

Konposatu metal-organikoen sintesia laborategitik industriako aplikazioetara

(From lab scale to industrial implementation of MOFs)

*Estitxu Echenique-Errandonea**

Kimika Aplikatua, Donostiako Kimikako Fakultatea (UPV/EHU)

LABURPENA: Konposatu metal-organikoen propietate interesgarriak direla eta, azken hiru hamarkadetan material horien ikerketak iraultza handia izan du. Ikerketa-taldeek zein industriak jarri ditu MOFen aplikazio posibleak ikerketaren jomugan. Horregatik, laborategitik industria-mailako ekoizpenera igarotzeko modua ikertzea oso garrantzitsua da ehungintzan eta garraiobideen eta elikagaien industrian. Testuinguru horretan, artikulu honek laborategi-mailako sintesitik industriako ekoizpen handiko sintesira igarotzeko kontuan hartu beharreko faktoreak argitu eta eskala handian produktutako MOFen lehen aplikazioak aurkeztu nahi ditu.

HITZ GAKOAK: MOF, eskala handiko produkzioa, aplikazioak industrian.

ABSTRACT: *Promoted by their promising properties metal-organic frameworks have undergone a huge evolution during the last three decades. Not only the academia but also the industry has payed attention to their possible applications. Motivated for this reason, the scaling up of MOFs from lab to industry has become a priority to the industrial world. In this context, this article wants to give an outlook of the factors that have to be taken into account for the implementation of MOFs in industry as well as some of the first applications of MOFs produced at large scale.*

KEYWORDS: *MOF, large scale production, applications in industry.*

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Estitxu Echenique-Errandonea. Kimika Aplikatua Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Manuel Lardizabal Ibilbidea, 3 (20018-Donostia, Euskal Herria). – estitxu.echenique@ehu.eus – <https://orcid.org/0000-0002-6933-0855>.

Nola aipatu / How to cite: Echenique-Errandonea, Estitxu (2021). «Konposatu metal-organikoen sintesia laborategitik industriako aplikazioetara»; *Ekaia*, 39, 2021, 153-168. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.21710>).

Jasoa: 2020, maiatzak 6; Onartua: 2020, abuztuak 31.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2021 UPV/EHU



Obra hau *Creative Commons Atribución 4.0 Internacional*-en lizentziapean dago

1. SARRERA

Sare metal-organikoak, *metal-organic framework* (MOF) ingelesez, metalez eta estekatzaileez osaturiko konposatuak dira. Metalari nodoa deritza eta estekatzaileak molekula organikoak dira. Gehienetan, estekatzaileek atomo lotzaile bat baino gehiago erabiltzen dute metalarekin lotzeko. Era honetara, koordinazio-loturen bidez, dimentsio bakarreko kateak, bi dimentsioko xaflak eta hiru dimentsioko sareak sor daitezke.

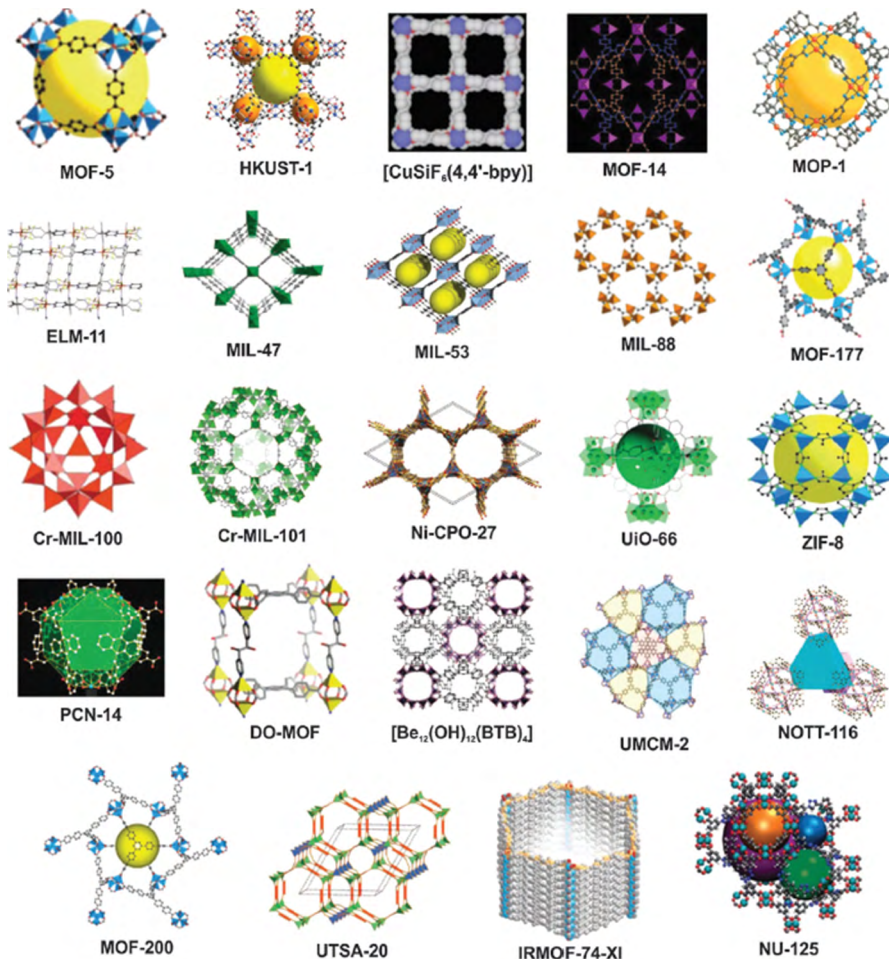
Konposatu metal-organikoen sailkapena egituraren dimentsioaren arabera egin daiteke. Oro har, aplikazioen ikuspuntutik interesgarrienak hiru dimentsioko konposatu metal-organikoak dira, batez ere porotsuak.

Hainbat faktorek eragin diezaiokete egituraren bukaerako geometriari, hala nola erabilitako nodoaren eta estekatzailearen geometriak edo sintesi-prozedurak (erreakzio-tenperaturak, estekimetriak edo metal-estekatzaile proportzioak).

Material horien ezaugarri nagusiei dagokienez, poroen tamaina moldagarria eta gainazal espezifiko handia dute; hau da, azalera-bolumen erlazio altua dute. Izan ere, estekatzailearen tamainarekin jokatzuz, zenbait poromorfoloia lor daitezke. Hori dela eta, oso material interesgarriak dira ikerkuntza- zein industria-mailan [1]. Erran beharra dago, ordea, egitura porotsuak sarritan ez direla egonkorrak izaten eta presio zein tenperaturaren eraginez erraz degrada daitezkeela.

Konposatu metal-organiko porotsuen historiari dagokionez, 1990eko hamarkadan hasi zen haiekiko interesa pizten. Bernard F. Hoskins eta Richard Robsonen lanek MOFen oinarriak finkatu zituzten [2-3]. Hala ere, MOF terminoak garrantzia hartu izana Omar Yaghiren taldeari zor zaio, 1995ean MOF-5 egitura argitaratu baitzuten: egun ezagutzen den lehen MOFa [4]. Nabarmentzekoa da ildo berean hainbat ikertzaile garrantzitsuk egin zuten lana, hala nola Susumu Kitagawa [5], Gérard Férey [6] edo Jeffrey R. Long [7]. Material nahiko berriak izanik, urte gutxitan garen handia izan dute; horren adibide dira 1. irudian ikusi daitezkeen egitura anitzak [8-9].

Adierazi bezala, MOFen artean, hiru dimentsioko konposatu metal-organiko porotsuek eskaintzen dituzte aplikazio oparoenak industrian. Izan ere, poroak izanik, barrunbeetan molekulak biltegira daitezke, eta horrek hainbat aplikazio ahalbidetzen ditu. Jarraian, konposatu metal-organiko porotsuak eskala handian ekoizteko industrian kontuan hartu beharreko faktoreak azalduko dira.

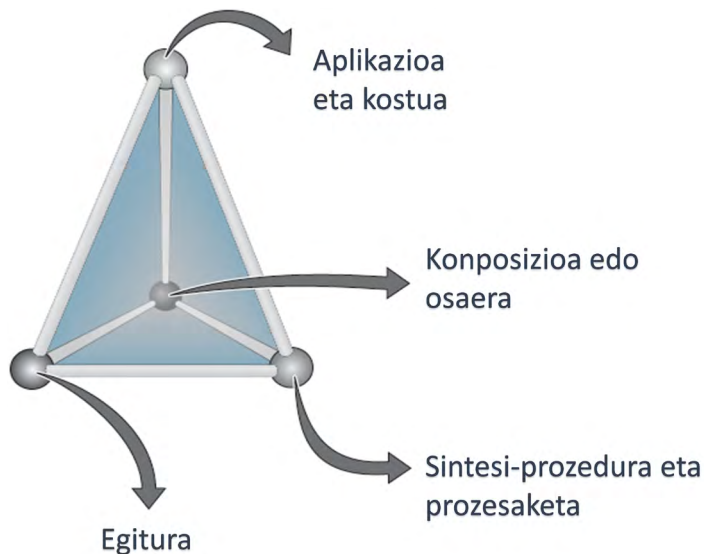


1. irudia. Zenbait ikerketa-talde argitaratutako sare metal-organiko porotsuen adibideak. Egitura horiek poro edo kanal handiak dituzte, zeinetan molekula bil-getira daitezkeen [8].

2. ERRAZA AL DA LABORATEGIKO MILIGRAMOETATIK INDUSTRIAKO TONETARA PASATZEA? ZER FAKTORE HARTU BEHAR DIRA KONTUAN?

Hasteko, adierazi behar da industrian edozein material eskala handian ekoizteko garrantzizkoa dela materialen zientziak eta ingeniariak ezar-tzen duten materialen tetraedroa kontuan hartzea. Tetraedro horrek erlazio-

natzen ditu eskala handian ekoitziko den materialaren egitura, konposizioa, sintesi-prozedura eta prozesaketa bukaerako erabilera edo emango zaion aplikazioa eta ekoizteko izandako kostuarekin [10].



2. irudia. Industrian materialen aukeraketa egiteko kontuan hartu beharreko materialen tetraedroa [10].

Materialen tetraedroa MOFen eskala handiko sintesirako aplikatuz gero, lehenik eta behin, erreaktibo egokiak aukeratzea ezinbestekoa da. Nodoari dagokionez, lehengai modura metal oxidoak eta sulfatoak dira erabilienak. Estekatzaileei dagokionez, ohikoenak azido karboxilikoak dira: azido tereftalikoak, isoftalikoak eta formikoak. Baztertu egiten dira konplexutasun handiagoko egiturak, maiz eskuragarritasun urriagoa izaten dutelako eta ondorioz ekoizpen-kostu altuagoa.

Disolbatzailearen aukeraketari dagokionez, ura da disolbatzaile egokiena, erabilgarritasun handia duelako eta «berdeena» delako; hau da, ingurumenarekiko jasagarriena da. Hala ere, sarritan, MOFen sintesirako nahitaezkoa da ura ez den bestelako disolbatzaileen erabilera; kasu horietan, disolbatzaile organikoetara jo ohi da. Industrian azken horien erabilera murriztea eta minimizatzea bilatzen da, kutsagarriak eta garestiak izan ohi direlako. Murrizketa horrek kolokan jartzen ditu produktu porotsuaren bukaerako propietateak. Aukera bezala, azken urteetan, disolbatzailearik gabeko sintesia ikertzen ari da; disolbatzailearen kostua aurrezteaz gain, ingurumenarekiko errespetagarriena den sintesi-modua bilatzen baita [11].

Gainera, nahitaezkoa da materiala sintetizatu ondorengo prozedurak kontuan hartzea, hein handi batean erreakzioaren errentagarritasuna zedarritzen baitute. Iragazketa-, garbiketa-, lehorketa- eta aktibazio-prozesuak sarritan luzeak izaten dira eta bukaerako produktuaren kostuan eragiten dute [12].

Erreakzio-osagai eta baldintza egokienak aukeratuta, instalazio-pilotuan lan egiteko eskuragarri dauden teknikak zehaztu behar dira. Helburua MOFak edo konposatu metal-organiko porotsuak eta egonkorak ekoiztea bada, premiazkoa da sintesi-metodo errazak, azkarrak, merkeak eta komertzialki bideragarriak aukeratzea [13].

Egun, industrian erabiltzen diren tekniken artean sailkapen anitz aurkitu daitezken arren, esan daiteke lau talde nagusitan sailka daitezkeela sintesi-moduak: elektrokimika, fluidoan kimika, disolbatzaile gabeko sintesia (*solvent-free*) eta beste metodo sintetikoak.

3. irudia erreparatuz gero MOFak ekoizteko erabilitako metodo sintetikoak aukeraketa garaiaren arabera izan dela erran daiteke azken urteotan argitaratu diren patenteek erakusten duten bezala. Hala ere, edozein teknika aukeratuta ere, erabilera anitzeko sintesi-modua aukeratzea da garrantzitsuen; ekipamendu berarekin hainbat MOF ekoizteko aukera ematen duena, alegia.

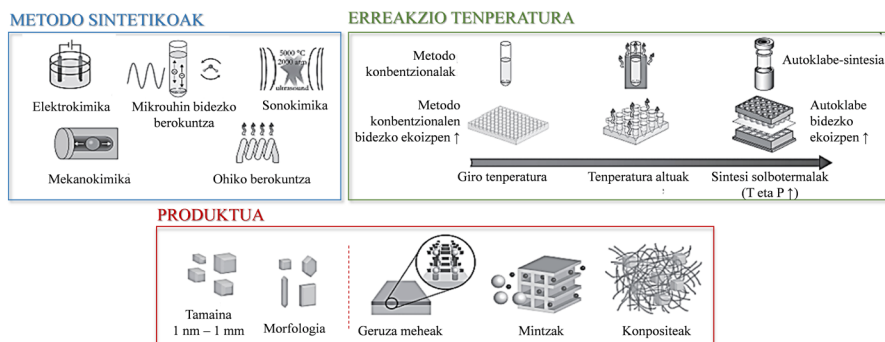


3. irudia. Azken hiru hamarkadetan MOFen sintesirako garatu diren tekniken kronograma [9]. (Egileak moldatutako irudia).

Hurrengo taulan, instalazio-pilotuan lan egiteko zenbait teknikaren abantaila eta desabantaila nagusiak bilduak dira. Industriaren ikuspuntutik monokristalak ekoizteak garrantzi handirik eduki ez arren, MOFen karakterizazioarako ezinbestekoa da.

1. taula. Metodo sintetiko bakoitzaren abantaila eta desabantaila nagusiak eskala handian lan egiteko orduan [8].

Metodo sintetikoa	Abantaila ↑/desabantaila ↓
<i>Elektrokimika</i>	↑ Sintesi azkarra eta garbia ↓ HKUST-1 MOFa ekoizten da soilik prozedura honekin
<i>Fluidoaren kimika</i>	<i>Mikrouhin bidezko beroketa</i> ↑ Teknika erraza etekin altuak lortzen dira eta efizientea da energetikoki ↓ Morfologia kontrolatzeko aukera ematen du ↓ Zaila da teknika honen bidez momokristal handiak isolatzea ↓ Industrian inplementatzeko zaila
	<i>Ultrasoinua</i> ↑ Fase puruak lortzeko erraztasuna ↑ Partikula tamaina homogenea eta morfologia jakinekoa denbora gutxian ↑ Metodo egokiena nano-tamainako MOFak sintetizatzeko ↓ Ultrasoinu-uhinek kristalak haustea
<i>Disolbatzaile gabeko sintesia (solvent-free)</i>	↑ Temperatura eta presioa ez dira beharrezkoak ↑ Mekanokimikaren laguntzaz etekinak hobetu daitezke ↓ Zaila monokristalak isolatzeko ↓ Fase nahasketak lor daitezke
<i>Beste metodo sintetikoak</i>	<i>Difusio geldoa</i> ↑ Giro-tenperaturan lan egin daiteke: tenperatura eta presio altuak ez dira beharrezkoak ↓ Lortutako etekina oso baxua da ↓ Prozesu motela da: egunak, asteak edo hilabeteak behar izaten dira produktua lortzeko
	<i>Erreakzio hidro (solbo)termala</i> ↑ Temperatura-tarte handian lan egiteko aukera ematen du teknikak (40-250 °C) ↑ Monokristalak hazteko tenperatura-igoera eta -jaitsiera programatuak erabiltzeko aukera ↑ Teknika erraza industrian inplementatzeko ↓ Presio altuetan lan egiteko metalezko ontziak eta labeak behar dira eta horrek kostu altua dakar ↓ Energia-kontsumo altua ↓ Erreakzio motela: egunak behar izaten ditu
	<i>Pote bakarrean egindako erreakzioa</i> ↑ Sintesi-modu errazena giro-tenperaturan MOFak sintetizatzeko ↑ Energia-kontsumo txikia ↓ Partikula-tamaina desberdineko produktua eta errepikakortasun txikia



4. irudia. MOFak sintetizatzeko erabili ohi diren metodo sintetikoek erreakzio-baldintza ezberdinetan duten eragina bukaerako produktuaren morfologian eta tamainan. Ezaugarri horiek baldintzatuko dute MOFari emango zaion aplikazioa; hots, geruza meheak sortuko diren edo mintz edo konpositeetan txeratu den MOFa, besteak beste [13]. (Egileak moldatutako irudia).

4. irudian ikustenenez, sare metal-organiko porotsuak ekoizteko aukeratzen den metodo sintetikoak eragin zuzena du bukaerako produktuan. Hau da, sintesi-modu bakoitzak hainbat partikula-tamaina, distribuzio eta morfologiako produktuak sortzea dakar, eta, horrenbestez, produktuaren bukaerako propietateetan eragina izango du aukeratutako sintesi-bideak. Adibidez, partikula-tamainen nahasteak dituzten materialetan molekula ostalariak poroetan barrena barreiatzea proaren tamainak baldintzatuko du. Izan ere, erreakzio katalitikoak eta molekulen adsortzio eta banaketa, poroen dimentsioak zedarrizten ditu [13].

Bestalde, industrian MOFak ekoizteko aukeratutako moduari dagokionez, garrantzitsua da lote bidezko ekoizpenean lan egin ordez ekoizpen jarraituan lan egitea. Era honetara, ekoizpen handiagoa lortzen da denbora-unitateko. Izan ere, geldialdirik gabeko produkzioa izanik, ekoizpen konstante mantentzeko aukera dago, eta jarduerarik gabeko denbora murrizten da. Ondorioz, lan-kostuak eta erreaktore-bolumena murrizteko aukera dago [9].

Azkenik, oso garrantzitsua da espazio-denbora-etekina kontzeptuari erreparatzea. Aldagai horrek zehazten du zenbat kilo MOF ekoizten diren egunean, haren ekoizpenerako erabili den metro kubiko erreakzio-nahaste bakoitzeko. Erreakzioaren errentagarritasun ekonomikoa baldintzatzen du, eta zenbat eta handiagoa izan, orduan eta errentagarriagoa izanen da bukaerako produktua. Horretarako, alde batetik, sintesi-materialen eta disolbatzaileen kostua eta, bestetik, erreakzioa gertatzeko erreakzio-ontziaren kostua erlazionatzen ditu. Orokorrean, sare metal-organiko porotsuen ekoizpen-kostua altua izaten da, sarritan presiopean lan egiteko ontziak eta temperatura altuetan berotzeko sistema kontrolatuak behar direlako. Horre-

gatik, MOFak industrian ekoitzi nahi izanez gero, komenigarria da muturreko sintesi-baldintzak ekiditea. Tenperatura eta presio altuek ekoizpen-etekina jaitsi, kostua igo eta segurtasun neurri zorrotzagoak behar izatea dakarte [9, 11 eta 13].

Laburbilduz, sare metal-organiko porotsuen eskala handiko sintesian eragina duten faktoreak honako hauek dira:

- Lehengaien eskuragarritasuna eta kostua.
- Sintesi-baldintzak eta disolbatzaileak.
- Sintesi ondorengo prozedurak.
- Metodo sintetikoaren aukeraketa.
- Ekoizpen jarraitua.
- Espazio-denbora-etekina parametroa.

3. INDUSTRIAN EKOIZTEN DIREN MOFAK: NORK EKOIZTEN DITU?

BASF enpresa alemaniarra izan zen aitzindaria MOFen eskala handiko ekoizpenaren garapenean. HKUST-1 material porotsua ekoitzi zuen industrian lehen aldiz sintesi elektrokimikoaren bidez. BASFek Sigma-Aldrich enpresaren bitartez merkaturatzen ditu bere produktuak.



5. irudia. MOFen eskala handiko ekoizpena BASF enpresan Alemanian [8].

MOF Technologies, Strem Chemicals, MOFapps eta Promethean Particles enpresak ere aritu dira lanean eskala handiko ekoizpen-teknikak ho-

betzen. Horrela, ezagutza akademikoa eta industria konektatu nahi izan dituzte. Enpresa bakoitzak ekoizten dituen materialak eta horiek ekoizteko erabiltzen dituen sintesi-bideak biltzen ditu 2. taulak [14].

2. taula. Industriari merkaturatutako konposatu metal-organiko porotsuak [14].

Enpresa eta Herrialdea	Ekoizpen-teknologia	Ekoiztako MOFak
<i>Sigma-Aldrich</i> , Alemania	Elektrokimika	Basolinte®Z1200 (ZIF-8) Basolinte®A100 (MIL-53(Al)) Basolinte®C300 (HKUST-1) Basolinte®F300 (Fe-BTC) Basolinte®Z377 (MOF-177)
<i>MOF Technologies Ltd.</i> , Erresuma Batua	Mekanokimika	MOF-74 (Mg) HKUST-1 ZIF-8 MIL-53 (Al) MOF-74 (Mg) Zn-Sifsix-Pyrazine
<i>Strem Chemicals Inc.</i> , AEB	Erreakzio solbotermalak	MIL-100 (Fe) PCN-250 (Fe) ZIF-8
<i>MOFapps</i> , Norvegia	Erreakzio solbotermalak, mekanokimika, mikrouhin bidezko sintesia	UiO-66 MIL-53 (Al) ZIF-8 ZIF-67 HKUST-1
<i>Promethean Particles</i> , Erresuma Batua	Erreakzio hidrotermalak	MIL-53 (Al) ZIF-8

Industriaren ikuspuntutik lehenetsuna ez da konposatu metal-organiko berri gehiagoren prestaketa, baizik eta funtzio anitzeko materialen sintesia. Hau da, helburua askotariko arazoei konponbidea emateko gaitasuna duten materialak ekoizti eta merkaturatzea da.

4. HAUTSETIK INDUSTRIAN ERABILGARRIAK DIREN MATERIALETARA

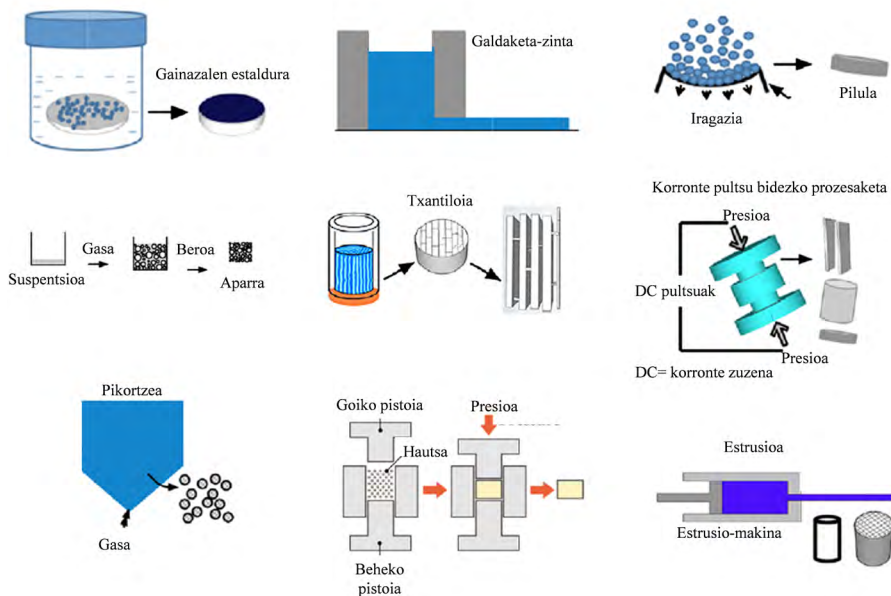
MOFak sintetizatzean, hautsa edo kristalak lortzen dira produktu gisa; formatu horrek, baina, arazoak dakartza MOFak gailuetan txertatzeko or-

duan. Horrenbestez, nahitaezkoa da MOFak industrian aplikatu aurretik hautsari forma ematea.

Material horiek andeletan sartu behar izaten dira maiz. Hautsak, paketatze-dentsitate txikia izanik, andelaren bolumen handia hartzen du. Gainera, betetze- eta huste-prozesuetan hautsa herrestan eraman daiteke zirkuitura, eta hoditeria kutsatu. Hortaz gain, erraztasunez barreia daitezke airean, eta maneiatzeko zailtasunak jarri. Horregatik, BASF-ek, Ford-ek eta Michigango Unibertsitateak materialei forma emateko lan egin dute azken urteetan.

Egun, MOFei perla-, pilula- edo monolito-formak ematen zaizkie. Era horretara, materialak paketatze-dentsitate handiagoa izaten du; andelean hartuko duen bolumena txikiena izateaz gain, materiala maneiaigarriago bihurtzen da, eta zailagoa da hoditerian barrena eramatea [15].

MOFei forma emateko era errazena hautsari konpresio mekanikoa egitea da. Hala ere, prozedura horrek zenbait muga dauzka. Esaterako, ekoizpen-ahalmen txikia du; presioaren eraginez, material porotsua amorfiza daiteke; eta paketatze estuaren ondorioz, materialak molekula ostalariekiko iragazkortasun txikiagoa eduki dezake. Aukera modura, MOF-hautsa aglutinatzaile deritzen bestelako substantziekin nahasten da, sakarosarekin beste beste, konpositari forma ematea errazagoa baita [16-17].



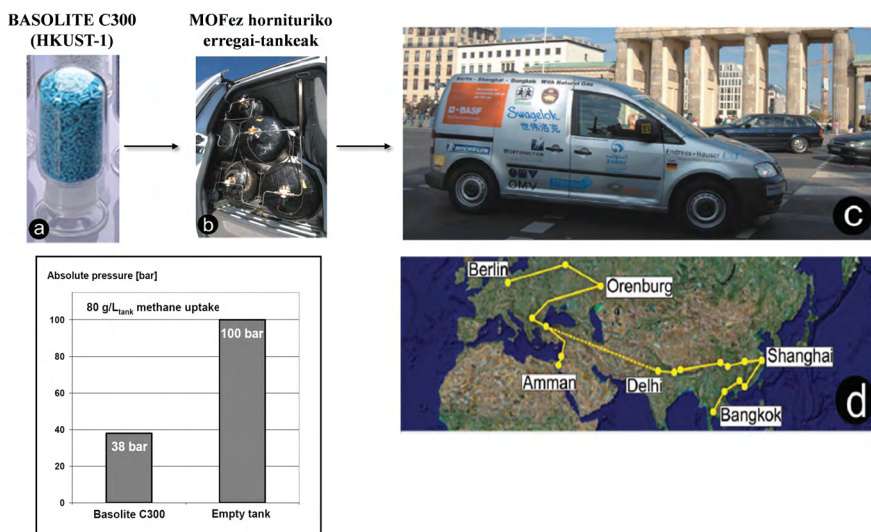
6. irudia. Konposatu metal-organiko porotsuei forma emateko teknikak [15]. (Egileak moldatutako irudia).

Konposatu metal-organikoei forma emateko tekniken artean, honako hauek daude: presio mekaniko bidez forma ematea, gainazalen estaldura, txantilo edo eredu bidezko forma ematea, pikortzea, edo estrusioa, besteak beste; eta MOFa ekoizteko erabili den sintesi-bidearen eta haren propietateen arabera aukeratzeko da. Teknika horiek 5. irudian daude jasota [15].

5. KONPOSATU METAL-ORGANIKOEN LEHEN APLIKAZIOAK INDUSTRIAN

MOFen gainazal espezifiko handiak, selektibitate altuak eta gasak adsorbatzeko gaitasun handiak bitarteko direla, garraio-bideen industrian garatu dituzte material hauek aplikazio gehien. Zehazki, erregaien biltegitratzeko sistemetan, banaketa-sistemetan eta katalisian aplikatu izan dira [8].

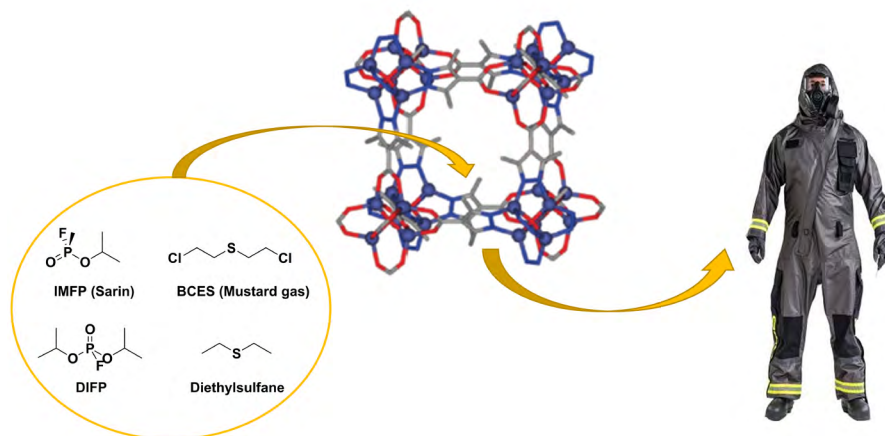
Adibide modura, 2007an, EcoFuel Asia Tour proiektua garatu zen. Horretan, MOFen biltegitratze-gaitasuna jarri zuten praktikan lehen aldiz. Horretarako, Volkswagen Caddy EcoFuel autoko erregai-andeletan, Basolite C300 (HKUST-1) MOFaren pilulak jarri zituzten; ondoren, gas naturala adsorbatu zuten MOFean. Era honetara, hamar astez, 32.000 km egin zituzten Berlinetik Bangkokera, eta tartean 14 herrialde zeharkatu.



7. irudia. EcoFuel Asia Tour proiektua. (a) Basolite C300 (HKUST-1 MOFa); (b) Gas naturala biltegitratzeko erabili zituzten MOF ez bateriko andelak; (c) Bidaia egiteko erabili zen autoa; (d) Egindako ibilbidea: Berlinetik Bangkokera; (e) Gas natural kantitate jakina biltegitratzeko egin beharreko presioaren alderaketa: MOF ez hornitutako andelean eta andel hutsean [11]. (Egileak moldatutako irudia).

Esperimentuak erakutsi zuen andelaren edukiaren % 30 gas gehiago biltegiara zitekeela MOFaren barruan; eta ondorioz, autoak % 20 luza zezakeela hornitu gabe bidaiatzeko gaitasuna. Gainera, metano-eduki jakina biltegitratzeko beharrezko presioa ia herenera jaitsi zen gas naturala MOFaren barruan txertatuz. Ibilbide osoa kontuan hartuz gero, bidaiatutako 100 km-ko 7 kg gas natural kontsumitu ziren, eta 1,3 tona CO₂ gutxiago igorri ziren atmosferara, gasolina erregai duen potentzia bereko Volkswagen Caddy autorekin alderatuta [11].

Ehungintza da sare metal-organiko porotsuen aplikazio industrialen alor garrantzitsuenetan bigarrena. Armadak erabiltzen dituen babes-jantzietan eta norberaren babeserako ekipoen filtrazio-sistemetan txertatzen dira eraso kimiko, biologiko, erradiologiko eta nuklearren aurka. Izan ere, MOFez baliatutako babes-ekipamenduek agente toxikoak (sarin gasa edo ziape-gasa, besteak beste) adsorbatzeko gaitasun handia dute; airearekiko iragazkorrak dira eta egonkortasun termiko eta mekaniko handiak dituzte. Hau da, MOFek esker, aplikazio horretarako baliatzeko beharrezko ezaugarriak biltzen dituzte materialek.



8. irudia. MOFek gas toxikoak biltegitratzeko duten gaitasuna armadaren jantzietan edo norberaren babeserako ekipoen filtrazio-sistemetan txertatzen direnean [8]. (Egileak moldatutako irudia).

Elikagaien industrian ere aurkitu dute aplikazioa sare metal-organiko porotsuek. Zehazki, zenbait elikagairen bilgarrietan txertatu izan dira. Edonola ere, MOFak elikagaiekin kontaktuan egoteak ekar ditzakeen ondorioak oraindik ezezagunak direnez, aplikazio hori ez da gehiegi hedatu. Hala ere, Mastertaste Inc. eta BASF enpresen argitaratu dituzten patenteek

tan erakutsi dute aipatutako aplikaziorako hautagai egokiak izan daitezkeela material hauek [18- 19].

Mastertaste Inc. enpresak MOFen bitartez usain txarrak kapsulatu eta lurrinak askatzeko sistema berritzailea asmatu du. Usain txarra, edo kiratsa, pisu molekular baxuko konposatu organiko hegazkorrek eragiten dute, eta sarritan usteltze-prozesuei lotuta dago. Askotan, usain txarrak deuseztatu ordez bestelako substantzia kimikoekin, hala nola lurrinekin, maskaraten dira, eta horretarako, zeolitak, karbono aktiboa edo gisako materialak erabiltzen dira. Aldiz, proposatzen duten konponbidean, usain txarreko molekulak, MOFarekin kontaktuan jartzen denean, sare metal-organikoa osatzen duten metalekin edo estekatzailearekin elkarreragina izaten du, eta harrapatuta geratzen da. Era honetara, kiratsa deuseztatuko da. Aldi berean, MOFaren egiturak lurrinak biltegitratzea ahalbidetuko du, eta beharrezkoa den momentuan askatzeko aukera eman.

BASF enpresan, Ulrich Müllerren taldeak polimeroz eta MOFez osaturiko material biodegradagarri berri bat deskribatu du. Horretarako, polimeroa MOFarekin dopatu dute polimeroaren pisuaren % 0,01-10eko proportzioan. Material berritzaile hori elikagaiak inguratzeko erabili da, zehazki etilenoa adsorbatzeko helburuarekin [8].

Etenoa edo etilenoa landareek ekoizten duten hormona bat da, eta fruta eta barazkien bizitza-iraupena erregulatzeaz arduratzen da: bide metabolikoak azkartuz, zahartze- edo ontze-prozesuetan izaten du eragina. Etileno-kontzentrazio altuak heltze-prozesu azkartuekin erlazionatuta daude. Ondorioz, etileno-kontzentrazioa murrizteak, elikagaien iraupena bermatzeaz gain, uzta bildu ondorengo galerak saihestu eta elikagaien ekonomiaren iraunkortasunean laguntzen du.

Ontziratze-prozesuetan, ezaguna da CO₂-kontzentrazio altuek eta O₂-kontzentrazio baxuek etilenoaren sintesia saihesten dutela. Horrexegatik, zenbait urtez erlazio hori erabili da etilenoaren erregulatzailer modura ontziratze-atmosfera kontrolatzeko. Aukera bezala, ontzi adimentsuak sortu ziren. Bilgarri horiek aukera ematen dute elikagaia kontserbatzen den ontziaren atmosfera era aktiboan aldatzeko. Hau da, etilenoa, O₂-a, CO₂-a edo bestelako gas biologikoki aktiboen kontzentrazioa modu dinamikoan erregulatzeko gaitasuna dute [20]. Era honetara, elikagaiaren bizitza luzatu,aldi oro haren egoera monitorizatu eta kalitatea berma daiteke. Ontziratze-mota horrek, elikagaia biltzeaz gain, bestelako anitz funtzio aktibo dituzte: hezetasunaren kontrola, korrosioa eta tenperaturaren kontrola, beste beste [21].

Ulrich Müllerren taldeak ekoiztiko materialarekin filmak prestatu ziren, eta, ondoren, etenoa adsorbatzeko erabili ziren enbalajetan. Lortutako emaitza positiboek erakutsi zuten BASFek proposatutako materialean MOFak txertatu izanak merkatuan dauden beste zenbait material adsorba-

tzailerekin lehiatu daitezkeela. Are gehiago, aukera ezin hobea izan daitezkeela elikagaien industrian fruta eta barazkien bizitza-iraupena eta kalitatea kontrolatzeko [8].

6. ETORKIZUNERA BEGIRA

Zaila da iragartzea etorkizunean MOF materialak industrian aski eza-gunak diren zeolita, silizeak edo karbono aktiboak ordezkatzeko gai izanen diren. Ordua da, hala ere, oraindik askorentzat ezezagunak diren material horiek jendarteratzeko eta gizartea nola hobetzen lagundu dezaketen erakusteko. Horregatik, inoiz baino garrantzitsuagoa da MOFak ikertzen dituztenek material horiek gaur egungo bizimodu modernoari alor teknologiko zein industrialean eskaini ahal dizkioten ekarpenak azpimarratzea.

Hori izan da lan honen helburua: sare metal-organiko porotsuen etorkizun oparoz ohartuta laborategiko sintesitik eskala handiko ekoizpena igarotzeko eman beharreko pausoak aztertu eta lehen aplikazioak industriallak aurkeztea.

Etorkizuneko erronka funtzio anitzeko MOFak sintetizatzea da: era sinple, erraz, berde, merkean eta kopuru handian. Gerora, gailuetan txertatu eta gizarteak dituen beharrei erantzuna emateko.

7. ESKER ONAK

Artikulu honen argitalpena Eusko Jaurlaritzaren doktoretza-aurreko bekkari esker egin da.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GÉRARD FÉREY. 2008. «Hybrid porous solids: past, present future». *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 191-214.
- [2] BENARD F. HOSKINS eta RICHARD ROBSON. 1989. «Infinite Polymer Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments». *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5962-5964.
- [3] BENARD F. HOSKINS eta RICHARD ROBSON. 1990. «Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond related frameworks $[N(CH_3)_4][CuIZnII(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane $BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$ ». *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1546-1554.

- [4] OMAR M. YAGHI, GUANGMING LI eta HAILIAN LI. 1995. «Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework». *Nature.*, **378**, 703- 706.
- [5] SUSUMU KITAGAWA, RYO KITaura eta SHIN-ICHIRO NORO. 2004. «Functional Porous Coordination Polymers ». *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334-2375.
- [6] GÉRARD FÉREY, CAROLINE MELLOTT-DRAZNIÉKS, CHRISTIAN SERRE, FRANCK MILLANGE, JULIEN DUTOUR, SUZY SURBLÉ eta IRENE MARGIOLAKI. 2005. «A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area». *Science.*, **309**, 2040-2042.
- [7] JEFFERY R. LONG eta OMAR M. YAGHI. 2009. «The pervasive chemistry of metal-organic frameworks ». *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1213-1214.
- [8] PATRICIA SILVA, SÉRGIO M. F. VILELA, JOÃO P. C. TOMÉ eta FILIPE A. ALMEIDA PAZ. 2015. «Multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications». *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 6774-6803.
- [9] MARTA RUBIO-MARTINEZ, CEREN AVCI-CAMUR, AARON W. THORNTON, INHAR IMAZ, DANIEL MASPOCH eta MATTHEW R. HILL. 2017. «New synthetic routes towards MOF production at scale». *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 3453-3480.
- [10] DONALD R. ASKELAND eta WENDELIN J. WRIGHT. 2016. *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage Learning, Mexiko.
- [11] BILGE WILMAZ, NATALIA TRUKHAN eta ULRICH MÜLLER. 2012. «Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks». *Chin. J. Catal.*, **33**, 3-10.
- [12] ALEXANDER U. CZAJA, NATALIA TRUKHAN eta ULRICH MÜLLER. 2009. «Industrial applications of metal-organic frameworks». *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1284-1293.
- [13] NORBERT STOCK eta SHYAM BISWAS. 2011. «Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites». *Chem. Rev.*, **112**, 933-969.
- [14] JIANWEI REN, XOLISWA DYOSIBA, NICHOLAS M. MUSYOKA, HENRIETTA W. LANGMI, MKHULU MATHE eta SHIJUN LIAO. 2017. «Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs)». *Coord. Chem. Rev.*, **352**, 187-219.
- [15] JIANWEI REN, HENRIETTA W. LANGMI, BRIAN C. NORTH eta MKHULU MATHE. 2015. «Review on processing of metal-organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage». *Int. J. Energy Res.*, **39**, 607-620.
- [16] JIANWEI REN, NICHOLAS M. MUSYOKA, HENRIETTA W. LANGMI, ASHTON SWARTBOOI, BRIAN C. NORTH eta MKHULU MATHE. 2015. «A more efficient way to shape metal-organic framework (MOF) powder materials for hydrogen storage applications». *Int. J. Hydrog. Energy.*, **40**, 4617-4622.

- [17] TIAN TIAN, JOSE VELAZQUEZ-GARCIA, THOMAS D. BENNETT eta DAVID FAIREN-JIMENEZ. 2015. «Mechanical and chemically robust ZIF-8 monoliths with high volumetric adsorption capacity». *J. Mater. Chem. A.*, **3**, 2999-3005.
- [18] STEPHEN HERMAN eta STUART JAMES, *US Pat.*, WO2007035596A2, 2007.
- [19] EMI LEUNG, ULRICH MÜELLER, JAN KURT WALTER SANDLER, GABRIEL SKUPIN, MOTONORI YAMAMOTO eta VAN DER NET ANTJE, *Germany Pat.*, WO2010106105A2, 2012.
- [20] SANGEETA CHOPRA, SANGRAM DHUMAL, PATRICK ABELI, RANDOLPH BEAUDRY eta EVA ALMENAR. 2017. «Metal-organic frameworks have utility in adsorption and release of ethylene and 1-methylcyclopropene in fresh produce packaging». *Postharvest Biol. Technol.*, **130**, 48-55.
- [21] https://es.wikipedia.org/wiki/Envase_inteligente (2020/01/11).