

Síntesis y caracterización de películas delgadas de Zn-BDC para aplicaciones en fotodegradación

Espinoza-Tapia Julio César^{1*}, Hernández-Guerrero Maribel², Viguera-Ramírez Juan Gabriel², González-Reyes Leonardo³, Becerril-Landero Luis Alberto¹, Falcony-Guajardo Ciro^{1,4}


¹Cinvestav – IPN, Nanociencias y Nanotecnología. Av. IPN No. 2508, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07360, México.

²UAM – Cuajimalpa, Depto. de Procesos y Tecnología. Vasco de Quiroga No. 4871 Cuajimalpa, Ciudad de México, C.P. 05348. México.

³UAM – Azcapotzalco, Depto. de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

⁴Cinvestav – IPN, Depto. de Física. Av. IPN No. 2508, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07360, México.

*Autor para correspondencia: julio.espinoza@cinvestav.mx

ORCID  : 0000-0003-4154-1594

Recibido:

30/junio/2022

Aceptado:

31/julio/2022

Palabras clave:

Zn-BDC,
Zn-MOF,
películas delgadas

Keywords:

Zn-BDC,
Zn-MOF,
thin films

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron películas delgadas de Zn-BDC empleando el método de depósito por rocío ultrasónico, modificando las temperaturas de depósito en el sustrato. Posteriormente a estos materiales se les realizaron pruebas de caracterización para conocer sus propiedades estructurales y espectroscópicas, para lo que se recurrió a DRX, espectroscopia de UV-Vis (método de Tauc), perfilometría de espesores y espectroscopia raman. Adicionalmente se realizaron pruebas de evaluación fotocatalítica empleando el colorante textil RB5 como molécula de interés, con una concentración inicial de 100 ppm en volumen acuoso alcanzando fotodegradaciones superiores al 97 % en periodos de evaluación de 120 min.

ABSTRACT

In the present work, Zn-BDC thin films were synthesized using the ultrasonic spray deposition method, modifying the temperatures in the deposition substrate. Subsequently, characterization tests were carried out on these materials to determine their structural and spectroscopic properties, for which XRD, UV-Vis spectroscopy (Tauc method), thickness profilometry and Raman spectroscopy were used. Additionally, photocatalytic evaluation tests were carried out using the textile dye RB5 as the molecule of interest, with an initial concentration of 100 ppm in aqueous volume, reaching photodegradations higher than 97 % were achieved in 120 min.

Introducción

La química es una ciencia que ha proporcionado soluciones a diversos problemas de la humanidad, como son enfermedades, plagas o escasez de alimentos, por lo cual es corresponsable de las mejoras en las condiciones de vida pero no obstante el uso de compuestos químicos sintéticos ha propiciado problemas tanto en la salud humana y en contaminación al ambiente, por lo cual de manera general se ha formado una mala imagen hacia a la química. Actualmente la presión social, política y jurídica, han provocado que a finales del siglo XX naciera lo que hoy conocemos como química verde o química sostenible, la cual es un filosofía que consiste en dirigir a la química hacia el diseño de procesos y productos en los cuales se reduzcan o eliminen los compuestos nocivos, mejorando la calidad de vida de la población actual y sin comprometer las necesidades de las generaciones futuras (Sierra A. et al., 2014; Chao-Jun L. 2008). Al trabajar dentro de los principios de la química verde, se toman en cuenta consideraciones para lograr como uno de sus objetivos, que las transformaciones químicas reduzcan al máximo el número de etapas involucradas en una reacción química, por lo cual una alternativa es el uso materiales catalizadores capaces de llevar a cabo la síntesis de productos de interés o la eliminación compuestos contaminantes de una manera rápida y efectiva. La catálisis desempeña un papel importante dentro de la química sostenible, en particular en los procesos donde se utilizan catalizadores heterogéneos por que permiten la fácil separación y la reutilización del mismo en una mezcla de reacción (Watson J. 2012; Vivek y Rajender S. 2010). En la actualidad diversos procesos químicos han optado por utilizar materiales porosos con propiedades catalíticas, y los que han sido utilizados con mayor frecuencia son las zeolitas, hidrotalcitas, o materiales de SiO₂ que presentan un pseudordenamiento (como son la MCM-41 o SBA-15) con incorporaciones metálicas; pero al mismo tiempo existe una clase de materiales emergentes denominados MOF (del inglés *Metal Organic Frameworks*), entre otros. Los materiales metal orgánicos, son sólidos porosos que han atraído la atención de diversos investigadores debido a sus potenciales aplicaciones, y una gran variedad de áreas de oportunidad, como por ejemplo el almacenamiento de gases, separaciones de moléculas, soporte de otros materiales, en catálisis heterogénea, entre otras (García H. y Navalón S. 2018; Bromberg L. et al., 2012). Dentro del uso de catalizadores heterogéneos, estos materiales ofrecen claras ventajas en la reutilización y reciclado, además de contar con una gran porosidad que permite el paso de reactivos entre los poros y al mismo tiempo contar con un gran número de centros activos (Kuppler R. J. et al., 2009).

La síntesis de estos materiales resulta de la interacción entre especies orgánicas e inorgánicas a fin de construir estructuras tridimensionales, cuyo esqueleto esta conformado por enlaces de compuestos orgánicos con compuestos inorgánicos; y desde el punto de vista de sus aplicaciones, sus superficies específicas presentan propiedades extraordinarias, con características de poro finamente modulables y con potencial escalamiento a nivel industrial (Cook T., 2013).

La porosidad de los MOF está diseñada en función de la aplicación, y como se mencionó previamente son compuestos formados por auto ensamble de iones metálicos y ligandos orgánicos, por lo cual también son conocidos como polímeros de coordinación porosos con propiedades multifuncionales, esto debido que si son comparados con compuestos inorgánicos se consideran especies poliméricas por sus conexiones mediante ligantes orgánicos a través de enlaces de coordinación, lo que ocasiona que posean grandes porosidades y grandes áreas superficiales (superficie porosa interna), las cuales en muchos casos superan los 6000 m²/g (Rahul B., 2017).

Los materiales principales para la construcción de un MOF son un grupo de iones metálicos y una molécula orgánica (ligando) unidos mediante enlaces de coordinación, lo que da pie a la formación de diversas estructuras como se puede observar en la figura 1 (Foo M. et al., 2014), pero por definición estos materiales están asociados con su porosidad y con una fuerte unión entre los componentes del material, lo que proporciona que las estructuras sean geoméricamente definidas y esto implica que puedan ser materiales cristalinos (Biradha K. et al., 2009; Rowsell J. y Yaghi O., 2004).

Los ligantes orgánicos actúan como puentes para los centros metálicos y de manera simultanea interactúan como articulaciones en la arquitectura del MOF (Khan N. y Jhung S., 2015). Los ligantes son típicamente orgánicos di-, tri-, o tetradentados tales como BDC (benceno dicarboxilato) y BTC (benceno tricarboxilato); y los iones metálicos más utilizados son el Zn²⁺ y el Cu²⁺, también se pueden utilizar metales de transición o lantánidos (Huski I. et al., 2016).

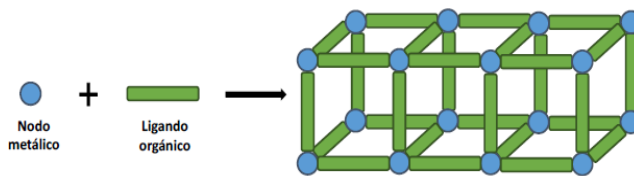


Figura 1. Esquema de la construcción de la estructura de un MOF (Foo M. et al., 2014).

Debido a la gran variedad de posibles combinaciones de ion metálico con distintos ligandos orgánicos y viceversa, la gama de estructuras y topologías es muy amplia, como por ejemplo las combinaciones entre las unidades secundarias de construcción tetraédricas con un único ion metálico dan como resultado más de cien topologías diferentes, y la topología está íntimamente relacionada con el entorno del ion metálico y con la geometría (forma y longitud) de los ligandos (Meek S. et al., 2011). Los MOF se han desarrollado mediante diferentes métodos de síntesis, pero en la mayoría se obtienen materiales en forma de polvo; presentación que limita su incorporación a diversos procesos luminiscentes o catalíticos (Ramos A. et al., 2014; Yaghi O. et al., 1995). Dichas limitaciones se presentan cuando algunos MOF son expuestos a condiciones de reacción que ocasionan la pérdida de su cristalinidad y por tal motivo la pérdida de porosidad y de área específica; por lo cual una alternativa a esta problemática es el trabajar procesos de reacción con catalizadores de nanoestructuras en forma de películas delgadas que mantengan sus propiedades catalíticas, y cuenten con un soporte que otorgue estabilidad a los MOF's (Balderas J. et al., 2019; Mortezaali A. et al., 2016). Hoy en día los procesos fotocatalíticos son una excelente alternativa para degradar y mineralizar compuestos orgánicos, y este proceso se fundamenta en la absorción (directa o indirecta) de radiación luminiscente en un material semiconductor, para posteriormente llevarse a cabo una transferencia electrónica (e^-) de su banda de valencia (BV) y pasando a su banda de conducción (BC), generando la formación de huecos (h^+), dichas especies son altamente reactivas en un medio acuoso, propiciando reacciones de oxidación y reducción simultáneas de diversos compuestos orgánicos de elevada resistencia química, entre los que se reportan principalmente contaminantes como hidrocarburos, colorantes textiles, pesticidas y fármacos por mencionar algunos (Claude D., 2017; Borges M. et al., 2016). En la figura 2 es posible apreciar un esquema que muestra el principio de la fotocatalisis heterogénea, en donde al incidir un haz luminoso (de longitud de onda adecuada) sobre la superficie de un material semiconductor, se propicia la formación de portadores de carga (par hueco-electrón) en el interior del fotocatalizador, los cuales se transfieren a la superficie del mismo (a) o también es posible generar recombinaciones antes de llegar a la superficie (b), posteriormente en la superficie los electrones interaccionan con compuestos aceptores o receptores (A) de cargas negativas (c) generando la formación de radicales libres (A^-), y por último los huecos interaccionan (d) con los compuestos donadores de electrones (D) propiciando la obtención de radicales libres (D^+) (Durán Álvarez J. et al., 2016; Hernández Gordillo A. et al., 2016). Este tipo de procesos se dividen

en dos tipos dependiendo en donde ocurra la excitación inicial del proceso fotocatalítico, la reacción catalizada que es aquella en donde la radiación se realiza en las moléculas orgánicas (solución problema), y la reacción sensibilizada o sensitizada que es aquella que se produce mediante la radiación sobre el material fotocatalizador (Oros Ruiz S. et al., 2013).

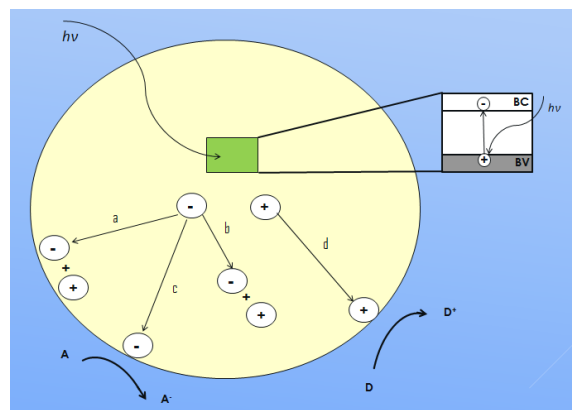


Figura 2. Representación de los pasos involucrados en un proceso de fotocatalisis heterogénea (Prihod'ko R. y Soboleva N. 2013).

A nivel mundial se ha observado un cambio en la intención de las autoridades de las principales potencias concuerdan, que existe un problema de tipo climático derivado al aumento de la población y del crecimiento industrial en nuestro planeta, liberando de manera incontrolada de agentes tóxicos y desechos al ambiente, que han provocado una serie de problemas que afectan directamente a la salud de los seres vivos. Considerando lo anterior es necesario el encontrar tecnologías dentro de los principios de química verde que tengan la capacidad de remover contaminantes orgánicos del ambiente, como por ejemplo los colorantes textiles; por este motivo en el presente trabajo se propuso sintetizar películas delgadas de materiales Zn-BDC empleando un método de síntesis de deposición por spray ultrasónico, que cuenten con una distribución y exposición de los sitios fotocatalíticos, y que sean utilizados en la reacción de fotodegradación de colorantes textiles.

En la presente investigación, se reporta la síntesis películas delgadas de Zn-BDC mediante depósito por rocío ultrasónico modificando las temperaturas de depósito en el sustrato. El análisis estructural y espectroscópico muestran la eficacia del método de síntesis; a los cuales adicionalmente se evaluó su actividad fotocatalítica mediante la fotodegradación del colorante textil RB5 (Reactive Black 5), alcanzando eficiencias de degradación superior al 98 % en periodos de 120 min.

Metodología

Para desarrollar la síntesis de las películas delgadas se empleó el método de depósito por rocío ultrasónico, apegándose a un procedimiento reportado previamente en literatura (Balderas J. et al., 2019), para lo cual se preparó una solución correspondiente al ion metálico de Zn empleando $Zn(NO_3)_2$ de Merck como precursor, y también se preparó una solución correspondiente al ligando orgánico (Ácido tereftálico de Sigma Aldrich), considerando una concentración de 0.01 M para ambas soluciones y utilizando como solvente N, N-dimetilformamida (DMF) marca Merck.

Las soluciones preparadas se colocaron en esferas de nebulización, y posteriormente se montan en el sistema de deposición por spray ultrasónico (ver figura 3), y se utiliza un baño de calentamiento de estaño donde se colocan los sustratos de vidrio, los cuales servirán de soporte de la película delgada. El depósito se realizó a diferentes temperaturas 175 °C, 195 °C y 215 °C recurriendo a un flujo de N_2 como gas de arrastre.

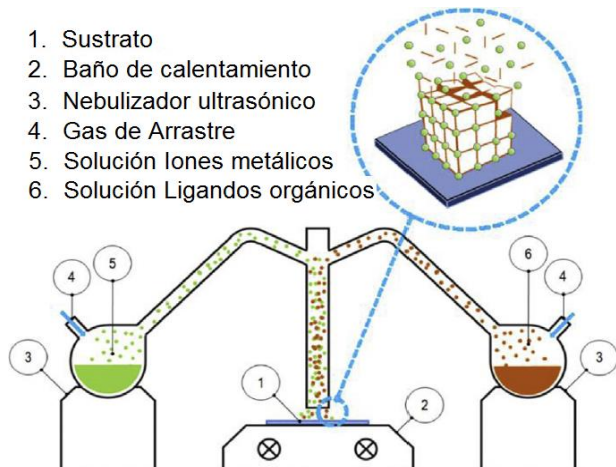


Figura 3. Esquema del sistema de deposición por spray ultrasónico (Balderas J. et al., 2019).

El depósito de las películas se realizó de manera homogénea en sustratos de vidrio corning por periodos de 120 segundos. En la figura 4 se observa el equipo de depósito por rocío ultrasónico de las películas de Zn-BDC.

Posteriormente a la síntesis de las películas, se les realizaron pruebas de caracterización cristalográfica, por lo que se recurrió al análisis de DRX en un equipo Siemens D5000 con tubo de filamento de Cobre a 35 Kv y 25 mA, con un paso de 0.02 a 3 seg, además se realizó el análisis de UV-Vis de sólidos con un equipo Varian Cary I con esfera de integración.

Posteriormente los espesores de las películas fueron calculados con un perfilómetro KLA Tecnor Mod. D-600 y por último se obtuvieron los espectros Raman con un equipo Wltec Alpha 300, operando con un láser de 532 nm.



Figura 4. Equipo de deposición por spray ultrasónico empleado para obtener las películas delgadas de Zn-BDC.

Para valorar el comportamiento de fotodegradación de las películas, se realizaron pruebas de evaluación fotocatalítica empleando un sistema de volumen acuoso constante, al cual se le alimentaron 200 mL una solución constante del colorante textil RB5 (*Reactive Black 5*), con concentración inicial de 100 ppm; en el sistema se empleó una película delgada rectangular de 15 mm x 20 mm para cada reacción. Además se recurrió a 0.1 mL de H_2O_2 como agente iniciador de radicales libres, el sistema se maneja a temperatura y presión ambiente, agitación constante y por último se utilizó una fuente luminiscente de luz blanca con longitudes de onda de 436 nm, 405 nm y 365 nm.

Las evaluaciones fotocatalíticas se llevarán a cabo por un periodo de 120 minutos, y el comportamiento cinético de la reacción se monitorea de manera directa empleando espectroscopia de UV-Vis con un equipo Varian Cary I, monitoreando la disminución de las señales características del RB5. Ver figura 5.

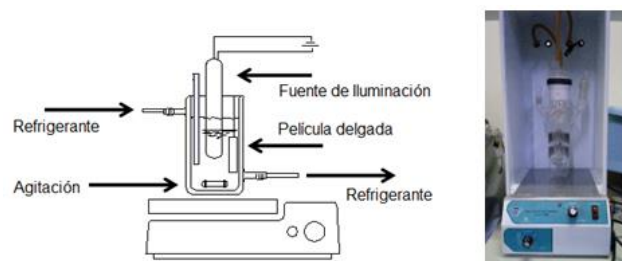


Figura 5. Equipo de fotodegradación empleado para la eliminación del colorante textil.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X (DRX)

Se obtuvieron películas delgadas de Zn-BDC a diferentes temperaturas de depósito 175 °C, 195 °C y 215 °C; que fueron denominadas como muestra A, muestra B y muestra C respectivamente. Para el análisis de DRX se obtuvieron los planos característicos para la muestra de Zn-BDC reportados previamente en literatura (Dutta R. et al., 2019), que corresponden a los planos (400) y (420) con una estructura cristalina cúbica; adicionalmente es posible observar que a la temperatura más baja empleada se tiene presente el mayor ordenamiento cristalino, y en contraste a la temperatura más elevada se observan una región con una estructura en su mayor parte amorfa.

De manera particular en la figura 6 se observa en la muestra A se aprecia el plano (220) en la posición 9.1° en 2θ, adicionalmente de los planos antes mencionados, lo que hace referencia que en las películas sintetizadas existen zonas donde se consolida la estructura del Zn-BDC pero de manera simultánea se tienen presentes secciones amorfas dentro de la estructura.

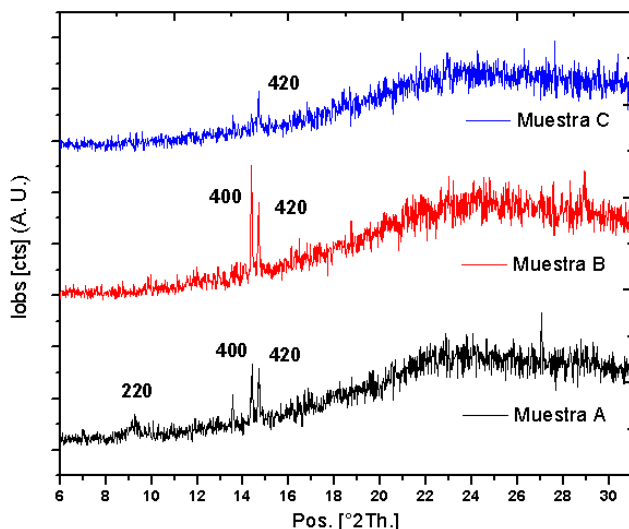


Figura 6. Difractogramas de las películas delgadas de Zn-BDC.

Por otra parte, el incremento en la temperatura de depósito de la película nos muestra una mayor distribución amorfa, que es posible apreciar en la muestra C.

Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

En la figura 7 se aprecian los resultados de energía de la brecha de banda a partir de los datos de absorción de espectroscopia de UV-Vis de sólidos.

Se empleó el método de Tauc para una transición directa; con los resultados en el gráfico se puede observar que la muestra A presenta una brecha de banda ~ 3.22 eV, mientras tanto la muestra B presenta una brecha ~ 3.19 eV y por último la muestra C cuenta con ~ 3.26 eV.

Con los datos antes mencionados es posible afirmar que la conformación cristalina presenta una relación proporcional a la energía de la brecha de banda; cuando se presenta un mayor ordenamiento cristalino, se tendrá una menor energía en su brecha de banda.

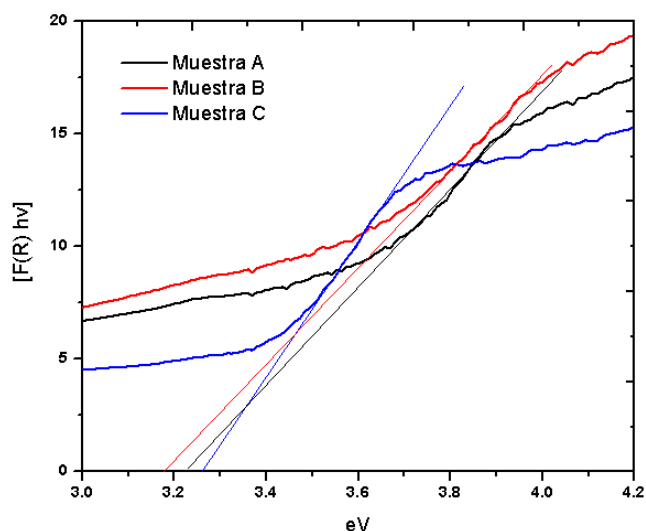


Figura 7. Espectros de UV-Vis de sólidos las películas delgadas de Zn-BDC tratadas con el método de Tauc.

Perfilometría de espesores

Adicionalmente al realizar la perfilometría en el espesor de las películas sintetizadas (ver figura 8), se observa que las tres muestras presentan espesores menores a 6000 nm; también se aprecia que las tres muestras no presentan un espesor homogéneo, lo que corresponde a que las películas presentan regiones con el mayor espesor que corresponde a la estructura cristalina de la Zn-BDC, y también se encuentran regiones amorfas que presentan un espesor menor en cada película.

De manera particular se observa que las muestras A y B presentan mayor homogeneidad en su espesor en comparación de la muestra C, lo que tiene relación directa con los datos observados en DRX, en los cuales se observa que a mayor temperatura de depósito se tiene una estructura amorfa.

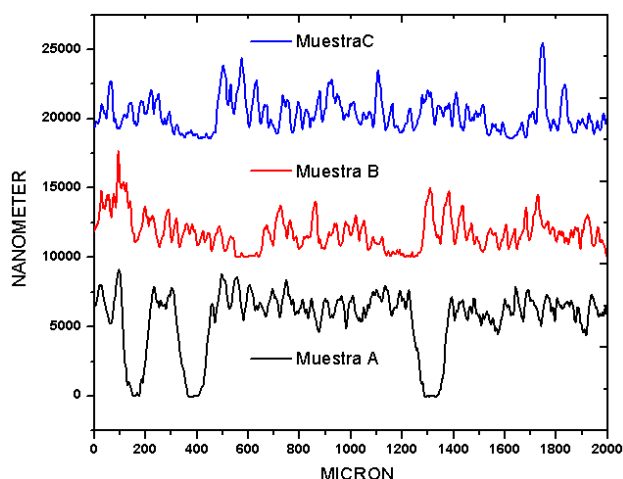


Figura 8. Perfilometría del espesor de las películas delgadas de Zn-BDC.

Espectroscopía Raman

Por último, dentro de la caracterización de las películas delgadas sintetizadas, se obtuvieron los espectros Raman empleando un láser de excitación verde (532 nm); en donde se aprecian en las tres muestras señales típicas en 469, 1458 y 1520 en la posición de Raman (cm^{-1}) las cuales son correspondientes a las señales reportadas previamente en la literatura (Fiaz M. et al., 2020).

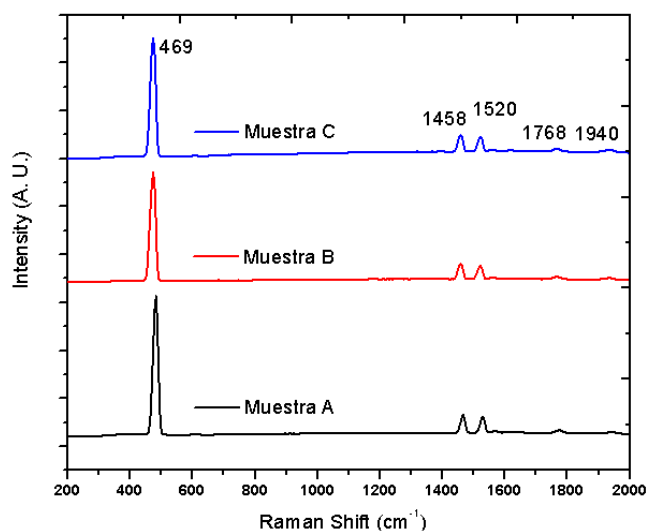


Figura 9. Espectros Raman de las películas delgadas de Zn-BDC con excitación de láser verde (532 nm).

Lo cual confirma la construcción de la estructura de Zn-BDC y al mismo tiempo la intensidad de las señales hacen referencia a la conformación cristalina, porque en la muestra C se tiene la menor intensidad en las señales observadas debido a la mayor presencia de zonas amorfas en esta película delgada. Ver figura 9.

Evaluación Fotocatalítica

Por otra parte, dentro del análisis de evaluación fotocatalítica, en la primera etapa se realizó la caracterización correspondiente a la fuente luminiscente (ver figura 10), en el cual se aprecia la emisión a diferentes longitudes de onda, en las cuales las señales que proporcionan la mayor energía de excitación. A los 365, 405 y 436 nm; lo que nos indica que la excitación de los materiales Zn-BDC se llevo a cabo debido al efecto sinérgico de las longitudes que presenta la lámpara, debido a que considerando las brechas de banda obtenidas para los materiales requieren de una longitud entre 380 y 390 nm para la generación del par hueco-electrón.

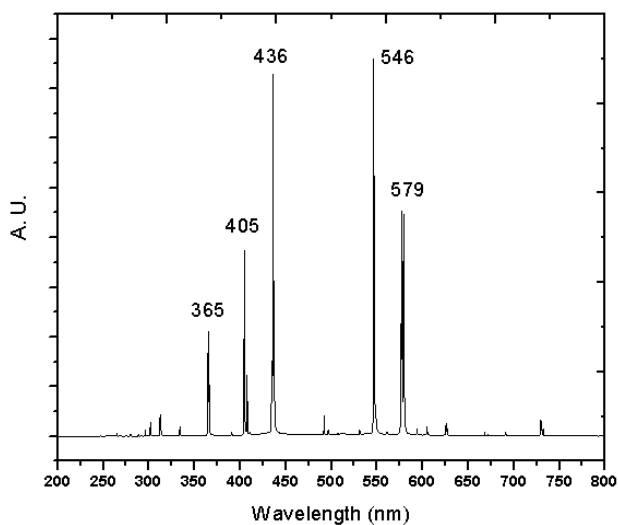


Figura 10. Espectro de emisión de la fuente luminiscente del sistema de reacción empleado.

Fotodegradación del RB5

Después se realizaron las pruebas de evaluación de fotodegradación del RB5, empleando las películas sintetizadas en reacciones de 120 min; en los cuales se obtuvo un 97.87 % de degradación con la muestra A, mientras tanto con la muestra B se alcanzó un 98.39 % de degradación, y por último la muestra C mostró un 70.5 % de fotodegradación. Es posible observar las muestras A y B arrojan una degradación cercana a la mineralización total del RB5 durante el periodo de 120 min., esto debido a que ambas películas presentan un elevado grado de cristalinidad. Mientras tanto la muestra C entregó una degradación aceptable de 70 %, esto debido a que esta película presenta una mayor proporción de estructura amorfa. El comportamiento cinético de la fotodegradación del RB5 empleando las películas de Zn-BDC se observa en la figura 11.

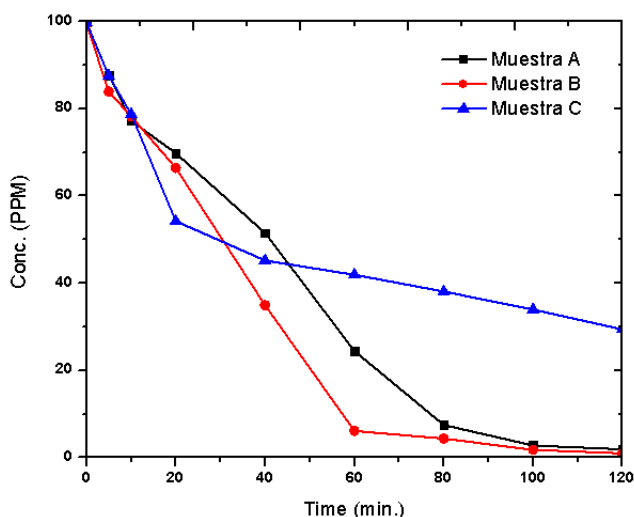


Figura 11. Comportamiento cinético de la fotodegradación del RB5 empleando las películas de Zn-BDC.

Con lo antes mencionado se observa que la temperatura de depósito desempeña un papel importante en la conformación cristalina de las películas delgadas, y esta al mismo tiempo nos entrega una mayor degradación en evaluaciones fotocatalíticas.

Conclusiones

Con base en los resultados mostrados se puede concluir que se obtuvieron películas delgadas de Zn-BDC empleando la síntesis por spray ultrasónico, adicionalmente la temperatura del baño utilizada en el momento del depósito desempeña un papel muy importante para la obtención de estructuras cristalinas, esto debido a que a una mayor temperatura se presentó un menor grado de ordenamiento cristalino.

Los materiales obtenidos de Zn-BDC presentan excelentes propiedades de fotodegradación de contaminantes orgánicos, pero es conveniente el refinar la síntesis de este MOF empleando diferentes temperaturas de depósito menores a las reportadas en este trabajo que permitan una óptima consolidación de la estructura deseada.

Agradecimientos

El autor J. C. Espinoza agradece a CONACyT por el apoyo brindado para el desarrollo de sus estudios de doctorado. Los autores agradecen a Marcela Guerrero y Zacarias Rivera por el apoyo brindado en el desarrollo del presente proyecto.

Referencias

- Balderas J. U., Navarro D., Vargas V., Tellez-Cruz M. M., Carmona S., Falcony C., (2019) "Ultrasonic spray deposition as a new route to luminescent MOF film synthesis", *Journal of Luminescence* 212, 322-327.
- Biradha K., Ramanan A., Vittal J. J., (2009) "Coordination polymers versus metal-organic frameworks", *Crystal Growth & Design* 9 (7), pp. 2969-2970.
- Borges M. E., et. al., (2016) "Photocatalysis with solar Energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment". *Journal of Solar Energy* 135, pp. 527-535.
- Bromberg L., Diao Y., Wu H., Speakman S. A., Hatton T. A., (2012) "Chromium (III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free synthesis structure polyoxometalate composites and catalytic properties" *Chemistry of Materials*, 24(9) p 1664-1675
- Claude D., (2017) "Catalytic wastewater treatment: Oxidation and reduction processes. Recent studies on chlorophenols", *Catalysis Today* 297, pp. 324-334.
- Cook T. R., Yao-Rong Z., Stang P., (2013) "Metal-Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes", *Chemical Reviews*, Vol. 113, (1), pp. 734-77.
- Chao-Jun L., (2008) "Green chemistry, green solvents, and free radical reactions in aqueous media", *Journal of Green Chemistry*, Vol. 10, pp. 151-152.
- Durán Álvarez J. C., Avella E., Ramírez Zamora R. M., Zanella R., (2016), "Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au-Ag and Au-Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight", *Catalysis Today* 266, pp. 175-187.
- Dutta R., Rao M. N., Kumar A., (2019) "Investigation of Ionic Liquid interaction with ZnBDC-Metal Organic Framework through Scanning EXAFS and Inelastic Neutron Scattering", *Nature Scientific reports* 9:14741
- Fiaz M., Kashif M., Misal F., Batool S. R., Asghar M. A., Shakeel M., Athar M., (2020), "Synthesis of Efficient TMS@MOF-5 Catalysts for Oxygen Evolution Reaction" *Catalysis Letters*
- Foo M. L., Matsuda R., Kitagawa S., (2014) "Functional hybrid porous coordination polymers", *Chemistry of Materials* 26, 2014, pp 310-322.

- García H., Navalón S., (2018) "Metal-Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis", Wiley-VCH Verlag, Germany, pp. 123-192.
- Hernández Gordillo A., et. al. (2016) "Blue-photodecomposition of hydrazine in aqueous solution for H₂ production by using CdS photocatalyst", J. Chemical Technology & Biotechnology No 91, p 2179-2184
- Huski I., Pekov I. V., Krivovichev S. V., Fri T., (2016) "Minerals with metal-organic framework structures", Science Advance 2016, 2, e1600621, pp. 1-7.
- Khan N. A., Jhung S. H., (2015) "Synthesis of metal-organic frameworks (MOF's) with microwave or ultrasound" Coordination Chemistry Reviews, 285, pp. 11-23.
- Kuppler R. J., Timmons D. J., Qian-Rong F., Jian-Rong L., Makal T. A., Young M. D., Yuan D., Zhao D., Zhuang W., Hong-Cai Z., (2009) "Potential applications of metal-organic frameworks", Coordination Chemistry Reviews, 253, pp. 3042-3066.
- Meek S. T., Greathouse J. A., Allendorf M. D., (2011) "Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials", Advanced Materials 23, pp. 249-267.
- Mortezaali A., Taheri O., Hosseini Z. S., (2016) "Thickness effect of nanostructured ZnO thin films prepared by spray method on structural, morphological and optical properties", Microelectronic Engineering 151, pp. 19-23.
- Oros Ruiz S., Zanella R., López R., Hernández Gordillo A., Gómez R., (2013) "Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO₂ prepared by deposition-precipitation with urea", Journal of Hazardous Materials 263P, pp. 2-10.
- Prihod'ko R. V., Soboleva N. M., (2013) "Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment", Journal of Chemistry Volume 2013, Article ID 168701, pp. 1-8.
- Rahul B., (2017) "Functional Supramolecular Materials from Surfaces to MOFs", The Royal Society of Chemistry, United Kingdom, Monographs in Supramolecular Chemistry No. 22.
- Ramos A. L. D., Tanase S., Rothenberg G., (2014) "Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise," Quim. Nova, Vol. 37, No. 1, pp. 123-133.
- Rowsell J. L. C., Yaghi O. M., (2004) "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials", Microporous and Mesoporous Materials 73, pp. 3-14.
- Sierra A., Meléndez L., Ramírez-Monroy A., Arroyo M., (2014) "La química verde y el desarrollo sustentable", Revista Iberoamericana para la Investigación y Desarrollo Educativo, Vol. 5, 9.
- Vivek P., Rajender S. V., (2010) "Green chemistry by nano-catalysis", J. of Green Chemistry, Vol. 12, 5.
- Watson J. W. W., (2012) "How do the fine chemical, pharmaceutical, and related industries approach green chemistry and sustainability?" Journal of Green Chemistry, Vol. 14, Núm. 2.
- Yaghi O. M., Li G., Li H., (1995) "Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework", Nature 378, pp. 703-706.