

O papel das MOFs na engenharia química verde

DOI: 10.5281/zenodo.10001125

Eliardo da Silva Pinheiro Luz^{*a}

The substances known as MOFs, short for metal-organic frameworks, are becoming more and more the focus of chemistry related research, thanks to their unique properties and, consequently, their vast range of applications. Kong's *article* explores how these compounds can be utilized along the so called green chemical engineering to mitigate some of the problems faced by the 21th century industries, with focus on the reduction of the environmental impact.

As substâncias denominadas MOFs, ou *metal-organic frameworks*, estão cada vez mais em foco nas pesquisas envolvendo química por suas propriedades particulares e, consequentemente, sua grande gama de usos. O artigo de Kong et al explora como estes compostos podem ser utilizados em conjunto à engenharia química verde de modo a sanar parte dos problemas enfrentados pela indústria no século XXI, com foco na diminuição dos impactos ambientais.

Universidade de Brasília - UnB. Campus Darcy Ribeiro - Instituto de Química.

*E-mail: eliardoluz@hotmail.com

Recebido em 31 de agosto de 2023,

Aceito em 30 de setembro de 2023,

Publicado em 31 de outubro de 2023.

Introdução

O século XXI trouxe consigo várias inovações que melhoraram a qualidade de vida e mudaram completamente nossa organização social. Porém, isto teve um preço: o impacto ambiental causado pelo ser humano para manter este novo estilo de vida é um dos grandes problemas da atualidade, que inúmeros pesquisadores buscam entender e solucionar.

Neste contexto, o papel da engenharia química é pesquisar novas formas de produção industrial, de modo a reformular a maneira como transformamos os insumos em produtos úteis, minimizando o uso e a produção de reagentes perigosos ou tóxicos.¹ Esta prática, que recebeu o nome de “engenharia química verde”, ganhou bastante força nos últimos anos, visto que promove o alívio dos impactos ambientais diretamente de um dos principais responsáveis por estes: a indústria.

Os pesquisadores desta área estão sempre buscando novos meios de atingir este objetivo, por meio da busca de processos ou materiais que possam alcançar esta redução do uso de agentes químicos perigosos. Em seu artigo, Kong *et al.* discorre sobre uma dessas descobertas, os MOFs, sigla para *Metal-Organic Frameworks* que, em tradução literal, significam “estruturas metal-orgânicas” e os impactos destes na engenharia química verde.

Metodologia

Para a escrita deste artigo, foi utilizado o *Google Academic* para a pesquisa bibliográfica, com o acesso aos artigos de interesse feito pelos sites *Science Direct*, *Elsevier* e *Research*

Gate. Os termos utilizados para as buscas foram “MOFs”, “Metal-Organic Frameworks”, “Engenharia química verde” e “Complexos organo-metálicos”. Dentre os artigos, aqueles cuja introdução contém temas mais relevantes à discussão da resenha foram selecionados e utilizados como fundamentação.

Os autores do artigo principal realizaram, também, uma pesquisa bibliográfica por artigos e trabalhos acadêmicos que incluíssem informações sobre a síntese, composição, propriedades e aplicações dos MOFs, de maneira que pudessem compilar uma breve introdução ao assunto e suas possíveis aplicações no campo da engenharia química verde. Para organizar sua pesquisa, Kong *et al.* Separaram seu artigo de revisão em tópicos relacionados ao assunto: Metodologia de síntese e preparação em escala; métodos para caracterização estrutural e teste de estabilidade, além de meios para processamento; campos onde MOFs de alta tecnologia seriam bons candidatos para aplicações industriais como novos materiais; viabilidade econômica de comercialização e implementação industrial; panorama tanto para o meio acadêmico como para aplicações práticas desses materiais.

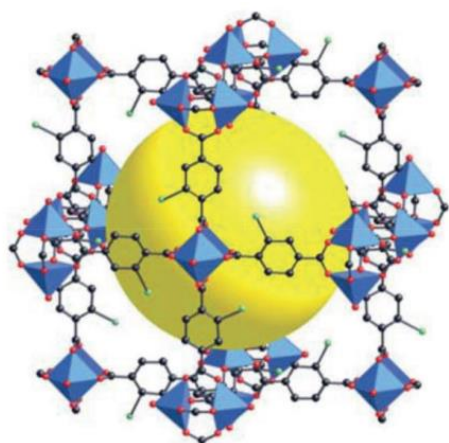
Resultados e discussão

Metal-Organic Frameworks, ou MOFs, são materiais contendo uma rede de coordenação formada por ligações entre íons ou *clusters*, ou aglomerados de átomos, metálicos e ligantes orgânicos, que podem possuir espaços vazios.² Começando na década de 90, as pesquisas em torno destes materiais cresceram exponencialmente,³ com vários artigos de revisão e monografias descrevendo sua síntese, classificação e usos sendo publicados. O interesse nesses materiais está ligado ao

conjunto de propriedades específicas que possuem, fruto de sua estrutura química particular, extremamente rara na natureza.²

Estes materiais possuem, dentre outras características, uma alta porosidade e elevada área de superfície interna, além da possibilidade de “ajuste” dessas características de acordo com o *design* da rede de coordenação.³ Estas propriedades, combinadas com a possibilidade da síntese de MOFs com altas estabilidades química e térmica, tornam estes materiais bastante atrativos para diversos usos industriais, como o desenvolvimento de novos catalisadores e adsorventes.

Figura 1. Estrutura cristalina do MOF-101.²



A funcionalização destas substâncias está ligada principalmente à capacidade de adsorção, ou seja, a retenção superficial de substâncias, dentro de seus poros por meio das ligações covalentes, que são prevalentes nesse tipo de composto.² Por isto, os MOFs são bastante atrativos nas áreas de catálise heterogênea, isto é, com meio reacional e catalisador em fases diferentes, e no armazenamento e separação de gases.⁴

Em seu artigo, Kong *et al.* divide os principais usos na engenharia química em: aplicações de adsorção, aplicações de separação, aplicações relacionadas à energia e aplicações catalíticas. Porém, antes de explicar estas aplicações, é necessário discorrer brevemente sobre o processo de síntese e de caracterização estrutural.

O *design* e a síntese de MOFs é um dos principais focos dos pesquisadores nesta área, visto a possibilidade de obter novas funcionalidades a partir de redes de coordenação arranjadas de diferentes maneiras.² Essa possibilidade é fruto de sua natureza “modular”, que garante que suas propriedades químicas e estruturais possam ser modificadas e ajustadas de acordo com o uso pretendido.⁵ Por meio da variação dos íons metálicos e

ligantes orgânicos utilizados, aliada à novas rotas de síntese,⁴ podemos ajustar propriedades como o caráter das ligações químicas, a estabilidade, tamanho de partícula e a flexibilidade da rede de coordenação,⁵ incluindo a área de superfície interna e porosidade.²

De maneira geral, a síntese solvotermal é a rota mais comum atualmente para a produção de MOFs.¹ Esta rota consiste na mistura dos ligantes orgânicos e íons metálicos⁵ em um solvente de alto ponto de ebulição,¹ seguida de aquecimento elétrico convencional.⁵ Kong *et al.* destaca que o principal aspecto da pesquisa do uso de MOFs é a formulação de rotas de síntese verdes, isto é, que utilizem solventes e reagentes menos perigosos, condições mais brandas de reação e menos subprodutos.

Uma das técnicas utilizadas para atingir uma rota de síntese verde é a preferência por óxidos ou hidróxidos de metais como reagentes, de modo a evitar a formação de ácidos corrosivos (principalmente HCl e HNO₃) pela reação entre sais metálicos e ligantes protonados em solução. Esta substituição garante não só que o único subproduto será água, mas também aumenta a eficiência atômica.

Outro ponto importante é o solvente utilizado na síntese. Pela síntese solvotermal, o principal solvente utilizado é o DMF, ou dimetilformamida, composto orgânico com boa solubilidade para sais metálicos e ligantes orgânicos, porém tóxico e cuja decomposição em altas temperaturas resulta em dimetilamina, um subproduto bastante perigoso. Logo, para a engenharia química verde, é essencial o uso de rotas que eliminem a presença deste solvente por outros menos nocivos ou não demandem solvente algum.¹ Entre as rotas mais comuns, podemos citar a síntese assistida por microondas e a síntese eletroquímica, que além de utilizarem principalmente a água como solvente, ainda possuem reações mais rápidas e permitem maior controle dos MOFs resultantes.⁵

Figura 2. Materiais MOFs em diferentes formas.¹



A possibilidade da produção destas substâncias de uma maneira sem grandes impactos ao meio ambiente, ao ser associada a algumas de suas funcionalidades, pode ser de grande uso na área da engenharia química verde. Como já foi mencionado, estes usos são separados em categorias principais: adsorção, separação, catálise e energia.¹

Por suas elevadas porosidade e área de superfície interna, junto à presença de ligações covalentes do tipo ácido/base de Lewis,² os MOFs possuem alta capacidade de adsorção, além de oferecerem a possibilidade de alterar a seletividade para diferentes substâncias de acordo com o seu *design*. Esta propriedade é utilizada principalmente no armazenamento de gases e na remoção de poluentes.¹

Combustíveis como o gás hidrogênio e o metano são considerados os melhores candidatos para uma matriz energética limpa. Porém, sua baixa densidade impede o seu uso em larga escala, por exemplo, em automóveis, pois é necessário um processo de compressão e liquefação do gás para aumentar a possibilidade de armazenamento do combustível. Os MOFs, por permitirem a adsorção de partículas em seus poros, são uma possível substituição deste processo de liquefação, visto que, a depender da sua rede de coordenação, podem servir como portadores desses gases, armazenando os mesmos no interior de sua estrutura e liberando quando necessário.¹

Esta propriedade dos MOFs também permitem o que é talvez a sua aplicação mais conhecida, o tratamento de efluentes e gases por meio da adsorção de poluentes. Estes materiais oferecem a possibilidade de remover determinados poluentes com um baixo custo energético, além da capacidade de especificação de quais substâncias serão removidas. Com isso,

gases como amônia, sulfeto de hidrogênio, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono podem ser retidos em emissões industriais, evitando o lançamento destes poluentes na atmosfera. Além disso, também é possível a retenção de poluentes em efluentes industriais, como íons de metais pesados, pesticidas, surfactantes, produtos farmacêuticos, entre outros.¹

Ademais, estas propriedades também permitem o uso dos MOFs em separação de misturas. O maior exemplo deste uso se refere ao uso dessas substâncias para o sequestro de dióxido de carbono de misturas gasosas como a atmosfera, visando a resolução de problemas energéticos e ambientais. Também há pesquisas verificando a possibilidade do uso de MOFs na separação de misturas de isômeros, purificação de olefinas, purificação de biodiesel, entre outras.¹

Das aplicações ainda em estudo, temos o uso de MOFs como catalisadores de reações químicas. A busca por maior eficiência catalítica é algo crucial para uma produção industrial mais verde, pois iria possibilitar menos gastos de reagentes e energia, além de gerar menos resíduos. Estas substâncias estão emergindo como estruturas catalíticas pela possibilidade de unir as vantagens de um catalisador homogêneo, que está na mesma fase do meio reacional, com o uso completo dos sítios reativos, e de um heterogêneo, pela facilidade de reciclagem dos mesmos.¹

Há também as aplicações de MOFs relacionadas às questões energéticas. Sua alta capacidade de armazenamento, já comentada anteriormente, permite sua inclusão em células de combustível e tanques de armazenamento de gás. Além disso, algumas estruturas possuem unidades fotoativas ou eletroativas, que possibilitam o uso destas substâncias em ciclos de energia, aumentando a eficiência de reações químicas relacionadas à presença de luz ou uso de eletricidade.¹

Conclusões

Em suma, o artigo de Kong *et al.* descreve com extrema clareza como as *metal-organic frameworks* podem reformular todos os conceitos de engenharia química, possibilitando uma produção industrial mais limpa, eficiente, econômica e ecologicamente amigável. Portanto, levando em conta as atuais preocupações com o meio ambiente, é possível que em tempo veremos cada vez mais a inclusão destas substâncias na indústria, tanto nos usos abordados pelo artigo como outras aplicações a serem descobertas no futuro.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo de referência e a inclusão de algumas observações são de Eliardo da Silva Pinheiro Luz.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Esta resenha foi possibilitada pelo Ministério da Educação, pela Fundação Nacional para o Desenvolvimento da Educação, FNDE, pela Universidade de Brasília e pelo Instituto de Química.

Notas e referências

- 1 X. J. Kong and J. R. Li, An Overview of Metal–Organic Frameworks for Green Chemical Engineering, *Engineering*, 2021, **7**, 1115–1139.
- 2 R. C. G. Frem, G. Arroyos, J. B. Da Silva Flor, R. C. Alves, G. N. Lucena, C. M. Da Silva and M. F. Coura, Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials, *Quim. Nova*, 2018, **41**, 1178–1191.
- 3 H.-C. Zhou, J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 673–674.
- 4 A. E. Baumann, D. A. Burns, B. Liu and V. S. Thoi, Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices, *Commun. Chem.*, 2019, **2**, 1–14.
- 5 Y. Sun and H. C. Zhou, Recent progress in the synthesis of metal-organic frameworks, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2015, **16**, 54202.