanodots: synthesis, properties and applications**. *J. Mater. Chem.*, v. 22, p. 24230-24253, 2012. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/jm/c2jm34690g>>. Acesso em: 07/10/2021.
- LI, J. *et al.* **Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5**. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v. 34, p. 1377-1382, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319908015541>>. Acesso em: 01/10/2021.

LIU, X. et al. **Carbon Nano-Onions Made Directly from CO₂ by Molten Electrolysis for Greenhouse Gas Mitigation**. Adv. Sust. Syst., v. 3, 1900056 (1-10), 2019. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adsu.201900056>>. Acesso em: 24/05/2022.

LOBO, A. et al. **Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman**. Rev. Bras. Aplicações de Vácuo, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005. Disponível em:<<http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/view/99#:~:text=A%20espectros%20copia%20Raman%20%C3%A9%20uma,de%20desordem%20da%20rede%20cristalina.>>. Acesso em: 01/10/2021.

LUSZCYN, J. et al. **Small Noncytotoxic Carbon Nano-Onions: First Covalent Functionalization with Biomolecules**. Chem. Eur. J., v. 16, p. 4870-4880, 2011. Disponível em:<<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200903277>>. Acesso em: 23/05/2022.

MACHADO, Thaís R. G. **Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono e produção de nanocompósitos poliméricos fotoluminescentes**. Blumenau, 2019. Disponível em:<[https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/197159#:~:text=de%20Materiais%20\(Blumenau\)-,S%C3%ADntese%20e%20caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20de%20pontos%20qu%C3%A2nticos%20de,produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20nanocomp%C3%B3sitos%20polim%C3%A9ricos%20fotoluminescentes&text=Resumo%3A,que%20100%20nm%20de%20di%C3%A2metro.](https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/197159#:~:text=de%20Materiais%20(Blumenau)-,S%C3%ADntese%20e%20caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20de%20pontos%20qu%C3%A2nticos%20de,produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20nanocomp%C3%B3sitos%20polim%C3%A9ricos%20fotoluminescentes&text=Resumo%3A,que%20100%20nm%20de%20di%C3%A2metro.)>. Acesso em: 08/10/2021.

MAJANO, G.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. **Room Temperature Synthesis and Size Control of HKUST-1**. H.C.A., v. 95, p. 2278-2286, 2012. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/hlca.201200466>>. Acesso em: 22/05/2022.

MELO, C.; PIMENTA, M. **Nanociências e nanotecnologia**. Parcerias Estratégicas, Brasília, v. 9, n. 18, p. 09-22, 2004. Disponível em:<http://seer.cgee.org.br/index.php/parcerias_estrategicas/article/view/130>. Acesso em: 29/09/2021.

MENEZES, Vivian M. **Propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas de carbono funcionalizadas para aplicação em sensores**. Santa Maria, 2012. 159 p. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria. Disponível em:<<https://repositorio.ufsm.br/handle/1/3897>>. Acesso em: 24/05/2022.

MIAO, P. et al. **Recent advances in carbon nanodots: synthesis, properties and biomedical applications**. J. Name, v, 00, P. 1-3, 2013. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/nr/c4nr05712k>>. Acesso em: 08/10/2021.

MING, Y. et al. **Thermophysical Properties of MOF-5 Powders**. Microporous and Mesoporous Materials, 2013. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181113005726>>. Acesso em: 01/10/2021.

MYKHAILIV, O.; ZUBYK, H.; PLONSKA-BRZEZINSKA, M. **Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications**. *Inorganica Chimica Acta*, v. 468, p. 46-66, 2017. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0020169317302426>>. Acesso em: 07/10/2021.

NAKHAEI, M. *et al.* **Antibacterial activity of three zinc-terephthalate MOFs and its relation to their structural features**. *Inorg. Chim. Acta*, v. 522, p. 120353, 2021. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0020169321001092>>. Acesso em: 07/10/2021.

NORA, Robson D. **Síntese e aplicação de nanofiltro contendo nanotubos de carbono na retenção de contaminantes em água**. Santa Maria, 2015. 53 p. Tese (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria. Disponível em:<<https://repositorio.ufsm.br/handle/1/7607>>. Acesso em: 22/05/2022.

OLIVEIRA, V *et al.* **Nanotubos de carbono aplicados as neurociências: perspectivas e desafios**. *Rev. Psiq. Clín.*, v. 38, n. 5, p. 201-206, 2011. Disponível em:<<https://www.scielo.br/j/rpc/a/DyMLpNG55wmRjF9NcypTT4L/?lang=pt&format=html>>. Acesso em: 23/05/2022.

PALKAR, A. **Reactivity Differences between Carbon Nano Onions (CNOs) Prepared by Different Methods**. *Chem. an Asian J.*, v. 2, p. 625-633, 2007. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/asia.200600426>>. Acesso em: 23/05/2022.

PEDROSA, M.; MENEZES, L.; SILVA, E. **Efeito de nanotubos de carbono sobre as propriedades térmicas e mecânicas de biopolímeros**. *Acta Sci. et Tech.*, v. 4, n. 1, p. 17-29, 2016. Disponível em:<<https://uezo.rj.gov.br/ojs/index.php/ast/article/view/90>>. Acesso em: 23/05/2022.

PLONSKA-BRZEZINSKA, M. **Carbon nano-onions: A review of recent progress in synthesis and applications**. *ChemNanoMat*, 2018. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cnma.201800583>>. Acesso em: 08/10/2021.

QU, H. *et al.* **A review of graphene-oxide/metal–organic framework composites materials: characteristics, preparation and applications**. *Journal of Porous Materials*, 2021. Disponível em:<<https://link.springer.com/article/10.1007/s10934-021-01125-w>>. Acesso em: 01/10/2021.

QUINA, Frank H. **Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos**. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004. Disponível em:<<https://www.scielo.br/j/qn/a/5zZPsK4RdkjGGfFrhWsLbjd/?lang=pt>>. Acesso em: 29/09/2021.

RAMOS; TANASE; ROTHENBERG. **Redes metal-orgânicas e suas aplicações em catálise**. *Quím. Nova*, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014. Disponível em:<<https://www.scielo.br/j/qn/a/xwzNcDXNjyNSbkgDXnGw4Xd/?lang=pt>>. Acesso em: 01/10/2021.

REN, J. *et al.* **Review on processing of metal–organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage.** Int. J. Energy Res., 2014. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/er.3255>>. Acesso em: 01/10/2021.

RETTENBACHER, A. *et al.* **Preparation and Functionalization of Multilayer Fullerenes (Carbon Nano-Onions).** Chem. a Eur. J., v. 12, p. 376-387, 2006. Disponível em:<<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200500517>>. Acesso em: 24/05/2022.

RICHARDSON, J. *et al.* **Controlling the Growth of Metal-Organic Frameworks Using Different Gravitational-Forces.** Eur. J. Inorg. Chem., v. 2016, p. 4499-4504, 2016. Disponível em:< <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejic.201600338>>. Acesso em: 25/05/2022.

ROMERO, J. *et al.* **Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio.** Quím. Nova, v. 25, n. 1, p. 59-61, 2002. Disponível em:<<https://www.scielo.br/j/qn/a/3RrNrvxZWF7hFgZHsCj5swk/?lang=pt>>. Acesso em: 08/10/2021.

SÁNCHEZ, E. *et al.* **ZIF-8 SURMOF Membranes Synthesized by Au-Assisted Liquid Phase Epitaxy for Application in Gas Separation.** Chem. Ing. Tech., v. 88, n. 10, p. 1798-1805, 2016. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cite.201600061>>. Acesso em: 01/10/2021.

SANG, S. *et al.* **Hydrothermal Synthesis of Carbon Nano-Onions from Citric Acid.** Chem. Asian J., v. 15, p. 3428-3431, 2020. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/asia.202000983#:~:text=Carbon%20nano%2Donions%20were%20synthesized,%2C%20curving%20and%20disordering%2Frearrangement>>. Acesso em: 24/05/2022.

SANTONOCITO, R. *et al.* **Fluorescence sensing by carbon nanoparticles.** Nanoscale Adv, v. 4, p.1926-1948, 2022. Disponível em:<[https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/na/d2na00080f?page=search#:~:text=Fluorescence%20sensing%20by%20carbon%20nanoparticles%20can%20be%20performed%20by%20exploiting,IFE%20\(inner%20filter%20effect\).](https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/na/d2na00080f?page=search#:~:text=Fluorescence%20sensing%20by%20carbon%20nanoparticles%20can%20be%20performed%20by%20exploiting,IFE%20(inner%20filter%20effect).)>. Acesso em: 22/05/2022.

SANTOS, L. *et al.* **Química de Coordenação: Um Sonho Audacioso de Alfred Werner.** Rev. Virtual Quím., v. 6, n. 5, p. 1260-1281, 2014. Disponível em:<<https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/663>>. Acesso em: 29/09/2021.

SANTOS, Fabrício A. **Nanotubos de carbono: propriedades e funcionalização.** São Carlos, 2012. 110 p. Tese (Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo. Disponível em:<<https://ppgpep.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/Dissertacao2015-PPGEP-MP-FabricioAugustodosSantosRodrigues.pdf>>. Acesso em: 07/10/2021.

SCHEJN, A. *et al.* **Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salts variations.** Cryst. Eng. Comm., v. 16, p. 4493-4500, 2014. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ce/c3ce42485e>>. Acesso em: 22/05/2022.

SCHNITZLER, Mariane C. **Síntese e caracterização de nanotubos de carbono utilizando precursores organometálicos**. Curitiba, 2007. 246 p. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Disponível em:<<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/28510>>. Acesso em: 07/10/2021.

SHÖÄÈÈ, M. *et al.* **Crystal form, defects and growth of the metal organic framework HKUST-1 revealed by atomic force microscopy**. Cryst. Eng. Comm., n. 10, p. 646-648, 2008. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/ce/b718890k>>. Acesso em: 01/10/2021.

SILVA, Thiago F. L. **Ferrofluidos e Dots de Carbono como exemplos de nanomateriais multifuncionais para a conversão de energia**. Brasília, 2020. Disponível em:<<https://repositorio.unb.br/handle/10482/41135>>. Acesso em: 08/10/2021.

SIVASANKARAPILLAI, V. *et al.* **Recent advancements in the applications of carbon nanodots: exploring the rising star of nanotechnology**. Nanoscale Adv, v. 2, p.1760-1773, 2020. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/na/c9na00794f>>. Acesso em: 23/05/2022.

SOUZA, ANNE. **Aula 3: Princípios da Química de Coordenação**. 2007. Disponível em:<https://cesad.ufs.br/ORBI/public/uploadCatalogo/14260307062016Quimica_de_Coordenacao_Aula_3.pdf>. Acesso em: 29/09/2021.

TRINDADE, Jorge F. **Nanotubos de carbono: propriedades e funcionalização**. Coimbra, 2011. 11 p. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade de Coimbra. Disponível em:<http://bdigital.ipg.pt/dspace/bitstream/10314/3379/1/1_7-17NANOTUBOS%20DE%20CARBONO-%20PROPRIEDADES%20E%20FUNCIONALIZA%C3%87%C3%83O.pdf>. Acesso em: 01/10/2021.

TROYANO, J. *et al.* **Colloidal metal–organic framework particles: the pioneering case of ZIF-8**. Chem. Soc. Rev., v. 48, n. 23, p. 5529-5618, 2019. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/cs/c9cs00472f>>. Acesso em: 29/09/2021.

WANG, Q. *et al.* **Functional Zeolitic-Imidazolate-Framework-Templated Porous Carbon Materials for CO₂ Capture and Enhanced Capacitors**. Chem. Asian J., v. 8, nº 8, p. 1879-1885, 2013. Disponível em:<<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23658109/>>. Acesso em: 22/05/2022.

WANG, T. *et al.* **Strategies for Overcoming Defects of HKUST-1 and Its Relevant Applications**. Adv. Mater. Interfaces, v. 6, p. 1-27, 2019. Disponível em:<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/admi.201900423#:~:text=Main%20strategies%20include%20the%20following,buffer%20action%20of%20sacrificial%20bonds>>. Acesso em: 24/05/2022.

YANG *et al.* **Methoxy-Modified MOF-5: A MOF-5 Framework Prepared by a Mixed Ligand Approach**. Eur. J. Inorg. Chem., v. 2013, p. 2336-2341, 2013. Disponível em:<<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.201201312>>. Acesso em: 23/05/2022.

ZANETTI-RAMOS, B.; CRECZYNSKI-PASA, T. **O desenvolvimento da nanotecnologia: cenário mundial e nacional de investimentos**. Rev. Bras. Farm., v. 89, nº 2, p. 99-105, 2008. Disponível

em:<https://www.researchgate.net/publication/242407812_O_desenvolvimento_da_nanotecnologia_cenario_mundial_e_nacional_de_investimentos_Nanotechnology_development_world-wide_and_national_investments>. Acesso em: 07/10/2021.

ZENG, G. *et al.* **Enhanced CO₂ Adsorption on Activated Carbon-Modified HKUST-1 Composites**. Chem. Select, v. 3, p. 11601-11605, 2018. Disponível em:<<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/slct.201802443>>. Acesso em: 23/05/2022.

ZHAO, Z. *et al.* **Gas Separation Properties of Metal Organic Framework (MOF-5) Membranes**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 52, p. 1102-1108, 2013. Disponível em:<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie202777q>>. Acesso em: 08/10/2021