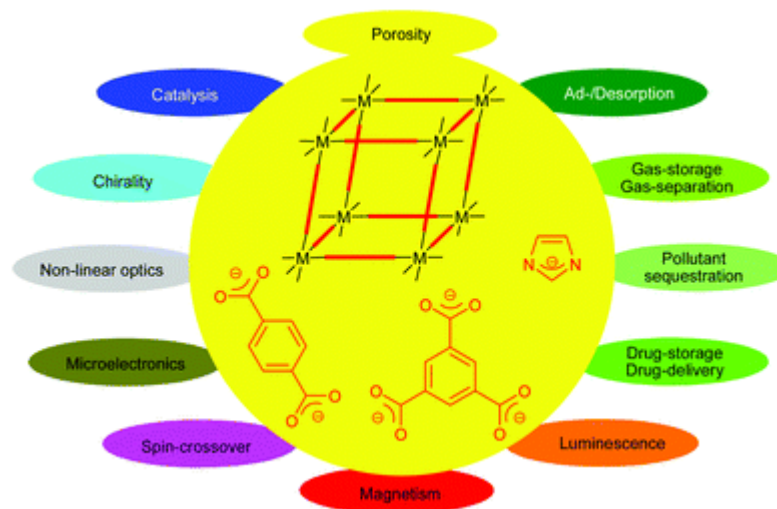
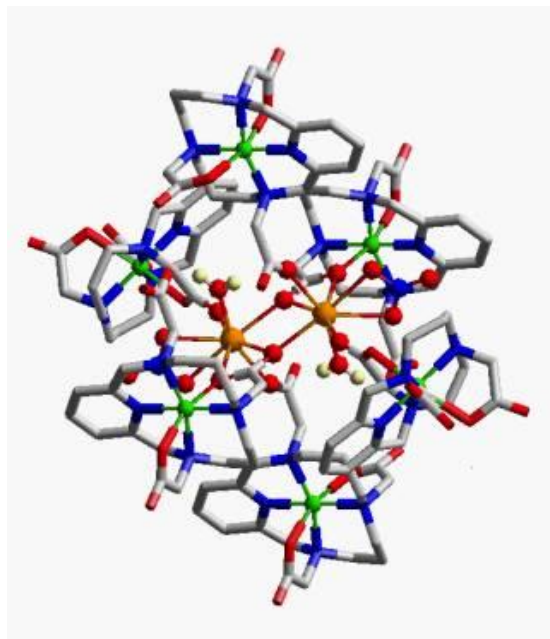


Ana Maria da Costa Ferreira

Aula 13 – Argilas MOFs (*metal-organic frameworks*)



MOFs – *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 14003-14027

Metal–organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation

Conteúdo:

1. Argilas

2. MOFs = compostos metal-orgânicos (MOF = *metal-organic framework*)

Ou **materiais híbridos orgânico-inorgânicos**

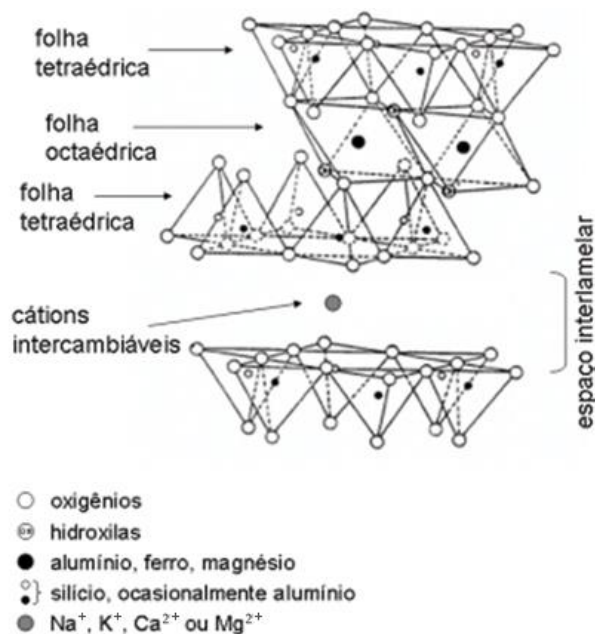
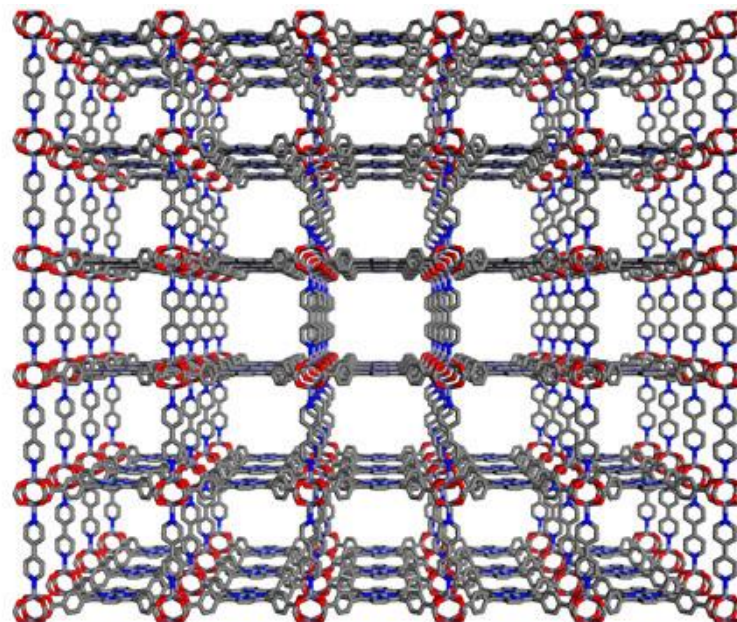


Figura 3. Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita. Adaptada da ref. 8



As **argilas** são recursos naturais que têm **propriedades físico-químicas ajustáveis**, possibilitando seu uso na fabricação de diversos tipos de produtos, que demandam características específicas do material. A modificação química da superfície das lamelas individuais das argilas pode ser conseguida em processos de troca catiônica, com a **obtenção de materiais hidrofílicos ou hidrofóbicos**, que têm características estruturais controladas.



Este materiais têm ganho importância cada vez maior, em diversos segmentos da indústria.

São também **aluminossilicatos** contendo diversos outros metais e que podem ser modificadas, segundo a conveniência ou necessidade para seu uso.

Argilas (CLAYS)

Não menos importantes que as zeólitas, tem-se as **argilas**, que são materiais naturais ou sintéticos com **estruturas lamelares**. Contêm lamelas constituídas de octaedros de aluminatos e tetraedros de silicatos, entre as quais se podem alojar moléculas de água, ânions ou cátions.

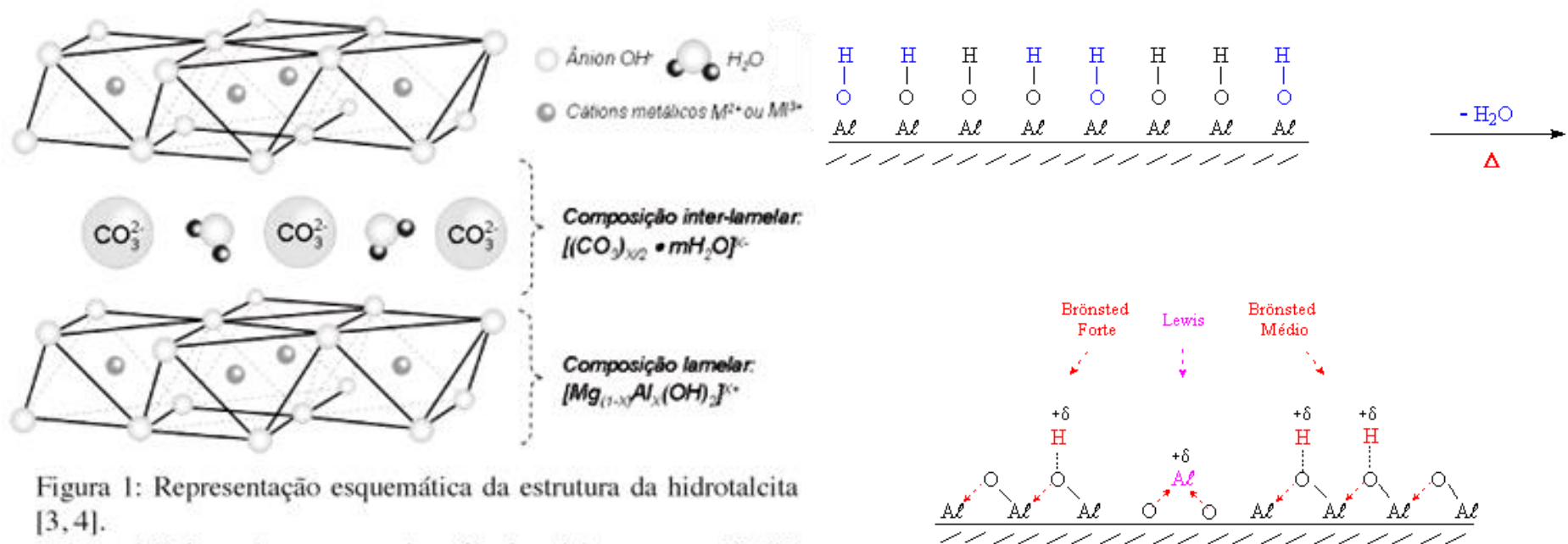


Figura 1: Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita [3, 4].

[Figure 1: Schematic representation of hydrotalcite structure [3, 4].]

hidrotalcita

Argila é um material natural, de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de **argilominerais**, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc), matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são os minerais característicos das argilas; quimicamente são **silicatos de alumínio ou magnésio hidratados**, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio, entre outros.

Os principais grupos de argilominerais são **caulinita, illita e esmectitas**.

O que diferencia estes **argilominerais** é basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura, do **alumínio por magnésio ou ferro**, e do **silício por alumínio ou ferro**, principalmente, e consequente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions.

Argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam **plasticidade**. De modo geral, o termo *argilas* refere-se às partículas do solo que possuem **diâmetro inferior a 2 µm** e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: **silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos)**, **quartzo**, **feldspato**, **carbonatos**, **óxidos metálicos** e até mesmo matéria orgânica.

O termo ***argilominerais*** é usado para designar especificamente os filossilicatos, que são **hidrofílicos** e conferem a propriedade de plasticidade às argilas. O total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa.

Atualmente, diversos **novos materiais com propriedades interessantes** têm sido desenvolvidos, com **adição de argilas a polímeros**. Um exemplo é a fabricação de **embalagens com controle da difusão de oxigênio ou ar**, para melhor conservação de alimentos.

Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado

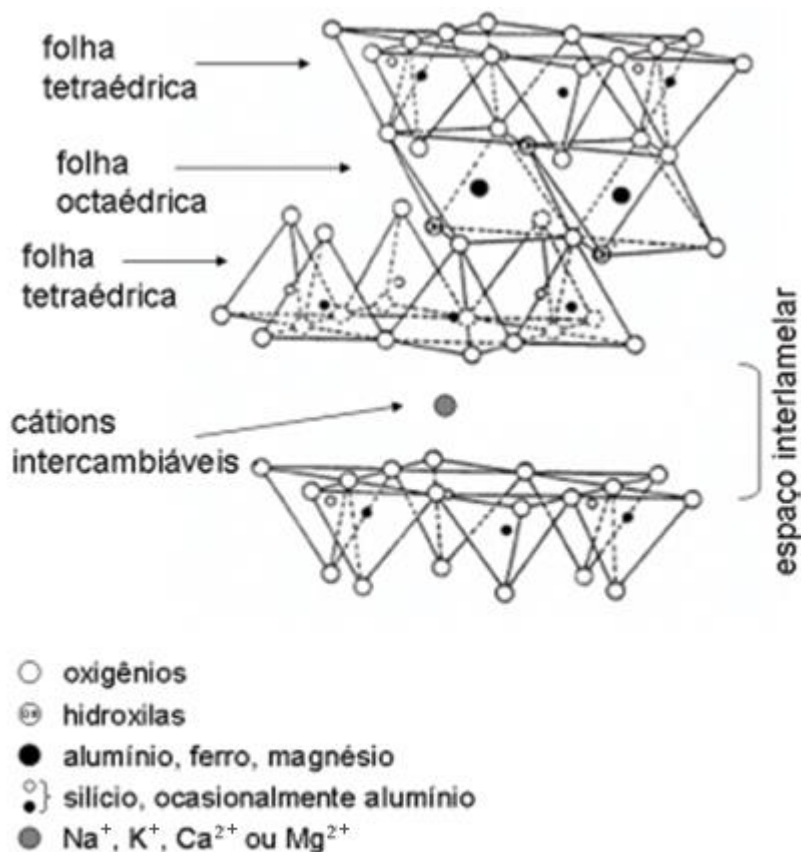


Figura 3. Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita. Adaptada da ref. 8

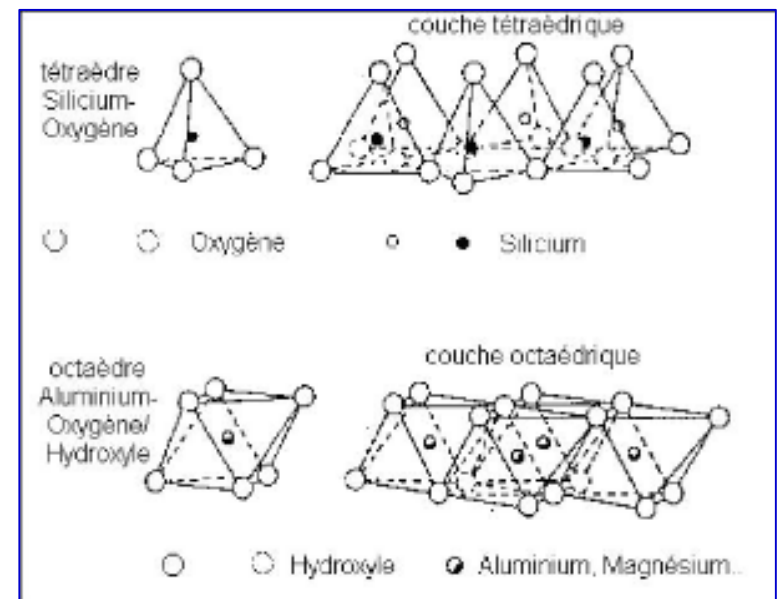
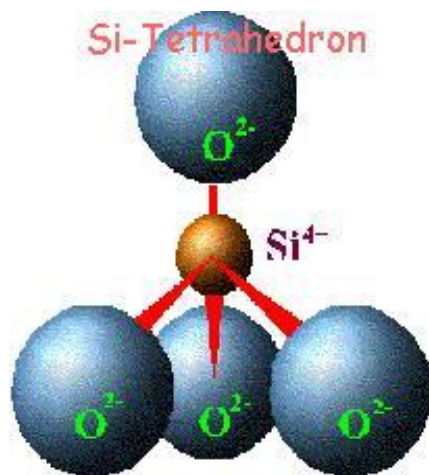
Argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas.

As **argilas** são usadas como adsorventes em processos de clareamento na **indústria têxtil e de alimentos**, em processos de **remediação de solos** e em **aterros sanitários**.

São ainda usadas para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como **carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos** e como **suporte para catalisadores**.

Estrutura da Caulinita

Como as zeólitas, a estrutura das argilas também apresentam tetraedros de **Si** e octaedros de **Al**.

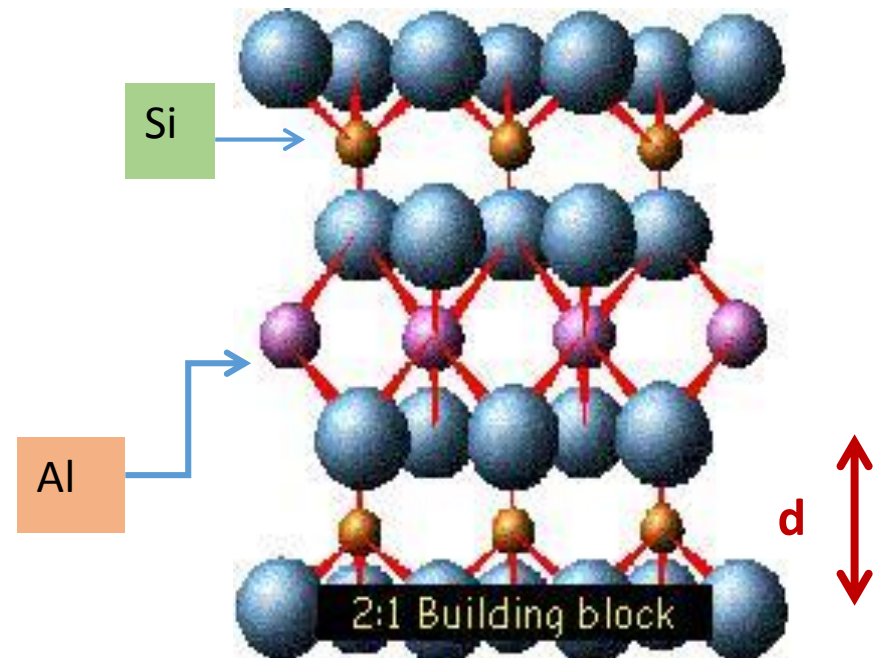


Argilominerais 2:1

A estrutura básica destas argilas 2:1 é constituída de 2 camadas tetraédricas de Silício e 1 camada octaédrica de Alumínio.

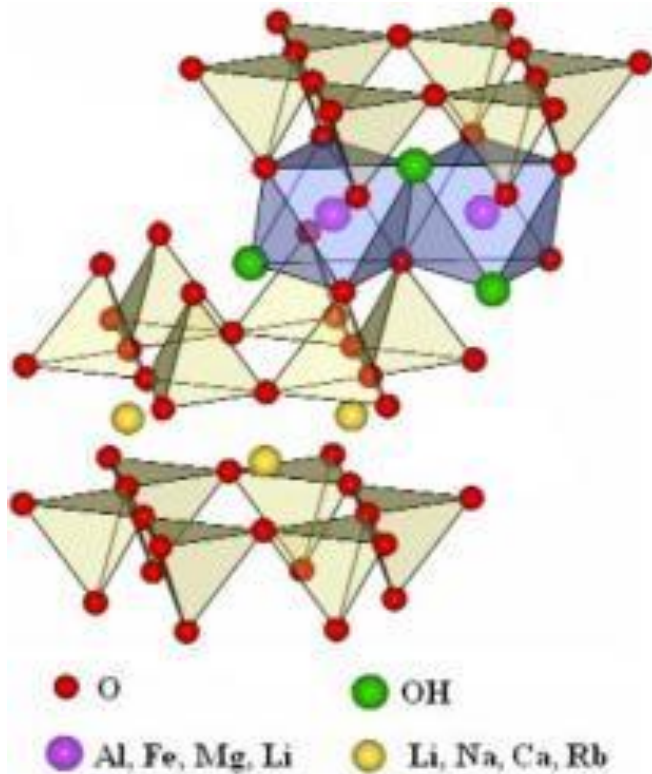
Esmectita e **Vermiculita** são exemplos desta classe de argilas 2:1.

Como o **espaçamento interlamelar (d)** é expansível, **esmetitas** são frequentemente denominadas "swelling clays" ou argilas que incham. Solos com alta concentração de smectitas podem apresentar até 30% de variação de volume devido a secagem ou hidratação, e estes solos tem potencial para inchar e encolher.

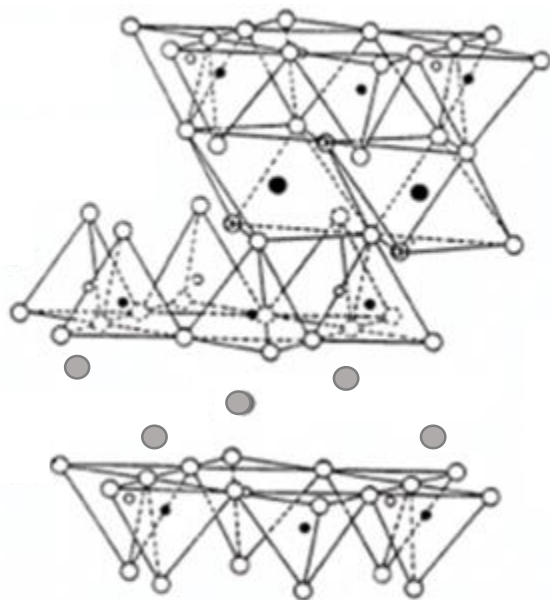


Argilomineral esmectita

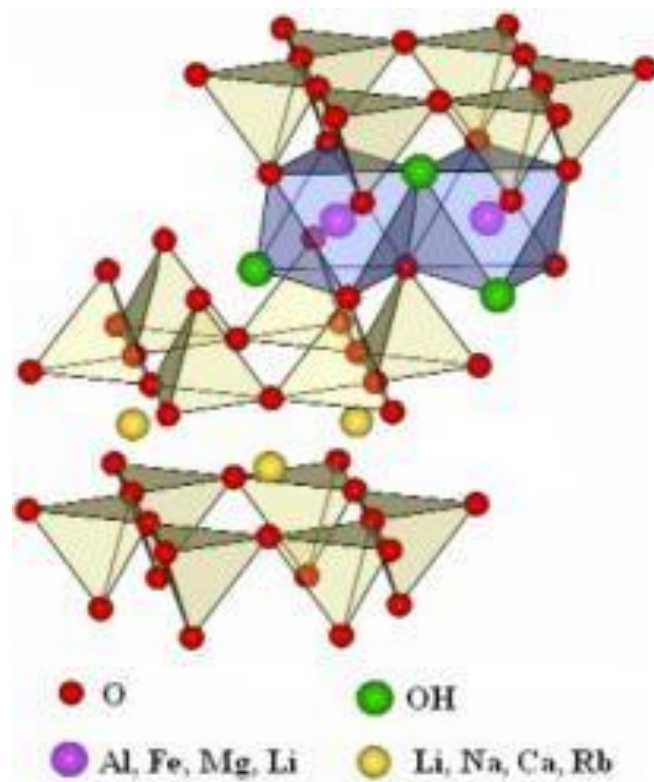
Esse termo “**esmectita**” é usado para descrever uma família de filossilicatos 2:1 tendo camadas com carga permanente devido à substituição isomórfica tanto na lamela ou folha octaédrica (tipicamente devido à substituição de íons Al^{3+} por cátions de menor carga como Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Mn^{2+}) como na folha tetraédrica (onde íons Si^{4+} são substituídos por Al^{3+} ou ocasionalmente Fe^{3+}). É comum em smectitas apresentarem carga tanto na lamela tetraédrica como na octaédrica.



Essas substituições isomórficas levam a **cargas negativas na estrutura total da argila** que devem ser contrabalanceadas pela presença de cátions entre as lamelas. O espaço entre as lamelas, interlamelar, é hidratado e permite que estes cátions se movam livremente para dentro e para fora da estrutura lamelar. Estes cátions entre as lamelas e que podem ser trocados constituem a capacidade de troca catiônica do solo argiloso. Smectitas têm uma capacidade de troca catiônica (CTC) de **80 a 150 mequivalentes/100 g**.



- oxigênios
- ⊙ hidroxilas
- alumínio, ferro, magnésio
- ⦿ } silício, ocasionalmente alumínio
- Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}



- O
- OH
- Al, Fe, Mg, Li
- Li, Na, Ca, Rb

Argilomineral Vermiculita

Também constitui um filossilicato de alta carga 2:1. É considerada como decorrente da erosão com o tempo de micas. Tipicamente, na vermiculita entre 0,6 e 0,9 de 4 **Si** são substituídos (~25%) por **Al**. Portanto, esta carga negativa deve ser balanceada pela presença de cátions na estrutura (espaço interlamelar) e vermiculitas em geral tem uma capacidade de troca catiônica (**CTC**) de **150 meq/100g**.

Similarmente à esmectita, **Vermiculita** também é hidratada e expansível, embora em menor grau.

Vermiculita é muito usada para aerar aerar solos mistos. Misturada à terra comum, essa argila aumenta a retenção de água do solo e ajuda na liberação de fertilizantes sólidos, sendo muito usada na semeadura.

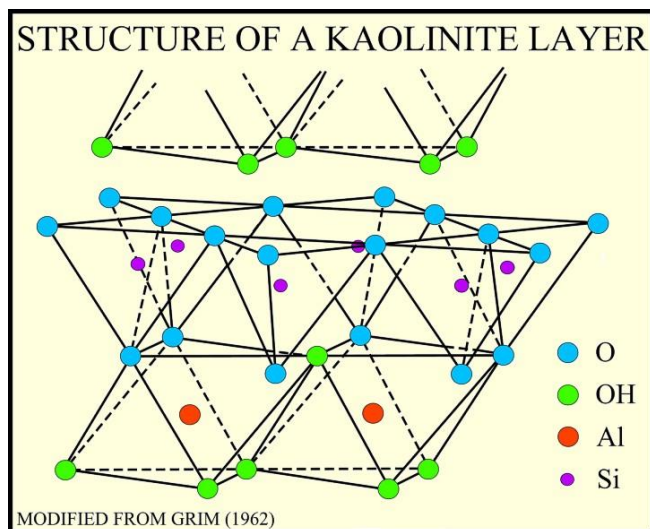
Em laboratórios químicos, é usada como material absorvente de líquidos, para evitar contaminações.



Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão

A. C. Vieira Coelho*, P. de Souza Santos e H. de Souza Santos

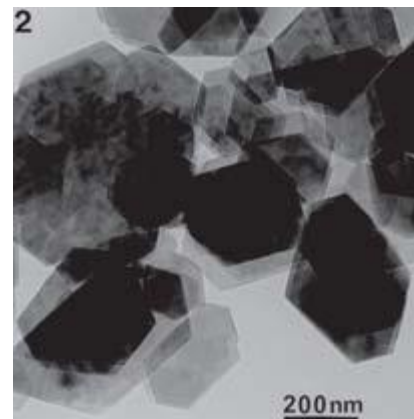
Quim. Nova, Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007



Caulinita - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A fórmula da cela unitária da caulinita, eletricamente neutra, é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$.

A cor branca do caulim é um dos principais fatores responsáveis por seu grande uso industrial em papel, cerâmica e plásticos.

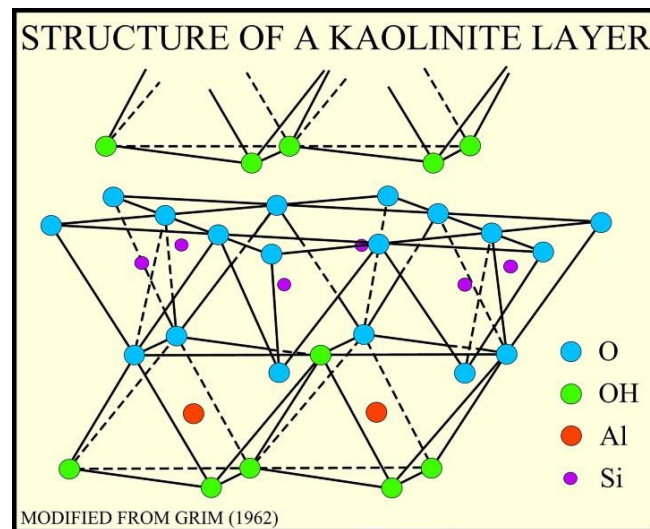
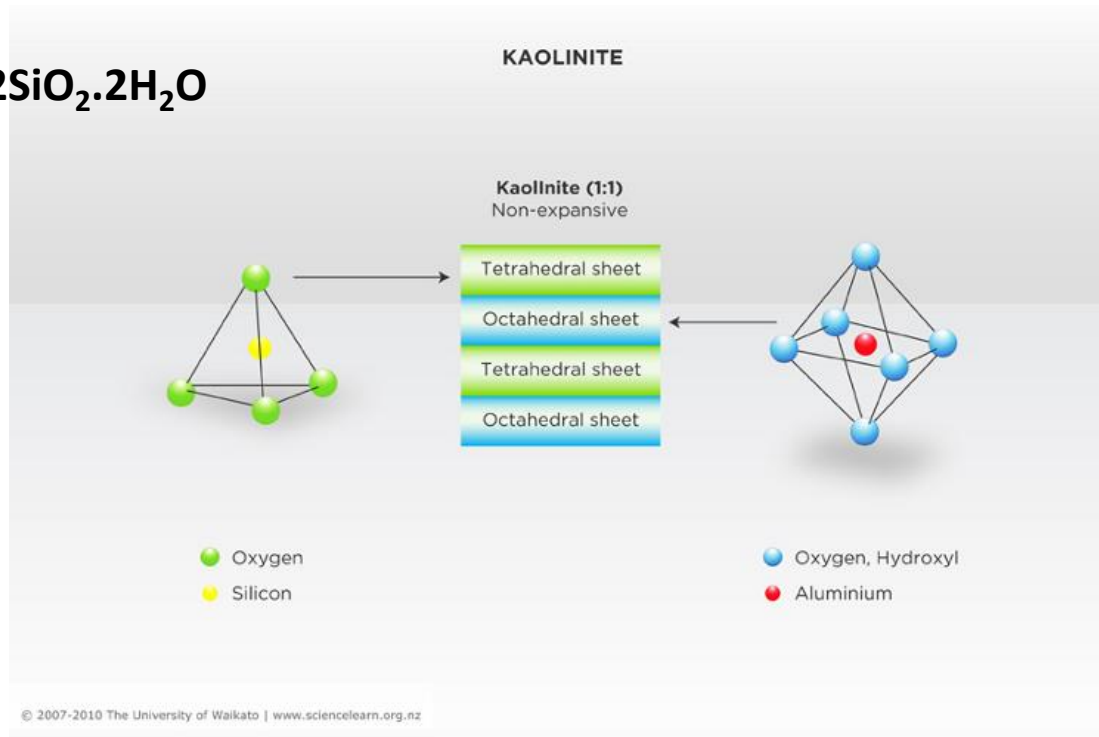


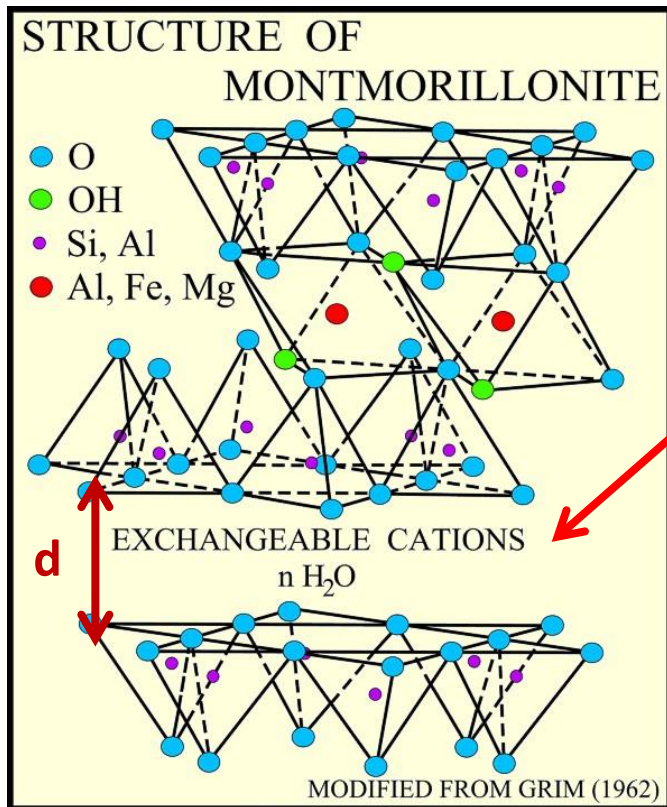
MET de microcristais lamelares de perfil hexagonal de caulinita de caulim do rio Jari, Amapá

Há grande produção de **caulim no Brasil**: é o 4º produtor mundial. Contudo, não há produção de caulins modificados, revestidos com silanos, havendo, no entanto, produção de caulins com baixa granulometria e de caulins calcinados para cargas de borrachas e de plásticos.

U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041
<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/>

Caulinita - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$





O **cátion M^+** que balanceia a carga negativa é chamado **cátion trocável ou intercambiável**, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions.

O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado **CTC – capacidade de troca de cátions**.

O cátion M^+ ocupa o **espaço interplanar** das camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion (e, portanto, também intercaladas), pode-se ter valores diferentes da **distância interplanar basal**.

Montmorilonita - $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot M^{+1}_{0,67}$

a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à **substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+}**

A **distância interplanar basal (d)** é da ordem de 15,4 Å, e a **espessura da camada 2:1** é da ordem de 8,97 Å

Catalisadores baseados em Argilas

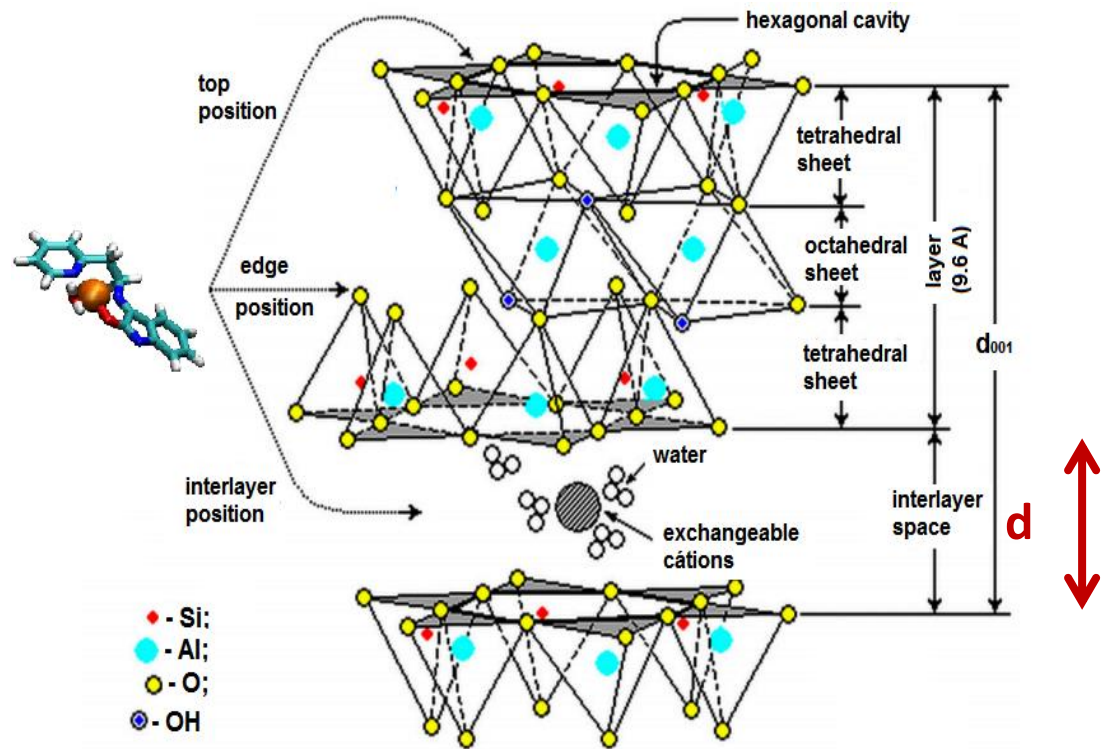
Existem inúmeras **aplicações industriais** de **catalisadores baseados em argilas**. Alguns exemplos de produtos e processos usando argilas que estão protegidos por patentes no Brasil incluem catalisadores para **redução do nitrogênio de espécies NO_x** (indústria automotiva), **isomerização de alfa-olefinas**, suporte para catalisador baseado em zeólitas, produção de argila pilarizada e **isomerização de lactonas**.

Os catalisadores baseados em argilas apresentam características importantes, como **facilidade na reutilização e recuperação**, **condições experimentais de operação brandas**, **ganhos em seletividade e conversão**, etc.

Praticamente todos os trabalhos de catálise que usam argilas empregam argilas tratadas com ácido e/ou pilarizadas. O tratamento ácido possibilita a obtenção de **altas áreas superficiais**, **maior porosidade** e **alta acidez superficial**.

O cátion intercambiável pode ser uma espécie complexa $[ML_n]^{2+}$, capaz de catalisar reações (oxidação, redução, oligomerização, etc.)

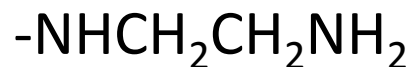
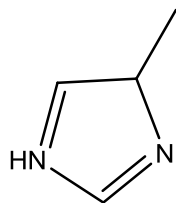
Ou pode ser uma **metalodroga**, com atividade biológica (anticâncer, antiparasita, etc.). Neste caso a argila ou material lamelar controla a liberação da droga no organismo.



Pode-se também **modificar a superfície das argilas**, introduzindo grupos funcionais:

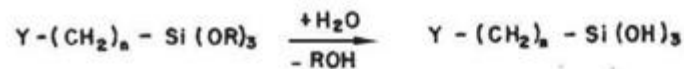


- imidazol

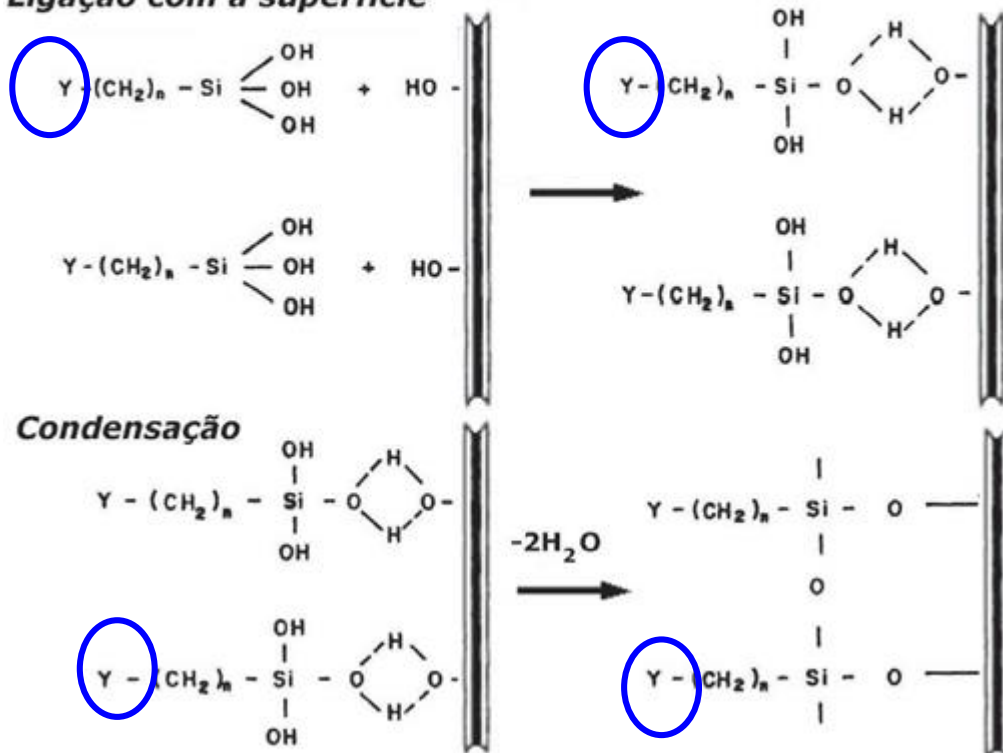


Com isto, pode-se coordenar íons metálicos, como Cu^{2+} , Ni^{2+} , etc., possibilitando o uso desses materiais como **catalisadores**.

Hidrólise

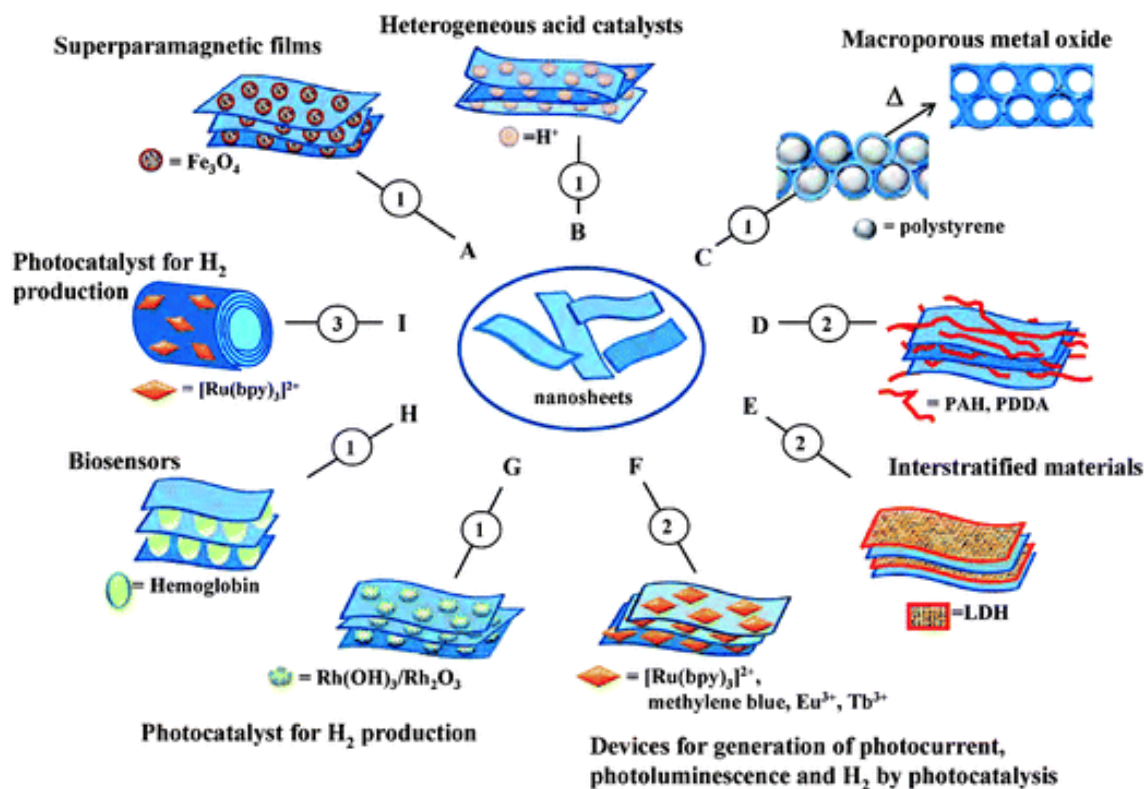
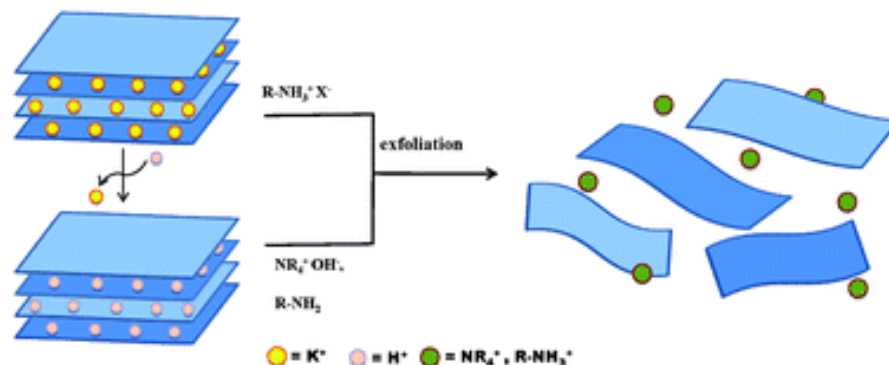


Ligação com a superfície



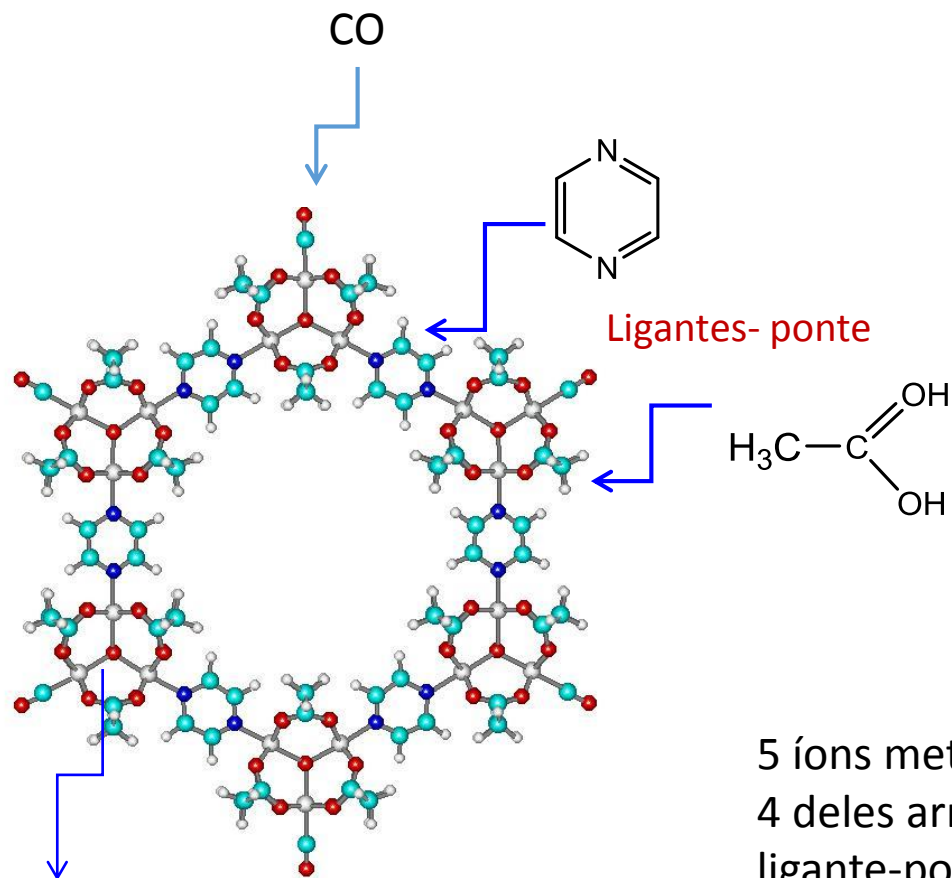
Representação esquemática do mecanismo de transformação da superfície dos cristais de *caulinita* pela **silanização** em meio aquoso

Materiais lamelares podem ser exfoliados, em nanofolhas:

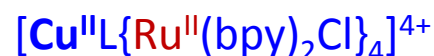
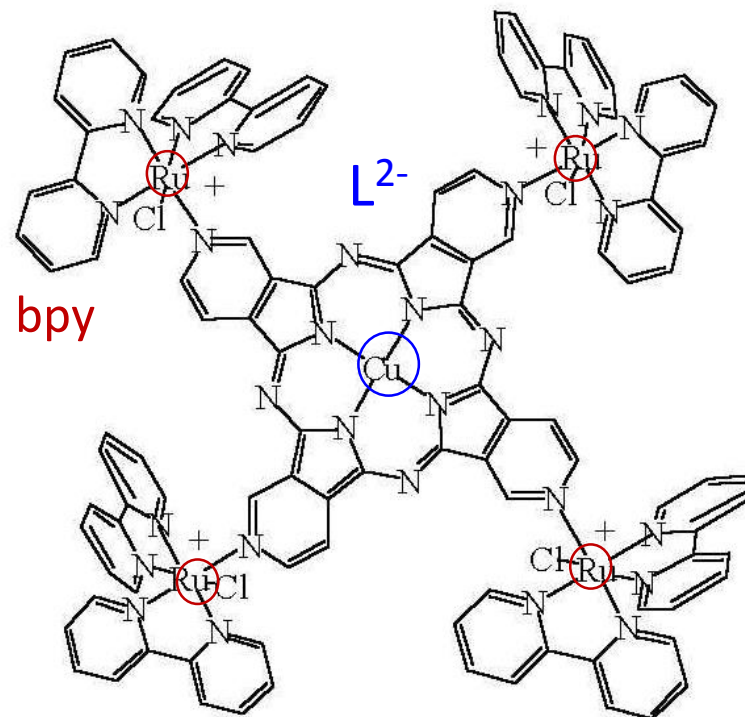


Essas **nanofolhas** podem dar origem a diferentes materiais, com diversas aplicações.

Química Supramolecular



hexâmero



5 íons metálicos : 1 Cu(II) e 4Ru(II)

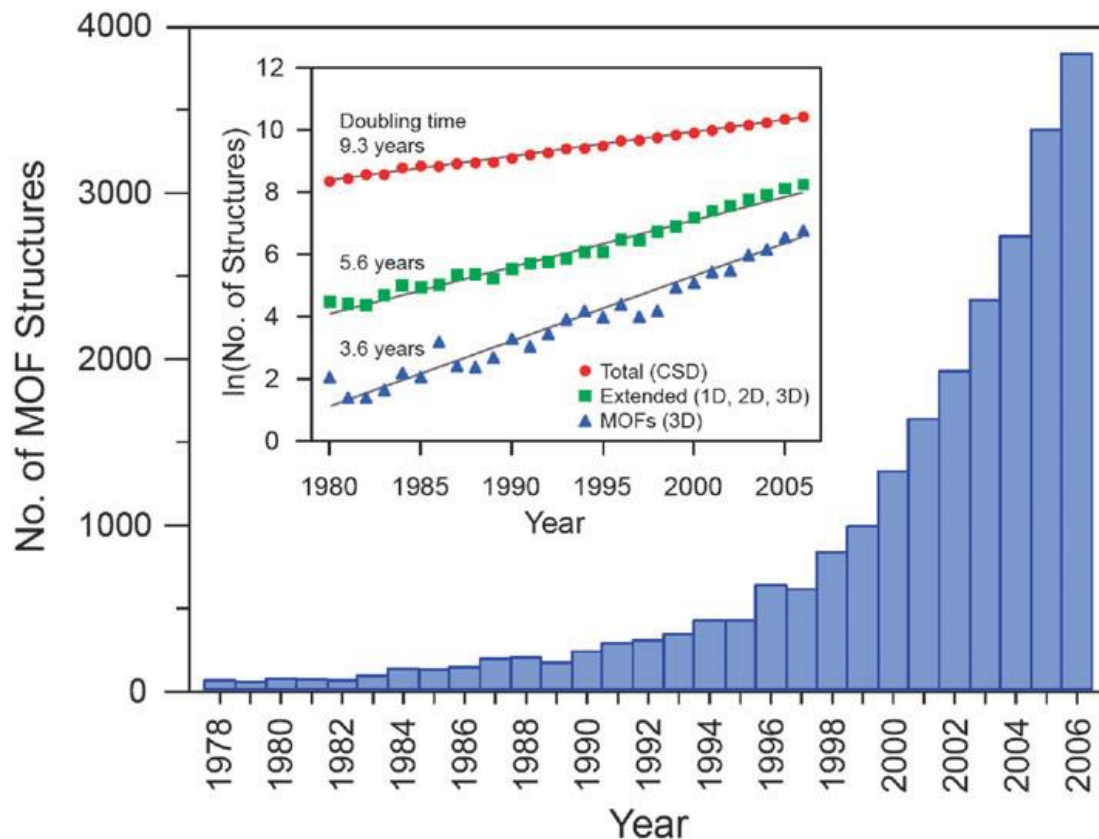
4 deles arranjados ao redor do íon central, ligados por ligante-ponte

1 ligante **macrocíclico** (L²⁻), coordenado por 4 átomos de N ao íon de cobre(II)

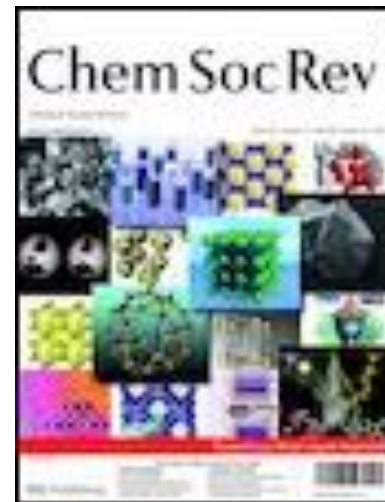
2 ligantes **bidentados** (bpy) coordenados aos íon de rutênio(II)

1 íon **cloreto** coordenado a cada íon rutênio(II)

Fascículo temático sobre **Metal Organic Frameworks**



Chemical Society Reviews, **2009**,
Issue 5, Page 1201 to 1508

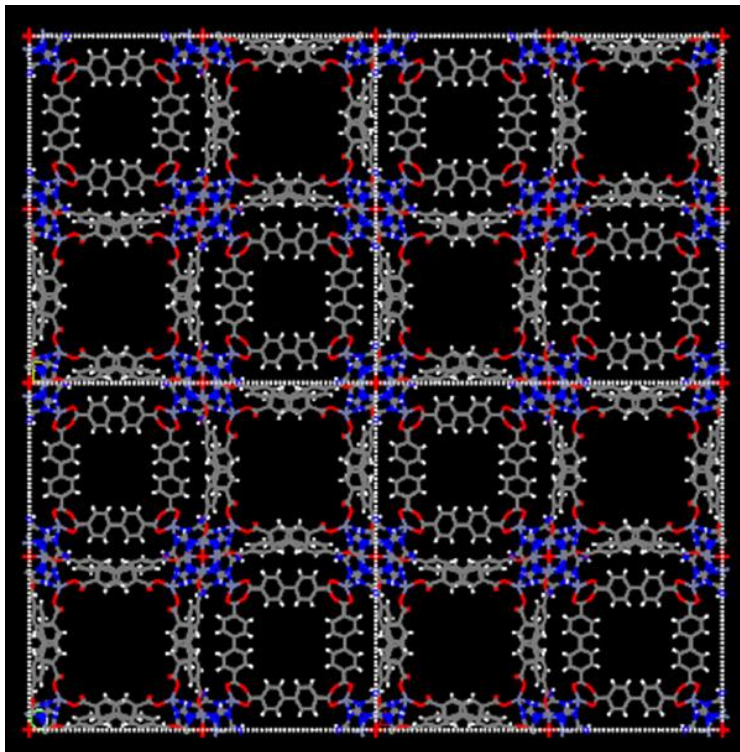


MOFs

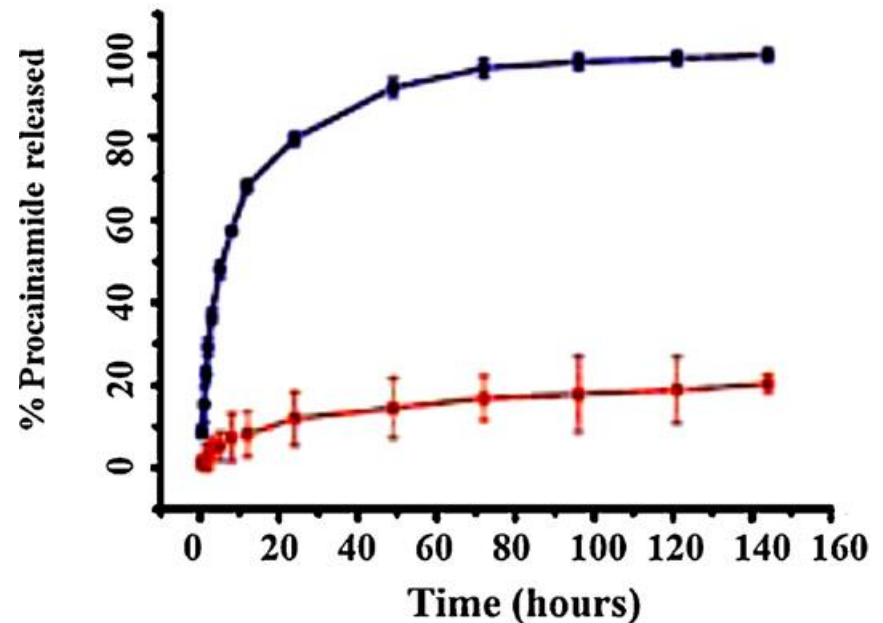
metal-organic framework = arcabouços metal-orgânicos

Também são **polímeros de compostos de coordenação** com estrutura porosa, que **podem absorver gases, drogas, substratos**, etc... Funcionando como carregadores ou armazenadores dessas substâncias, e agentes de liberação controlada de drogas.

O **polímero de coordenação** $\text{Zn}_8(\text{ad})_4(\text{BPDC})_6\text{O}\cdot 2\text{Me}_2\text{NH}_2, 8\text{DMF}, 11\text{H}_2\text{O}]_n$ (ad, adeninato; BPDC, bifenildicarboxilato), nomeado **bio-MOF-1**, foi sintetizado como um **carregador de fármaco**.



Estrutura cristalina do **bio-MOF-1**



Liberação de **Procaïnâmica** do bio-MOF-1 (**azul**, em tampão fosfato; **vermelho**, água deionizada).

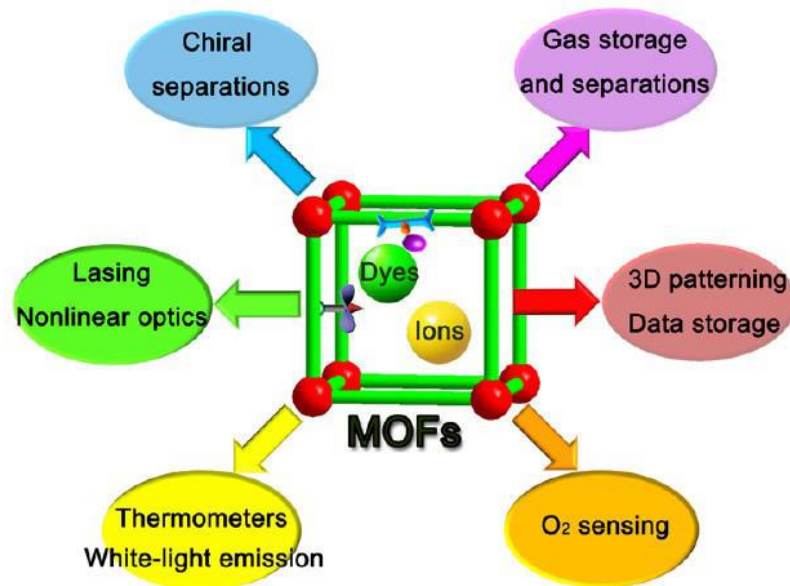
Metal–Organic Frameworks como Plataformas para Materiais Funcionais

Acc. Chem. Res. **2016**, 49, 483–493

Y. Cui, B. Li, H. He, W. Zhou, B. Chen, G. Qian*

Dentre diversos materiais, **metal–organic framework (MOF)** estão emergindo como um **material híbrido orgânico/inorgânico** de propriedades únicas em termos de **porosidade** que podem ser preparados a partir de reações dos correspondentes íons metálicos com ligantes orgânicos, sendo facilmente caracterizados por vários métodos analíticos.

Em termos de **porosidade**, MOFs são superiores a outros materiais como zeólitas e carbono. Apresentam alta porosidade com **área superficial** de até $7000 \text{ m}^2/\text{g}$, **tamanhos de poros moduláveis**, através da escolha dos componentes orgânicos e inorgânicos, na faixa de 3 a 100 Å , and **densidade** de $0,13 \text{ g/cm}^3$.

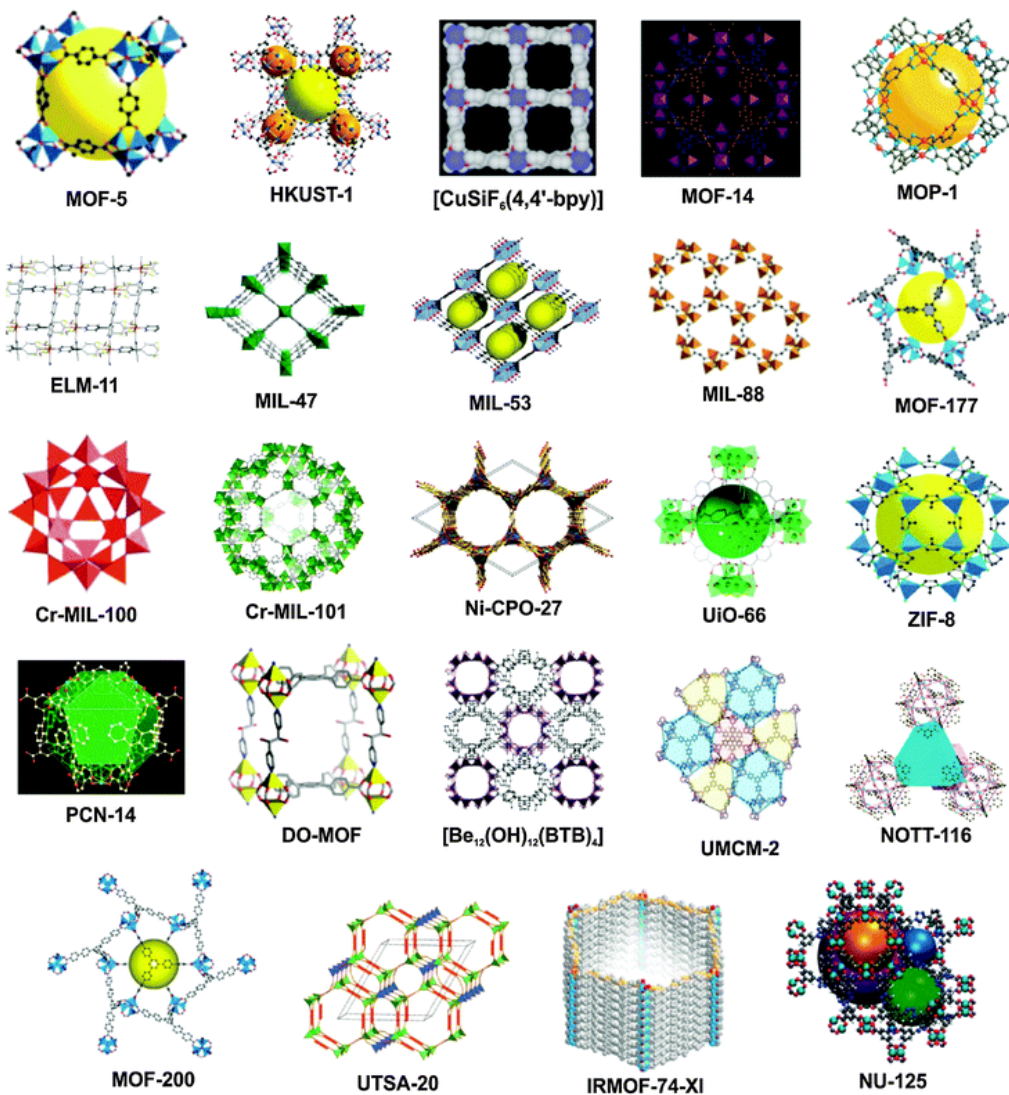


As pesquisas sobre **metal–organic frameworks** (MOFs) e/ou **polímeros de coordenação** tem sido bastante extensas, como atesta o grande número de publicações.^{1,2} MOFs podem ser **planejados e construídos** a partir de diferentes íons metálicos e/ou clusters metálicos, e ligantes orgânicos por métodos de **síntese solvotermal**.

Suas estruturas são caracterizadas por **difração de raios- X ou de neutrons**.^{1–4}

1. The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks. *Science* **2013**, 341, 123044.
2. Introduction. Metal–Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5415–5418.
3. Metal–Organic Frameworks with Functional Pores for Recognition of Small Molecules. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1115–1124.
4. Supramolecular-jack-like Guest in Ultramicroporous Crystal for Exceptional Thermal Expansion Behaviour. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6917.

MOFs porosos preparados por vários grupos de pesquisa, com a finalidade de acomodação/retenção de compostos químicos em seus poros/canais.



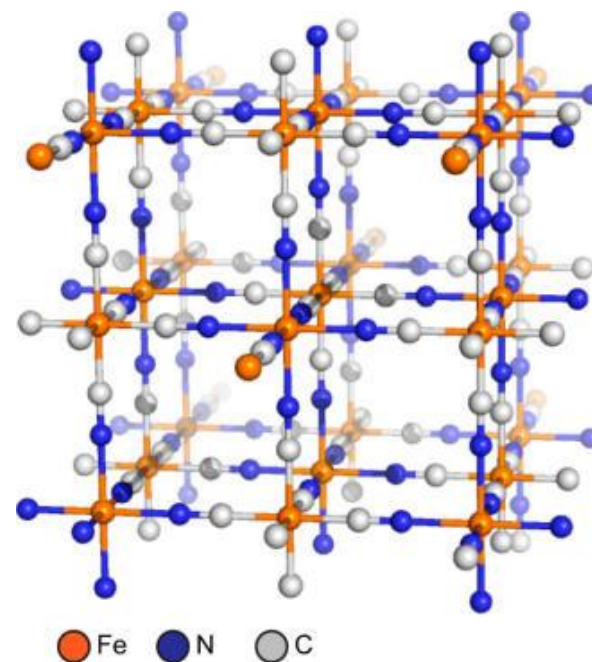
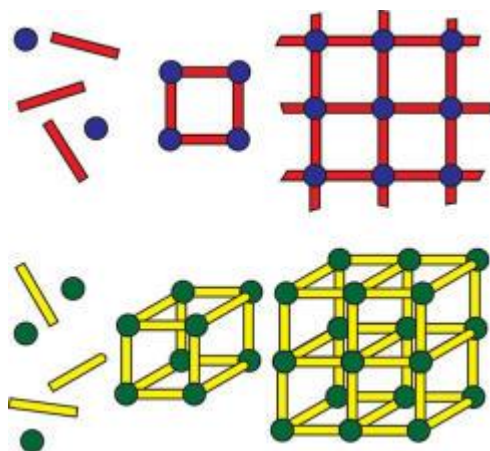


Produção em larga escala de MOFs na fábrica da BASF na Alemanha.
Image credit: BASF (reprinted with permission from ref. - M. Jacoby, *Chem. Eng. News*, 2013, **91**, 34–35).



EcoFuel Asia Tour 2007 – Berlin to Bangkok: 32000 km with Basolite C300 in tank. (a) Basolite C300 (HKUST-1); (b) MOF-enhanced fuel tanks with CH_4 ; (c) Volkswagen Caddy EcoFuel prototype car; (d) journey map (adapted with permission from ref.- B. Yilmaz, N. Trukhan and U. Müller, *Chin. J. Catal.*, 2012, **33**, 3–10).

Em todas as **estruturas de MOFs** tem-se ligações entre **íons metálicos** (nós) e **ligantes orgânicos ou inorgânicos**, como em compostos de coordenação. Estes ligantes muitas vezes fazem “ponte” entre mais de um centro metálico, levando a um arcabouço bastante complexo, com cavidades e canais, similarmente à estrutura de zeólitas.

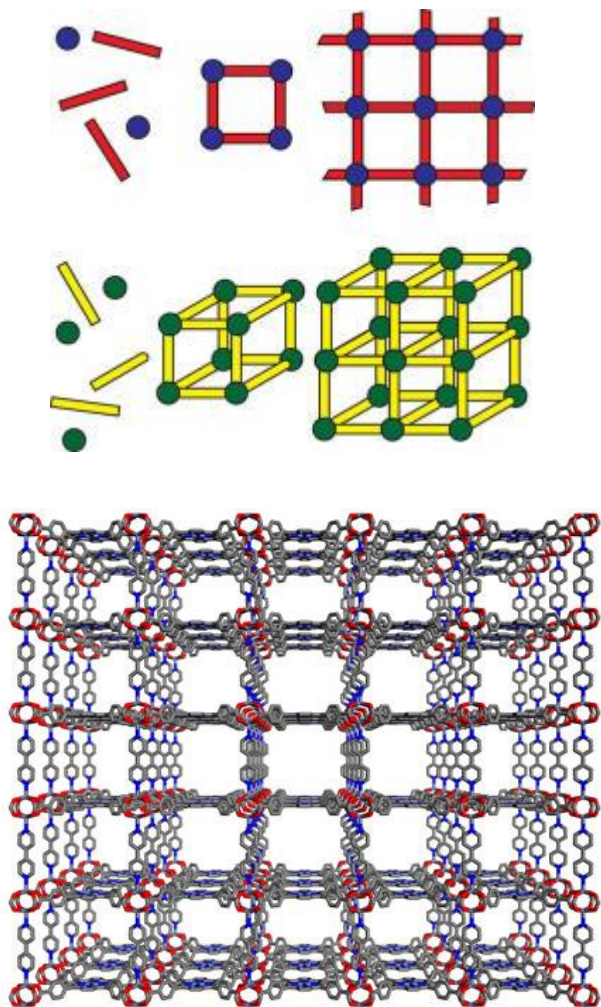


Arcabouços Metal–Orgânicos

Metal–organic frameworks, ou **MOFs**, emergiram como uma extensa classe de materiais cristalinos com **porosidade muito alta** (até 90% do seu volume livre) e **enorme área superficial interna**, ultrapassando em alguns casos **6.000 m²/g**.

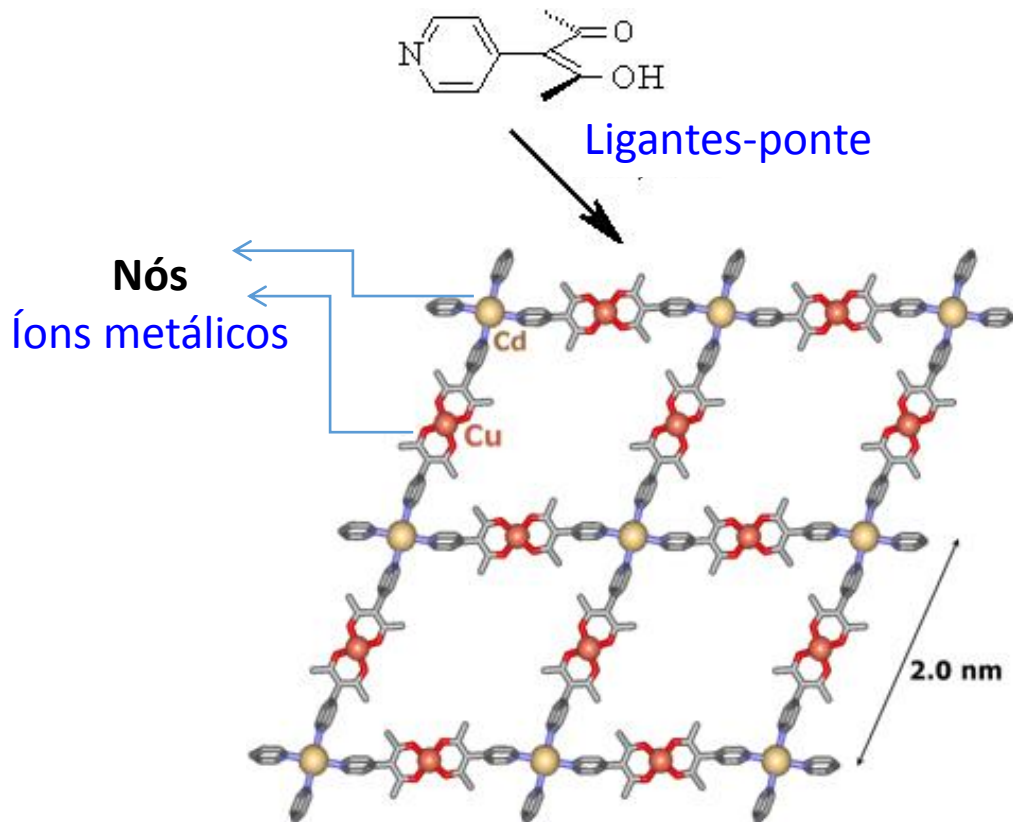
Estas **propriedades**, juntamente com o grau extraordinário de variabilidade dos componentes tanto orgânicos como inorgânicos em suas estruturas, fizeram com que os **MOFs** tivessem alto interesse para **potenciais aplicações** em energia limpa, usualmente como meio de **armazenamento de gases** como **hidrogênio ou metano**, ou como **adsorventes de alta capacidade** para várias separações ou **captação de CO₂**.

Adicionalmente têm sido também utilizados em membranas, dispositivos de filmes finos, **catálise heterogênea** e imagens biomédicas. Desde os anos 90, esta área da Química tem tido um crescimento extraordinário, como evidenciado pelo número sempre crescente de artigos publicados como pelas diferentes áreas de possíveis aplicações.



MOFs = metal-organic framework

Materiais úteis para armazenamento de gases, catalisadores, interação magnética entre centros metálicos, etc.

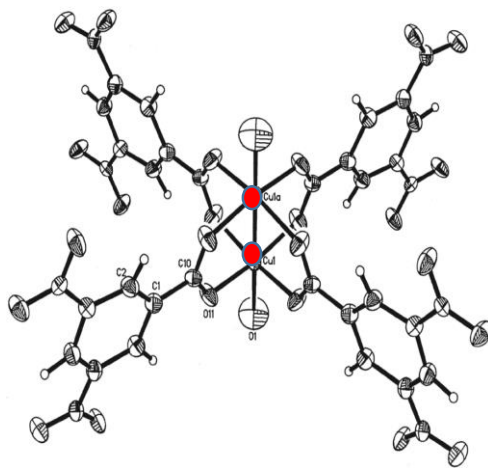
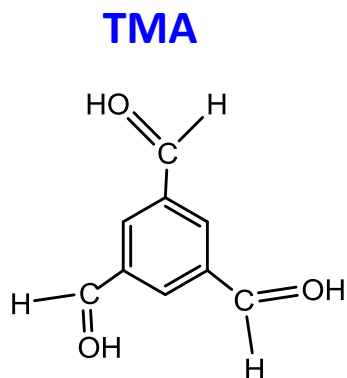


Andrew Maverick – Luisiana State University, USA

Apresentam **estruturas mono-, bi- ou tridimensionais**, com alto grau de ordenamento.

São em geral muito insolúveis

Material Nanoporoso $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ quimicamente funcionalizável



Cage ou gaiola

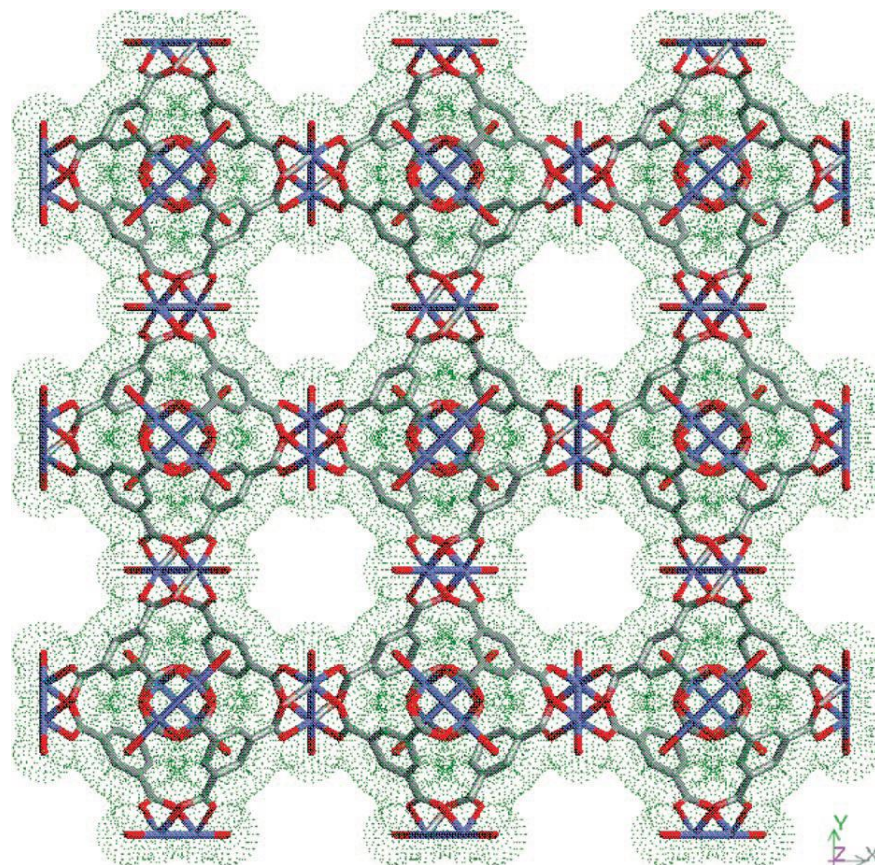
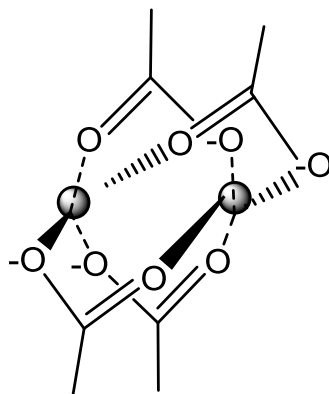
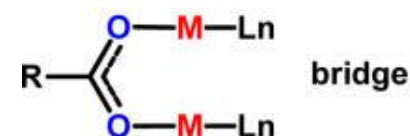
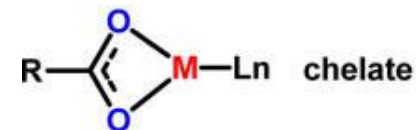
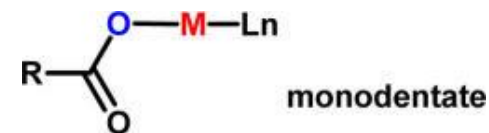
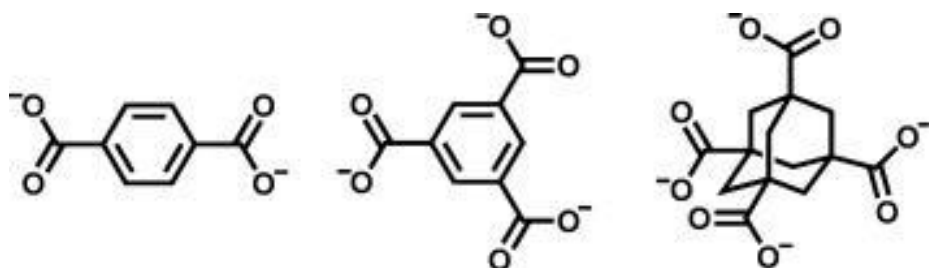


Fig. 1 (left). Dicopper(II) tetracarboxylate building block for HKUST-1.

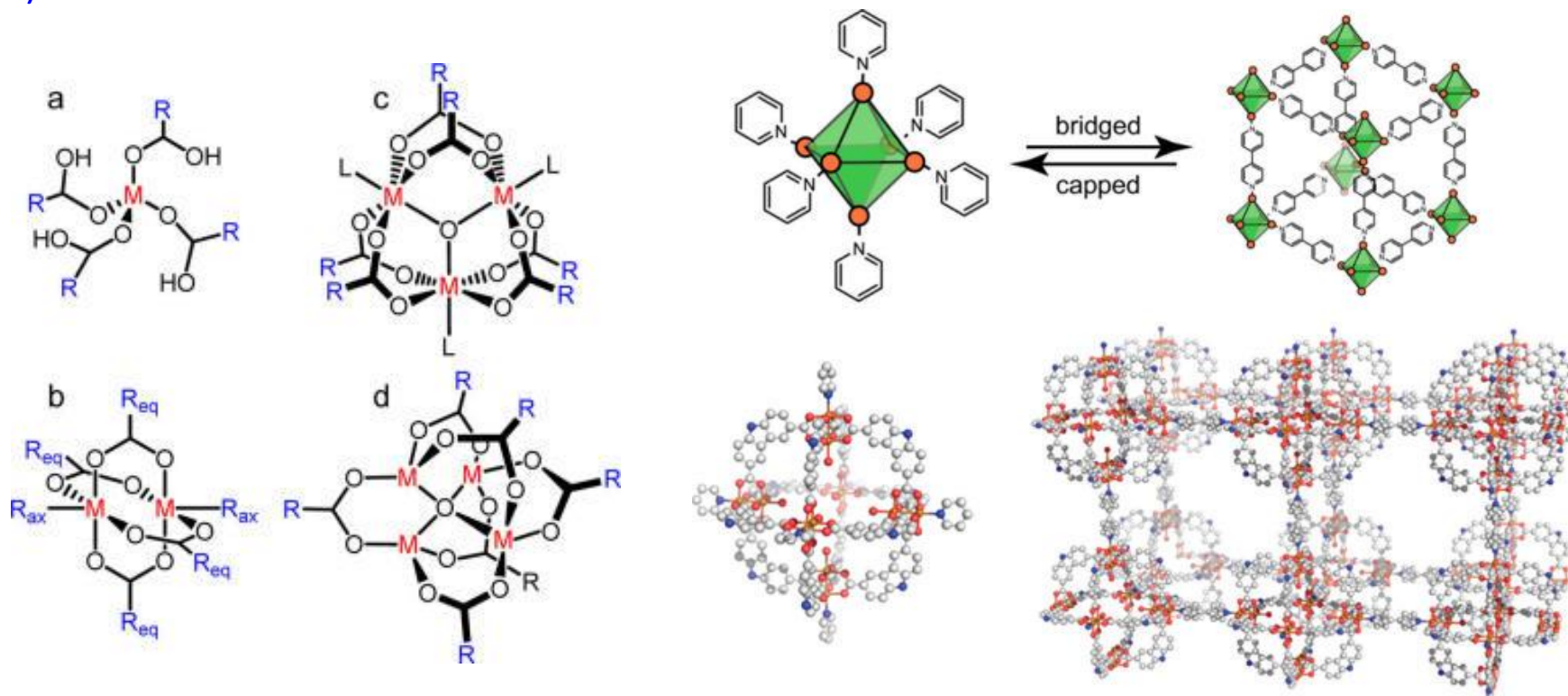
Key distances are Cu-Cu = 2.628(2) Å, Cu-OCO = 1.952(3) Å, and Cu-OH₂ = 2.165(8) Å.

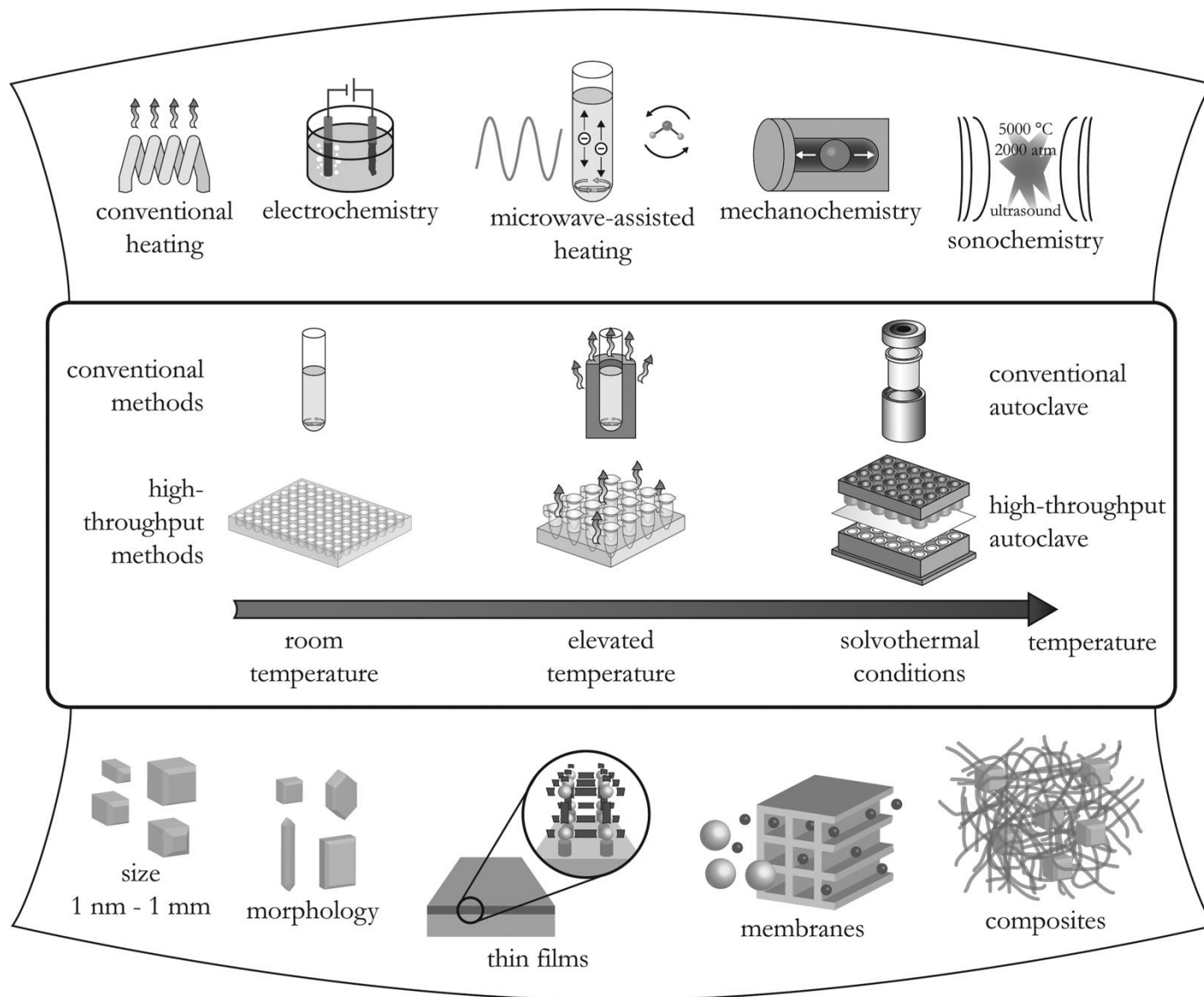
Fig. 2 (right). $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ polymer framework viewed down the [100] direction, showing nanochannels with fourfold symmetry.

Science, 1999, 282,1148-1150.



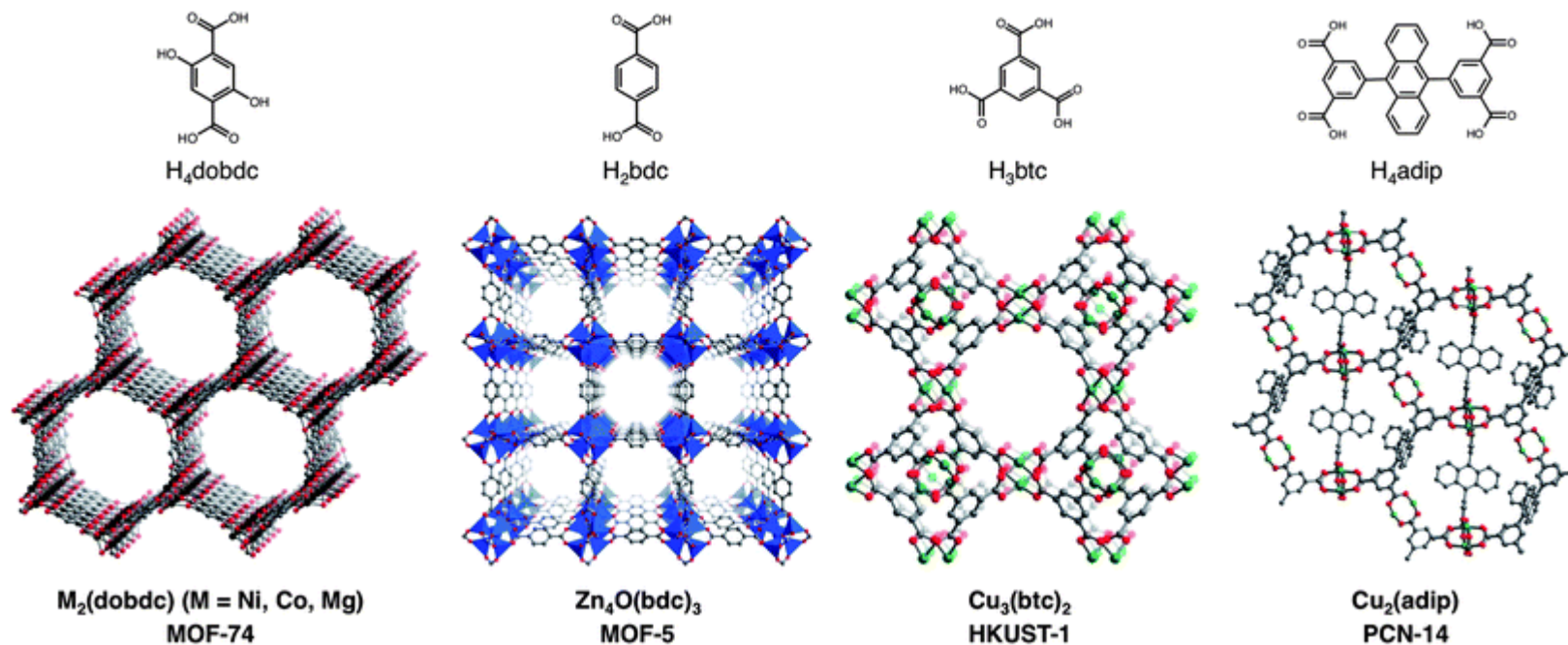
Interconectores orgânicos **ditópicos**, **tritópicos** e **tetratópicos** (*linkers*) representados por 1,4-benzenodicarboxilato (BDC), 1,3,5-benzenotricarboxilato (BTC) e 1,3,5,7-adamantanotetracarboxilato (ATC).





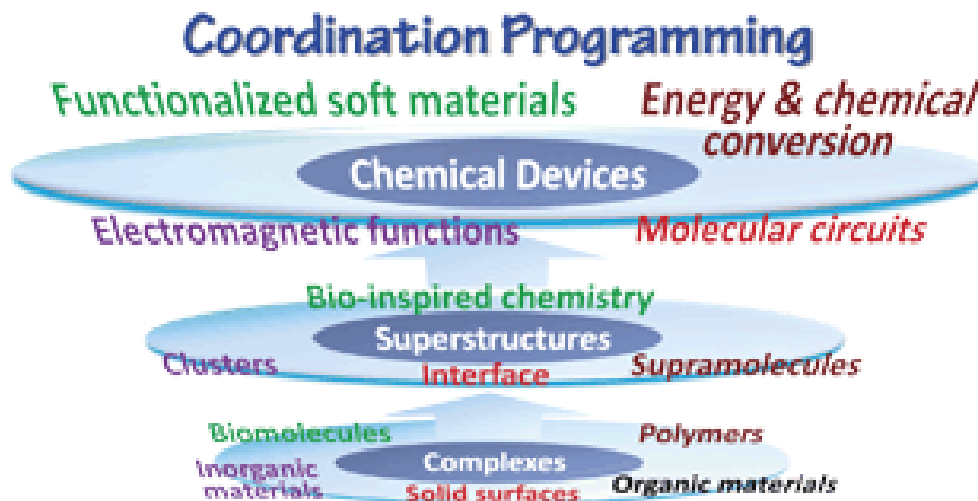
Quadro geral de métodos de síntese de MOFs, temperaturas de reação e produtos finais.
Chem. Rev. 2012, 112, 933–969

Avaliação de metal-organic frameworks para armazenamento de gás natural



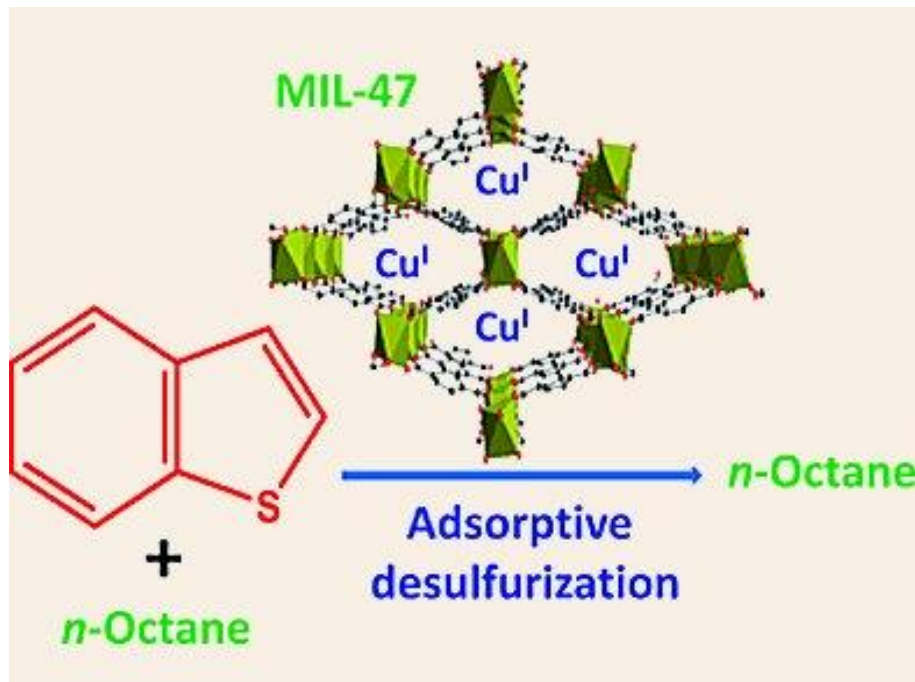
Crystal structures and organic bridging ligands for the six metal-organic frameworks evaluated in this work: $M_2(dobdc)$ ($M = Ni, Co, Mg$; $dobdc^{4-} = 2,5$ -dioxido-1,4-benzenedicarboxylate; M-MOF-74, CPO-27-M), $Zn_4O(bdc)_3$ ($bdc^{2-} = 1,4$ -benzenedicarboxylate; MOF-5, IRMOF-1), $Cu_3(btc)_2$ ($btc^{3-} = 1,3,5$ -benzenetricarboxylate; HKUST-1), and $Cu_2(adip)$ ($adip^{4-} = 5,5'$ -(9,10-anthracenediyl)diisophthalate; PCN-14). Green, gray, and red spheres represent Cu, C, and O atoms, respectively; H atoms have been omitted for clarity. Black spheres represent Ni, Co, or Mg atoms, and blue tetrahedra represent Zn atoms.

Coordination Programming: A New Concept for the Creation of Multifunctional Molecular Systems



Coordination bonding has several advantages for the creation of **functional molecular systems**: the very many possible metal-ligand combinations allow a broad range of chemical and physical characteristics to be engineered; various one-, two-, and three-dimensional geometric structures can be formed into well-ordered structures; and the metal-ligand bonding can be tailored to show specific strength and reversibility. We define **coordination programming** as the use of coordination chemistry to control the chemical bonds and arrangements of metal atoms and ions, and ligands, for the creation of superstructures.

APLICAÇÕES



Dessulfurização

Highest Adsorption of Metal-Organic Framework for Benzothiophene

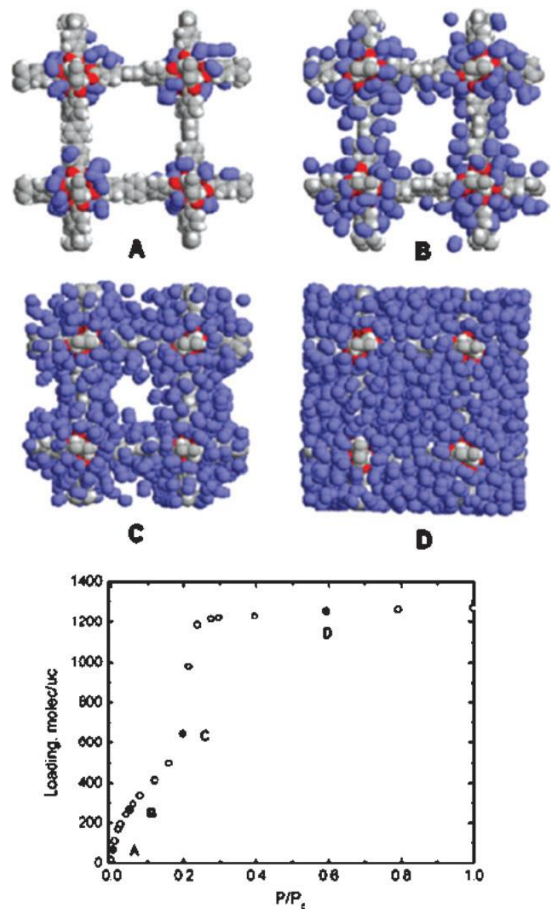
Angewandte Chemie International Edition/Wiley-VCH
Nazmul Abedin Khan and Sung Hwa Jung, Kyungpook National University, Daegu, Korea

There is a considerable demand to reduce the content of sulfur-containing compounds such as thiophene (Th), benzothiophene (BT), and dimethyldibenzothiophene (DMDBT) in fuels like diesel and gasoline to a low level to prevent air pollution and deactivation of catalysts. Adsorption has been regarded as one of the most competitive methods. Little has been understood for the high uptake of S-compounds with modified metal-organic framework materials (MOFs) as adsorbents.

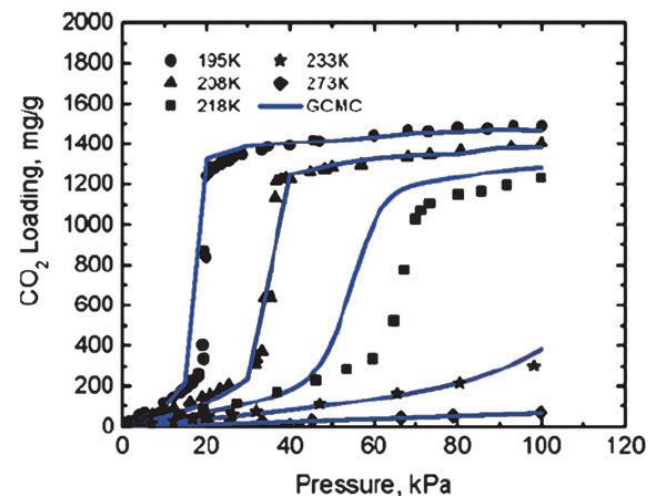
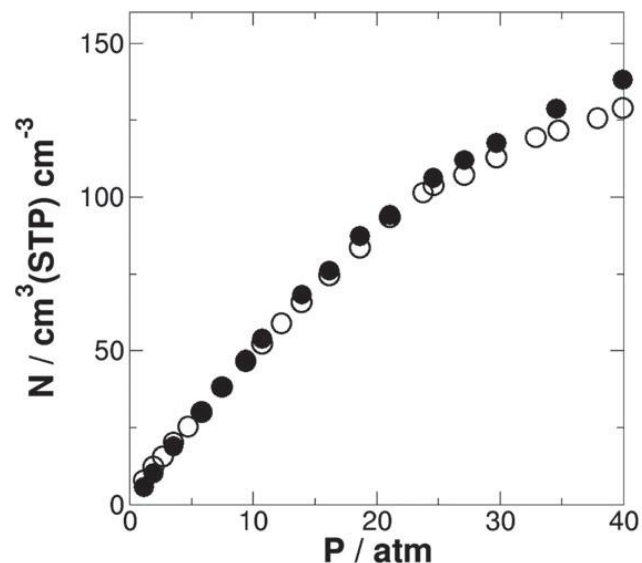
Armazenamento de Hidrogênio em metal-organic frameworks

Leslie J. Murray, Mircea Dincă and Jeffrey R. Long

Chem. Soc. Rev., 2009, **38**, 1294-1314



Top: Snapshots of N_2 adsorption at 77 K in IRMOF-16 at four different loadings. Bottom: Simulated nitrogen adsorption isotherm at 77 K for IRMOF-16.

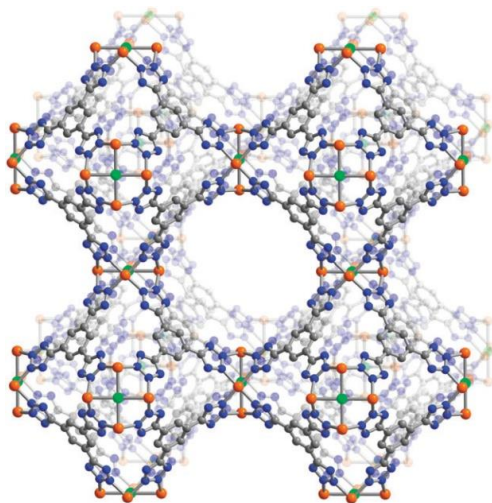
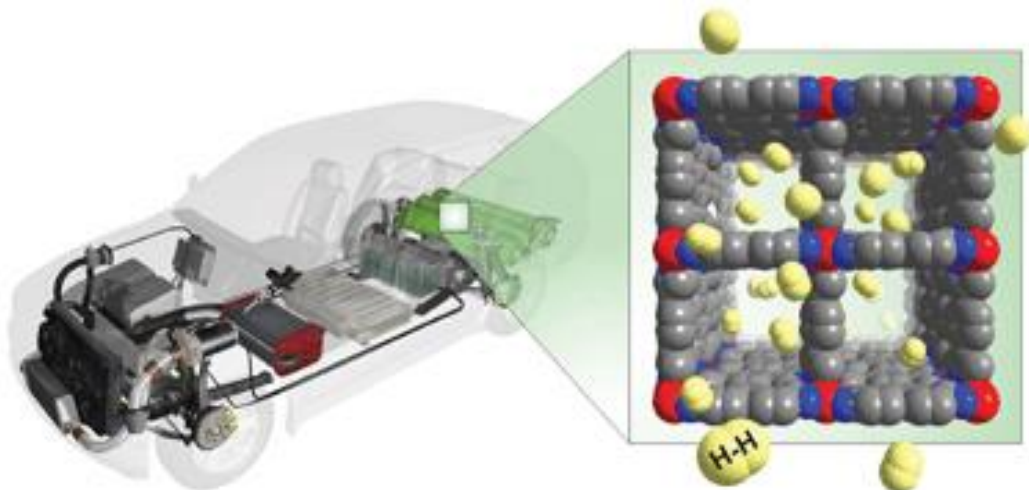


Comparison between experimental and simulated adsorption isotherms in IRMOF-1. (a) CH_4 at 298 K (open symbols: experiment, closed symbols: simulation), (b) CO_2

Hydrogen storage in metal–organic frameworks

Chem. Soc. Rev., 2009, **38**, 1294-1314

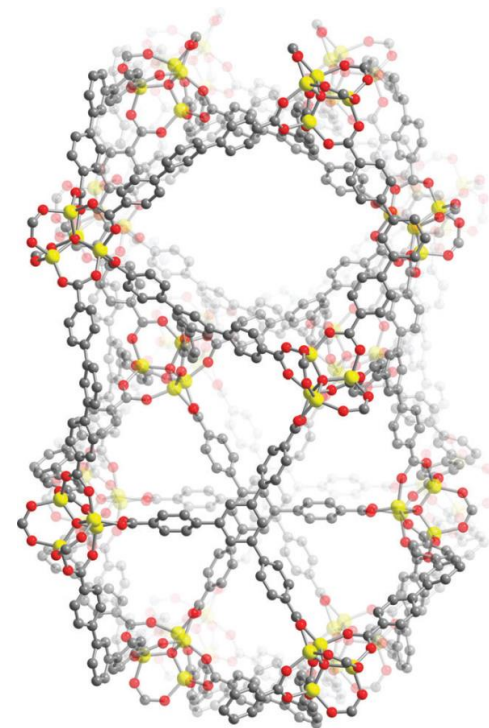
Diferentes estruturas tem sido desenvolvidas para armazenamento de hidrogênio (combustível alternativo)



(H₃BTT = benzene-1,3,5-tris(1*H*-tetrazole)

BTB₃ = 1,3,5-benzenetribenzoate

crystal structure of Mn₃[(Mn₄Cl)₃(BTT)₈]₂ (**Mn–BTT**)

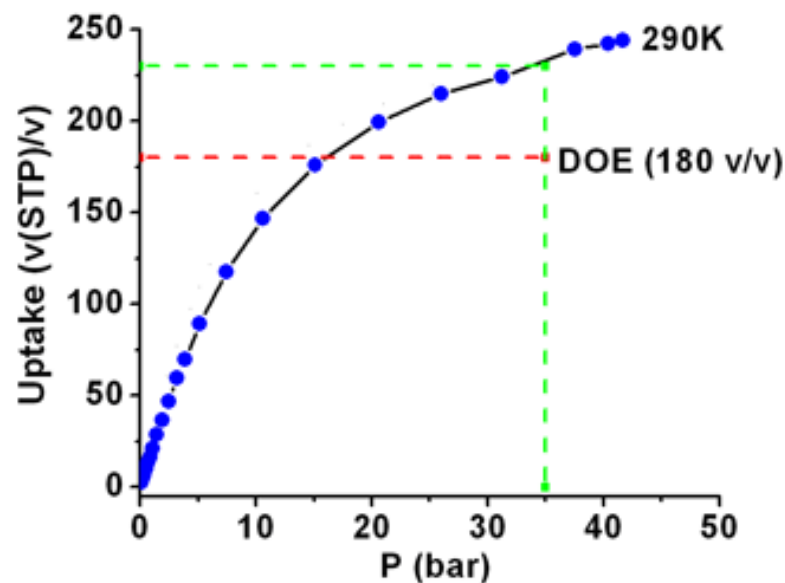
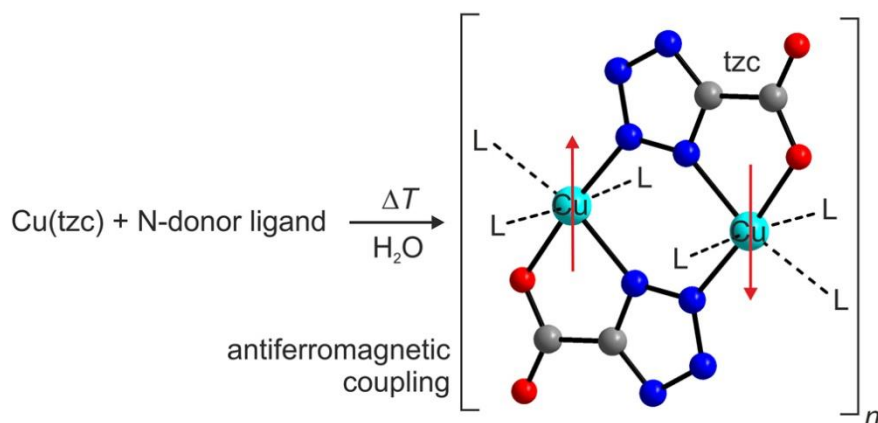


crystal structure of Zn₄O(BTB)₃ (**MOF-177**)

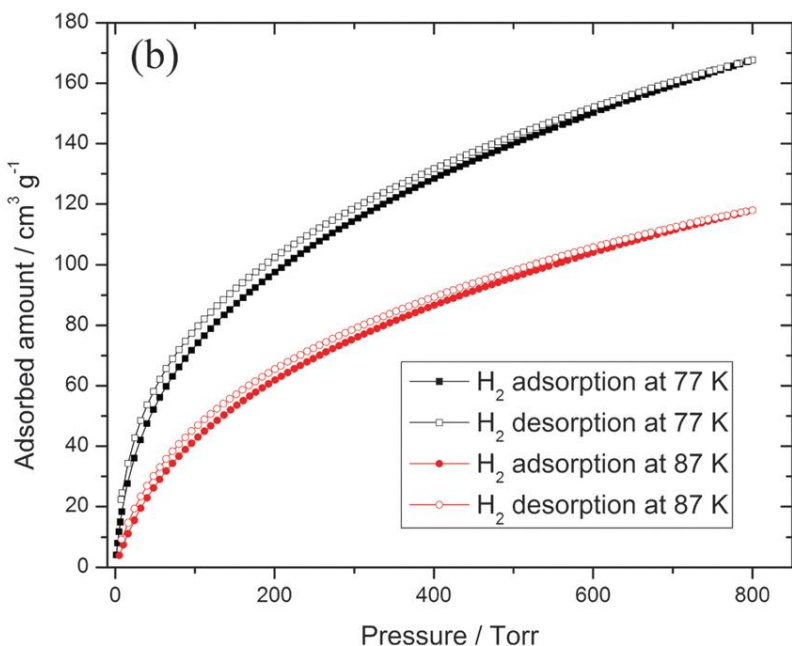
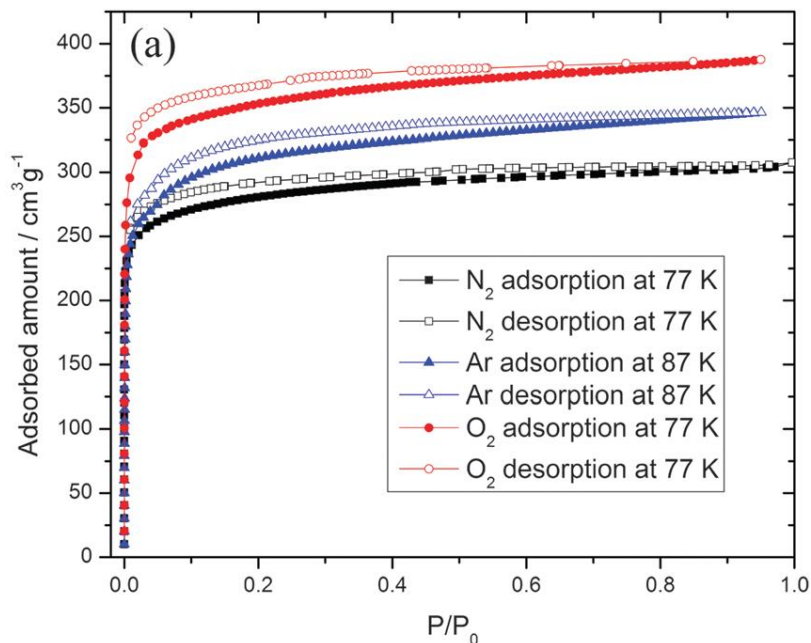
Armazenamento de Gases

Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Methane Uptake: Where and How is Methane Stored?"

Wu, H., *et al.* *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 5205.



"Systematic investigations on [magneto-structural correlations](#) of copper(II) coordination polymers based on organic ligands with mixed carboxylic and nitrogen-based moieties" - *Dalton Transaction*, **2011**. DOI:10.1039/C2DT11965J



A novel MOF with mesoporous cages for kinetic trapping of hydrogen

Q.-R. Fang, D.-Q. Yuan, J. Sculley, W.-G. Lu and H.-C. Zhou
Chem. Commun., **2012**, 48, 254–256

Over the past decade, numerous studies of porous metal–organic frameworks (MOFs) have been reported because of their unique architectures and potential applications in gas separation, molecular storage, and heterogeneous catalysis.

Crystals of **PCN-105** were prepared by the method of solvent diffusion. H_2 HTDBD, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4(H_2O)$ and NaOH were dissolved in DMF/ethanol/ H_2O . Subsequently, 1-amino-2-propanol was slowly diffused to the mixture at 60°C for 4 days to produce colorless block crystals

Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications

Chem. Commun., 2010, 46, 44–53

The seminal work by Yaghi et al. revealed that CO_2 uptakes in porous MOFs scale up with their surface areas, and MOF-177 with a high Langmuir surface area of 5640 m^2/g could surpass the benchmark materials zeolites 13X and activated carbon MAXSORB by a factor of over 1.5 in both gravimetric and volumetric capacities (Fig. 3).

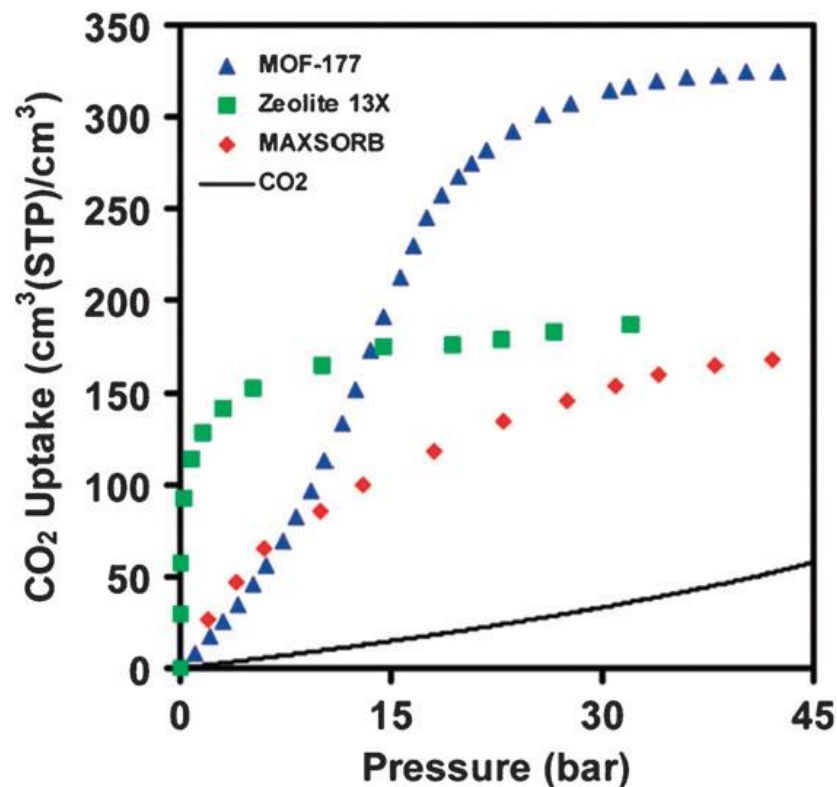
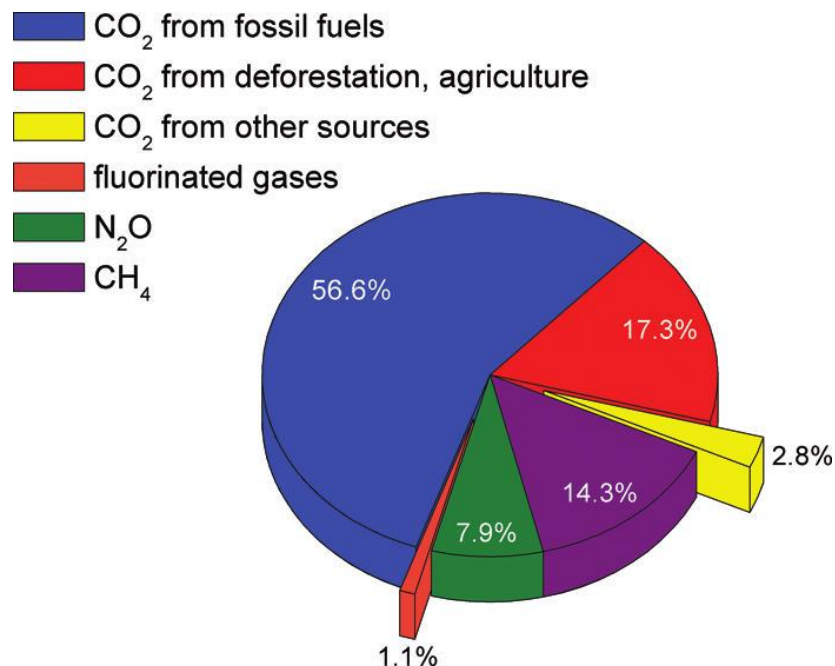


Fig. 3 -Comparison of the volumetric CO_2 capacity of MOF-177 relative to zeolite 13X pellets, MAXSORB carbon powder, and pressurized CO_2 .

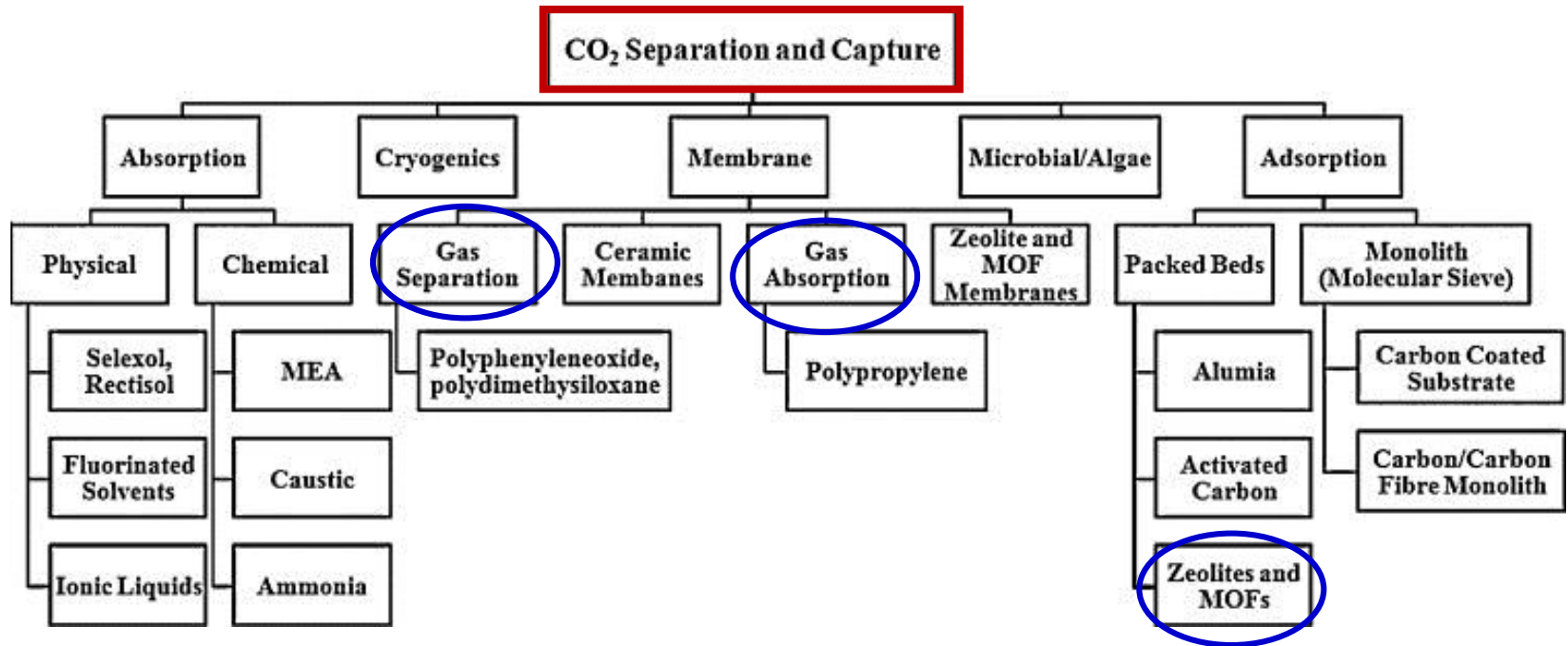
Captura de Dióxido de Carbono em Metal–Organic Frameworks



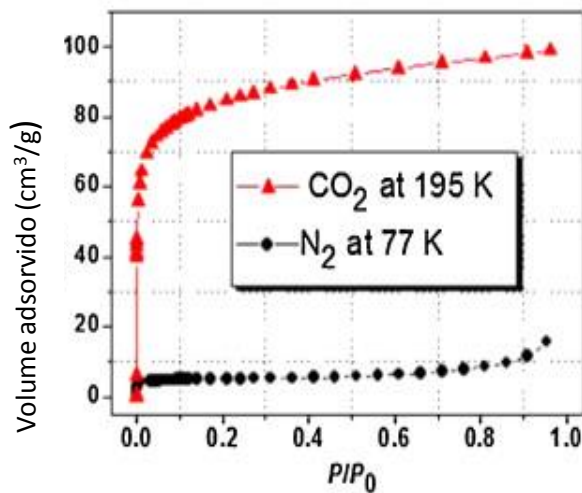
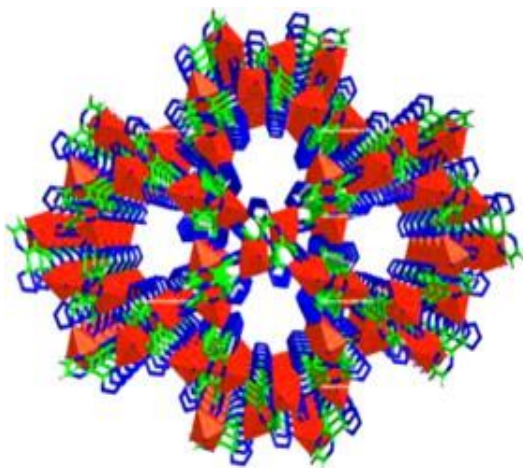
The concentration of CO₂ in the atmosphere at the present time is greater than at any other time in modern history, exceeding 390 ppm in 2011. To put this value into perspective, through analysis of ocean sediments for seawater pH and calcium, magnesium and carbonate mineralogy, and ice core data, it has been concluded that the atmospheric concentration has not approached such a level over the past 400 000 years

Emissão Global de fontes de gases-estufa (greenhouse gas) em 2004 das quais aproximadamente **77%** são representadas por emissões de CO₂

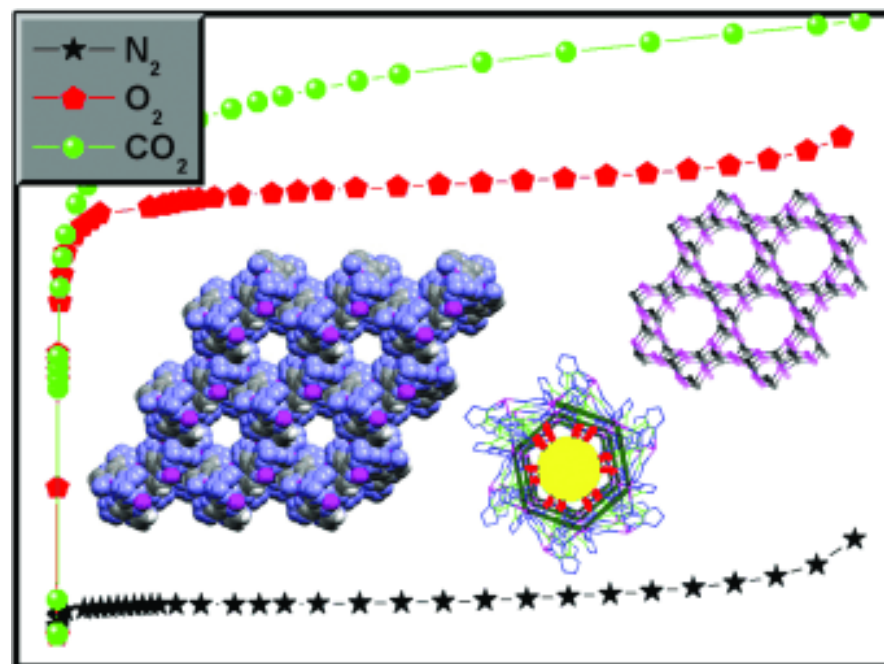
Different technologies and associated materials for CO₂ separation and capture.

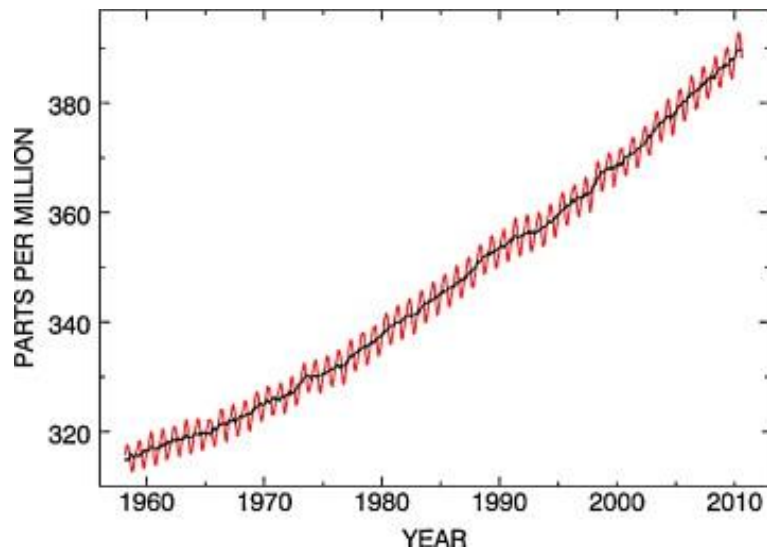


Structure (left) and the **selective adsorption of CO₂ over N₂** (right) of Zn(dtp).

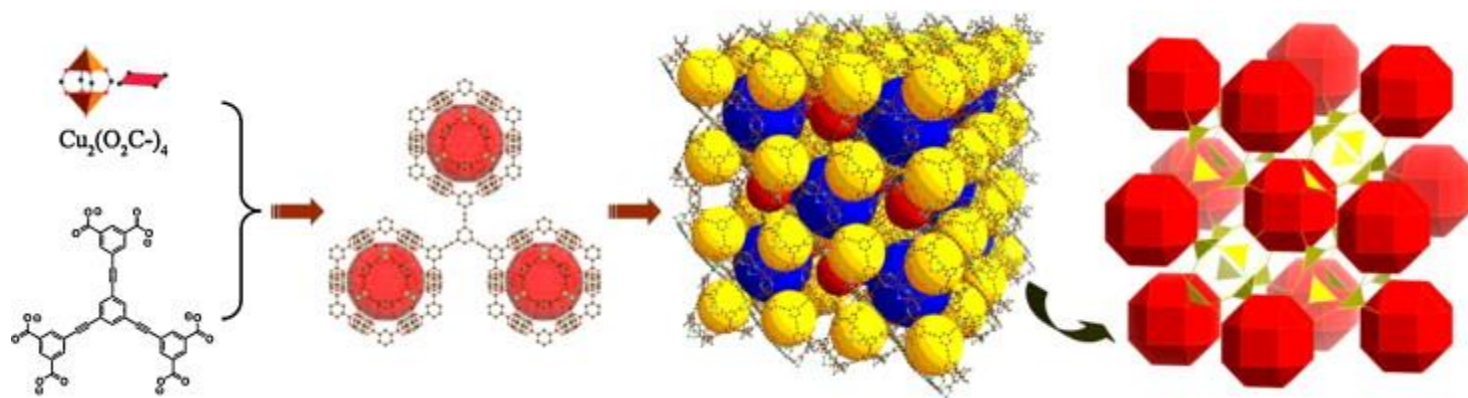


Diferenças nas adsorções de diversos gases





Atmospheric CO₂ concentration during 1958–2010 (at Mauna Loa Observatory), showing the continuing and accelerating increase of CO₂ in atmosphere.



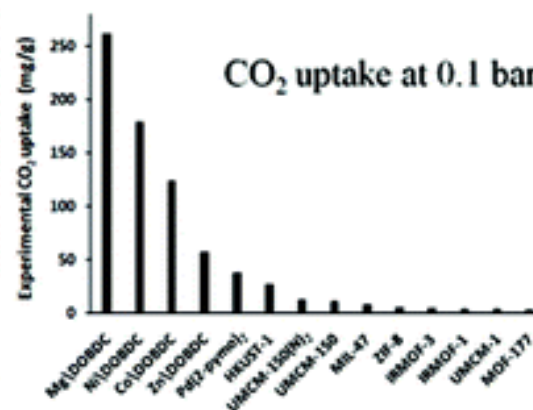
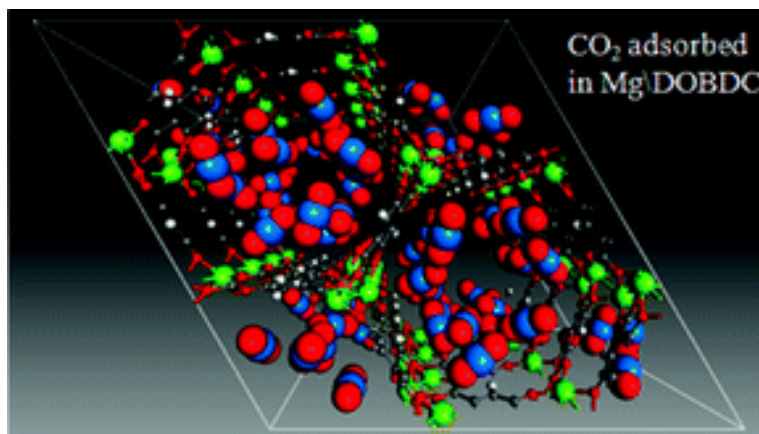
Construction of a designed MOF, from metal-containing node and bridging organic ligand to supramolecular building unit and then to three-dimensional framework with pores. The last image highlights the geometrical assembly of the framework with the ligands and polyhedral cages acting as three- (yellow) and twenty-four- (red) connected nodes, respectively.

Capturando CO₂

CO₂ pode ser capturado do ar e outras fontes de gás diluído através de **compostos com arcabouço funcionalizado e poroso** (*functionalizing porous framework compounds*), como **Mg-DOBDC**.

Pesquisadores estão desenvolvendo **novos materiais**, como por ex.:

- a) **Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos** (*organic-inorganic hybrid materials*),
- b) Compostos com **arcabouço metal-orgânico** (*metal-organic framework compounds, MOF*)



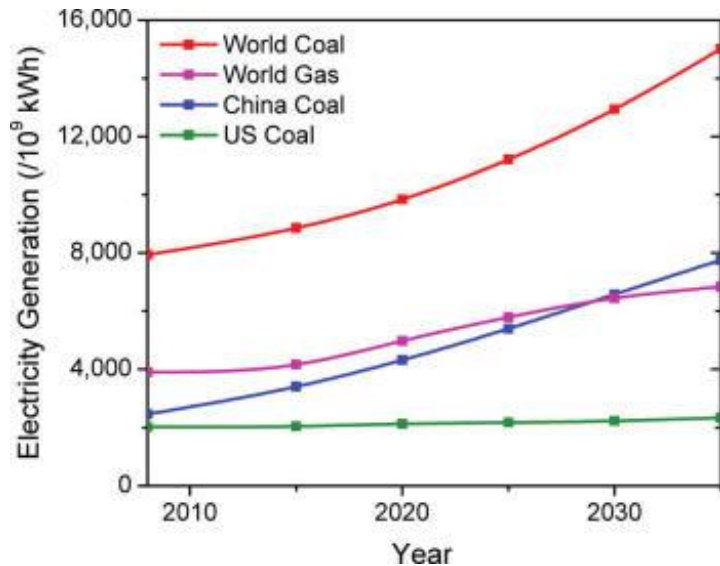
J. Am. Chem. Soc., DOI 10.1021/ja8074105

Energy Environ. Sci., DOI 10.1039/coee00213e

J. Am. Chem. Soc., DOI 10.1021/ja077795v

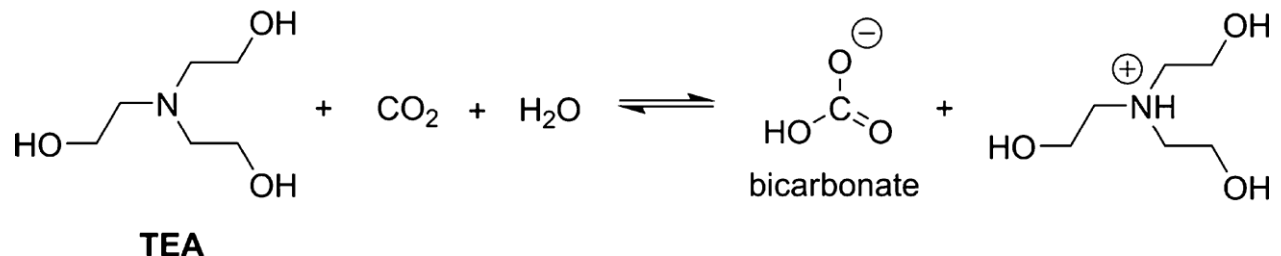
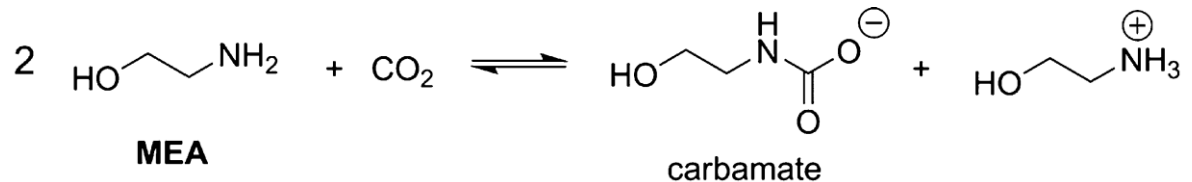
Chem. Eng. News (May 2) 2011, 30-32

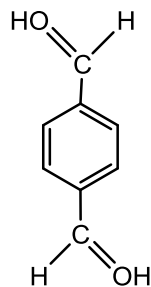
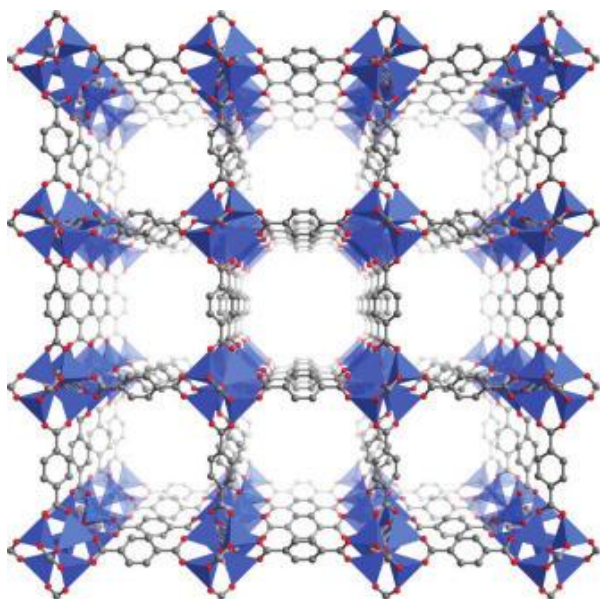
Necessidade de capturar o dióxido de carbono.



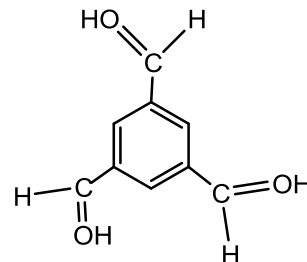
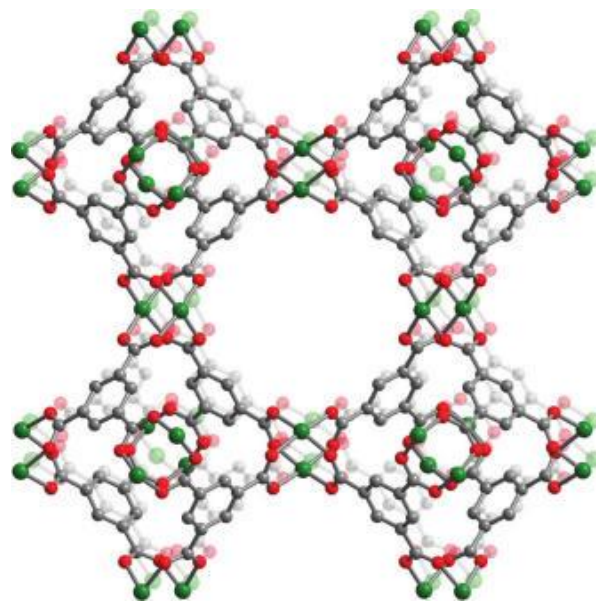
A reação de 2 equivalentes de MEA com CO_2 resulta na formação de uma espécie aniônica **carbamato** e o correspondente cátion amônio (MEA^+). A capacidade total de conversão de uma solução 30 % em massa de MEA está entre **2,1 e 5,5 % em massa**, dependendo da configuração específica do processo.

Projeção dos níveis de geração de eletricidade através de carvão e gás, de 2007 a 2035.





crystal structure of $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ (**MOF-5**)

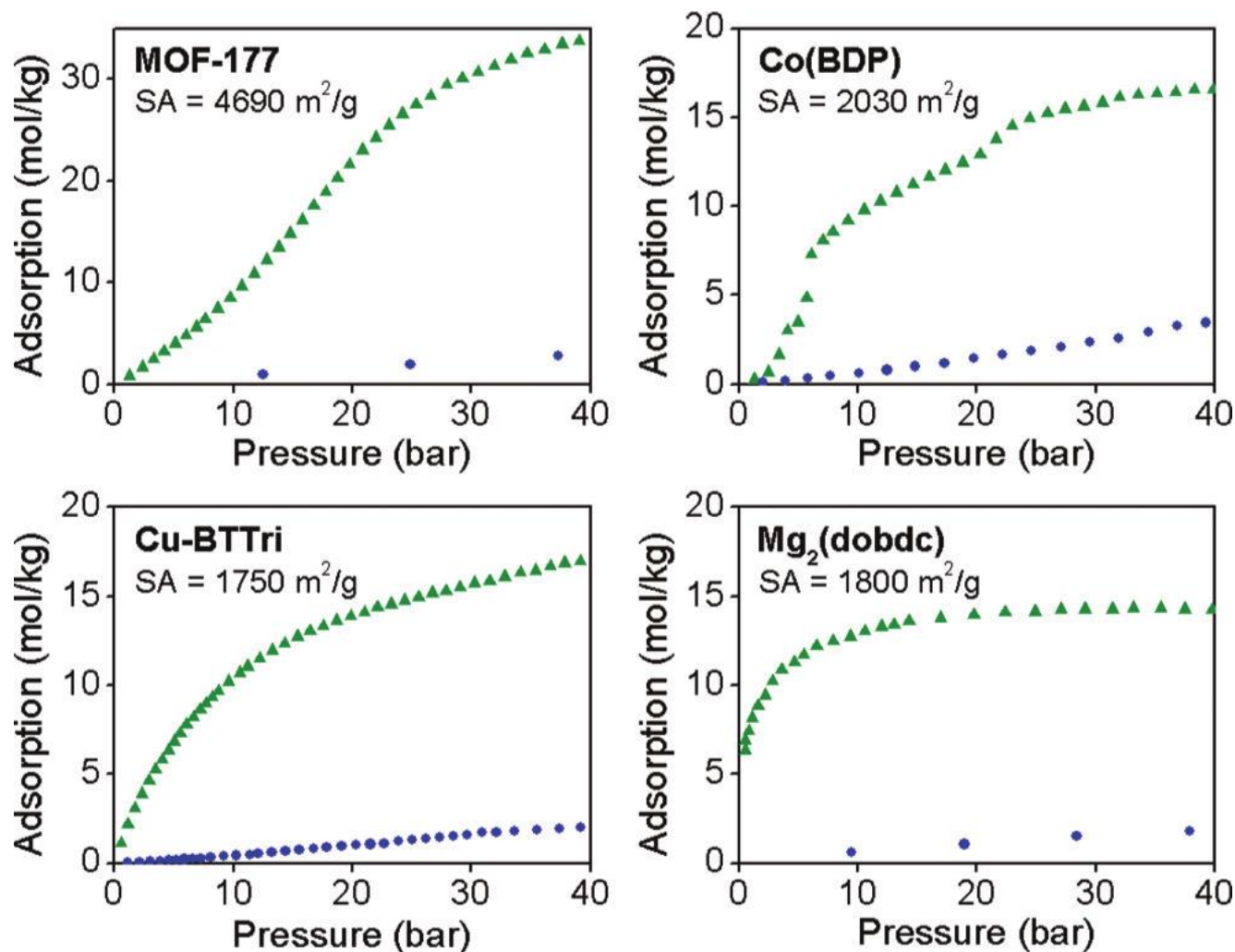


crystal structure of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (**HKUST-1**)

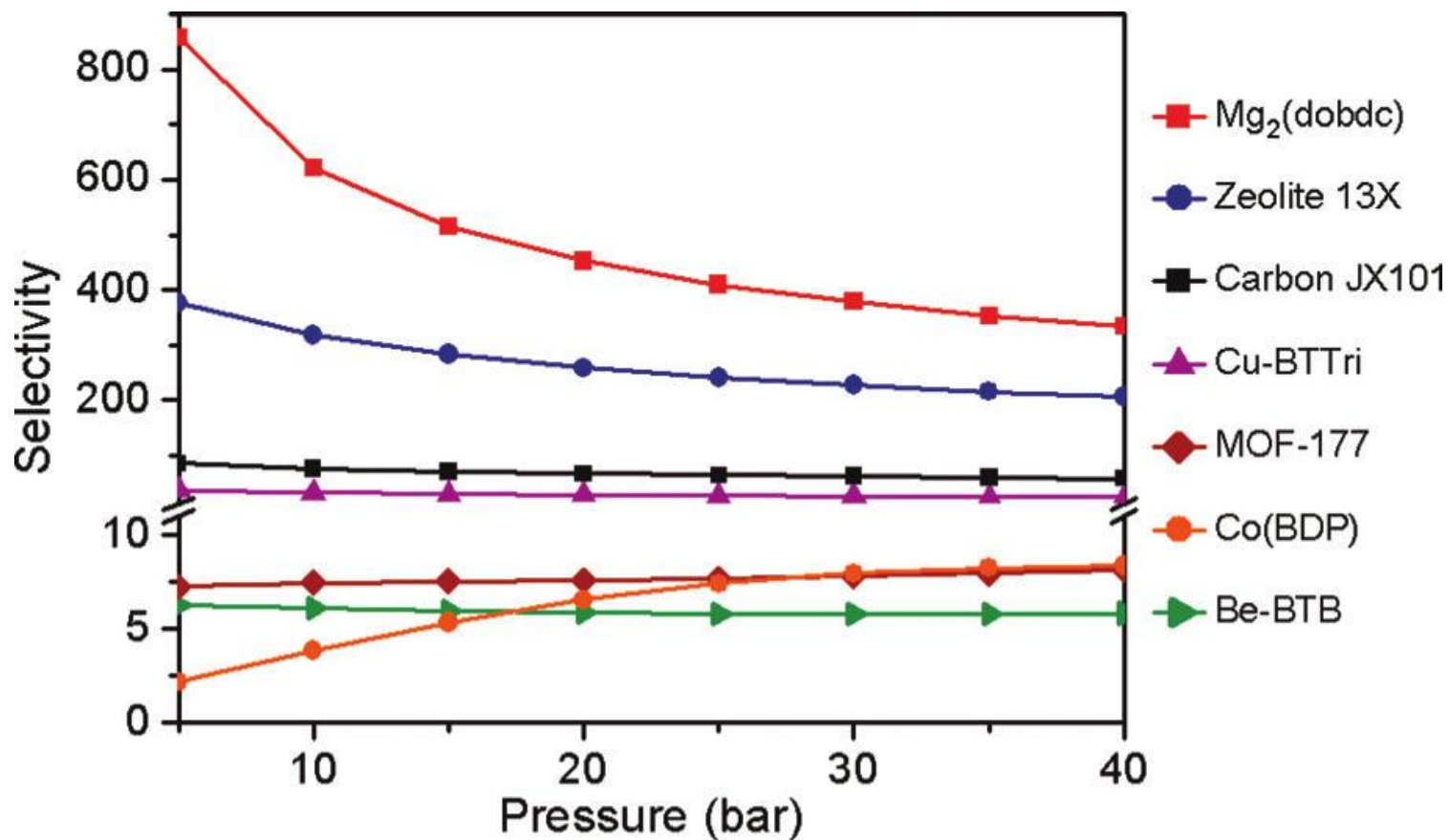
Science 1999, 283, 1148.

As **altas áreas superficiais internas** desses **arcabouços metal-orgânicos** proporcionam **altas capacidades de adsorção de CO_2** , devido ao eficiente empacotamento ou preenchimento das moléculas convidadas na superfície dos poros dos MOFs. Por exemplo, à pressão de 35 bar, a **capacidade volumétrica de adsorção de CO_2** para **MOF-177** é de uma **densidade de armazenamento de $320 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$** , que é aproximadamente **9 vezes maior** que a quantidade armazenada à mesma pressão, em um recipiente sem a presença dos MOFs e é maior que a de materiais mais convencionais, como **zeólita 13X and MAXSORB**.

SA = área
superficial
do material

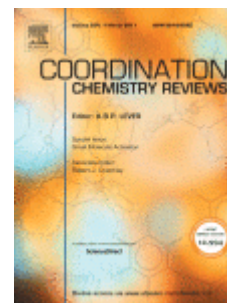
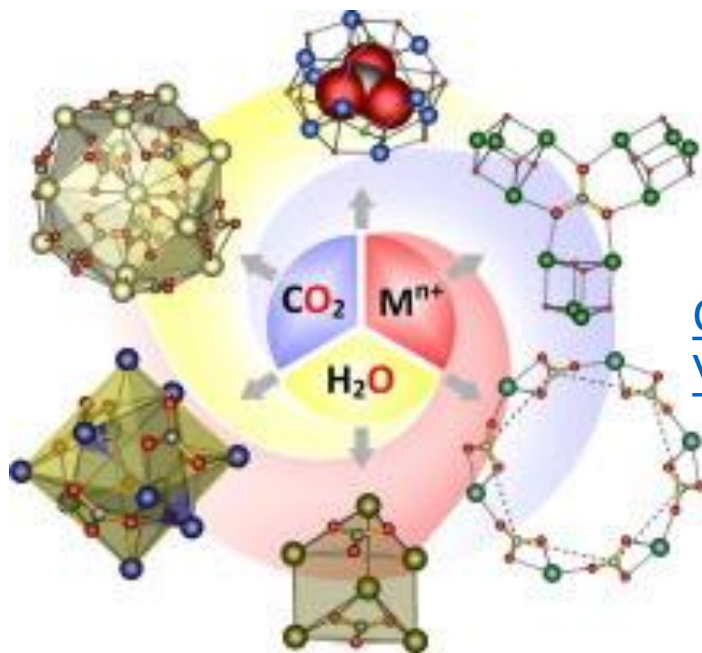


Isotermas de adsorção de CO_2 (▲) e H_2 (●) para os arcabouços metalorgânicos MOF-177, Co(BDP), Cu-BTTri, e $\text{Mg}_2(\text{dobdc})$ a $T = 313 \text{ K}$.



Seletividades CO₂/H₂ para uma mistura 80:20 H₂/CO₂ a 313 K, calculadas usando métodos IAST.

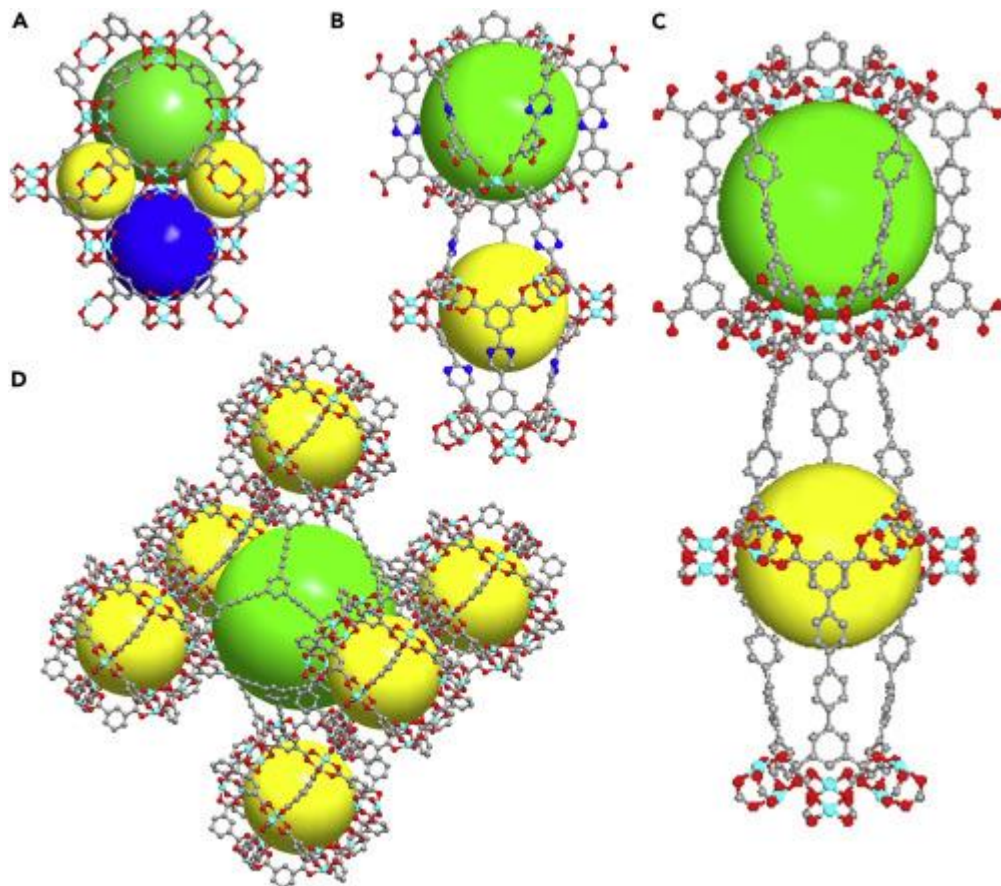
Chemical fixation and conversion of CO₂ into cyclic and cage-type metal carbonates



Coordination Chemistry Reviews
Volume 334, Pages 1-232, 1 March 2017

Small Molecule Activation
Edited by Robert J. Crutchley

Porous Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Methane Storage



Chem., 1 (2016) 557–580

X-ray crystal structure of HKUST-1 (A), UTSA-76 (B), NOTT-102 (C), and NU-111 (D). The gray, red, cyan, and blue spheres represent carbon, oxygen, copper, and nitrogen atoms, respectively. The bigger yellow, green, and blue spheres denote the pores within the frameworks. The hydrogen atoms are omitted for clarity.

Referências:

1. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado, *Quím. Nova* 2009, 32, 809-817.
2. Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal -Organic Framework Materials, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1166-1175.
3. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications , *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6774-6803.
4. Evaluating metal– organic frameworks for natural gas storage, *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 32-51.