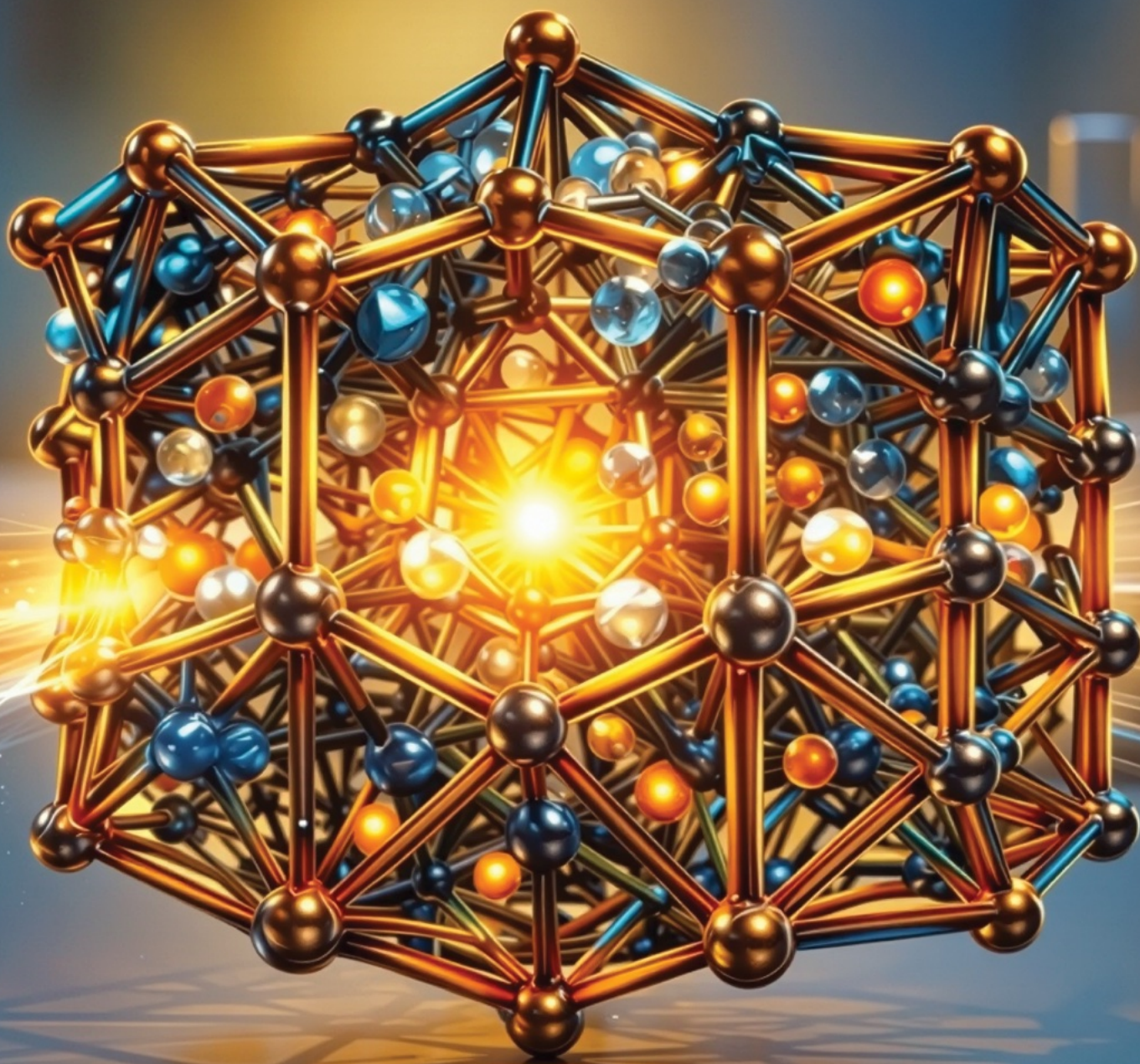


Boletim da Sociedade
Portuguesa de Química

5,00 € - Distribuição
gratuita aos sócios da SPQ

outubro-dezembro
Vol. 49 | N.º 179 | 2025
Publicação Trimestral

Química





Editorial | 198

Direção | 199

Perspetiva

201

Atividades informais alinhadas com as AE: *Science on Stage Europe* apresenta materiais didáticos que transformam a culinária em laboratório! | **201**

Prémio Nobel Da Química

203

A Utilidade do Inútil: Redes Metal-Orgânicas para Desafios Reais. O Prémio Nobel da Química de 2025 atribuído a Susumu Kitagawa, Richard Robson e Omar M. Yaghi | **203**

Notícias | 209

Livros | 217

Interação Química

219

A Química do Silêncio Molecular: Adormecer em Segundos, Acordar em Paz | **219**

Atualidades Científicas | 225

Ongoing

227

BioINSPmat: Tecnologia Verde no Desenvolvimento de Materiais Bio-ativos Inspirados na Natureza para Combater Doenças Infeciosas | **227**

Teses

228

NMR Study of Zeolites' Acid Sites Using Molecular Probes | **228**

Artigos

229

Os MOFs que Estabelecem as Redes da Química Sustentável | **229**

Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs) e Polímeros de Coordenação (PCs) no Instituto Superior Técnico: Síntese e Aplicações Atuais | **249**

Química Reticular em Aveiro - MOFs, Polímeros de Coordenação e COFs: do Desenho Molecular à Aplicação | **261**

Nas Redes | 269

Química Entre Nós | 270

Espaço dos Mais Novos | 271

Destaques | 273

Agenda | 275



Há descobertas na área da Química que se afirmam de imediato pelo seu impacto e outras que, mais silenciosamente, acabam por transformar a forma como, em Química, se pensa e constrói a matéria. As redes metalo-orgânicas - *metal-organic frameworks*, MOFs – pertencem, provavelmente, a esta segunda categoria. O Prémio Nobel da Química de 2025 veio reconhecer um percurso científico feito de persistência, imaginação e rigor nesta área: a possibilidade de conceber materiais porosos, nos quais nós metálicos e ligandos orgânicos se unem em redes ordenadas, estáveis e ajustáveis, com múltiplas aplicações.

É esse reconhecimento que está na origem deste número do *QUÍMICA*. Para além de um artigo que enquadra a atribuição do Prémio Nobel, reúnem-se contributos de investigadores de centros de investigação em Portugal que têm desenvolvido trabalho relevante na área dos MOFs. No seu conjunto, estes textos mostram como esta forma de pensar e construir materiais – assente em nós, ligações e arquiteturas – está bem presente na investigação realizada no nosso país. A todos os autores, deixamos um agradecimento muito sincero pela disponibilidade e pelo empenho com que aceitaram este desafio, tornando possível a concretização deste número.

Este editorial cruza-se com o texto da Direção da SPQ, que faz um balanço de 2025 enquanto ano de consolidação científica e institucional. Nele se sublinha que o progresso da Química resulta, sobretudo, de um trabalho continuado, coletivo e maioritariamente voluntário. Essa realidade encontra um paralelo quase imediato na própria lógica dos MOFs: estruturas que só existem porque diferentes elementos se ligam de forma coerente, cada um indispensável à estabilidade e ao sentido do todo.

O encerramento de 2025 traz mudanças na equipa editorial do *QUÍMICA*. Este número marca o fim da colaboração do Bruno Machado e do Pedro Mendes, a quem temos de agradecer o contributo dado ao longo dos últimos anos. O seu trabalho foi essencial para a qualidade, o rigor e a identidade do Boletim, e constitui mais um exemplo do papel que o empenho individual representa na construção de projetos coletivos duradouros.

Sendo este o último número do ano, publicado em tempo de quadra natalícia, é quase inevitável olhar para os MOFs também como metáfora. São estruturas abertas, feitas de ligações entre elementos diferentes, onde há espaço para acolher, adaptar e responder. Tal como acontece nesta época do ano, a abertura é condição para a partilha. Nos seus poros, os MOFs mostram como é possível guardar e libertar de forma equilibrada; esse equilíbrio entre receber e partilhar dá sentido às ligações que construímos. Também por isso, as suas aplicações, hoje exploradas à escala global, lembram-nos que a Química se constrói pensando a longo prazo, ligando ideias e deixando espaço para abraçar o que ainda não conhecemos.

Antoine de Saint-Exupéry escreveu que “foi o tempo que dedicaste à tua rosa que a fez tão importante”. A ciência constrói-se precisamente desse tempo: do trabalho paciente, da atenção ao detalhe, da dedicação que nem sempre é visível. Também a Química, e em particular a Química que a SPQ tem promovido ao longo da sua história, vive desse investimento continuado – na divulgação, na formação, nos Encontros científicos e na construção do ideal de comunidade. Tal como nos MOFs, onde cada nó e cada ligação contam, é essa dedicação e união que dá sentido à rede. Que o Natal de 2025 seja vivido em harmonia e que 2026 seja um ano memorável para todos os leitores do *QUÍMICA*, com novas ligações a formarem-se, redes a fortalecerem-se e espaço aberto para o conhecimento, a partilha e o futuro.

>

Paulo Mendes

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

PROPRIEDADE DE SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

NIPC: 501 139 265

ISSN 0870 – 1180

Registo na ERC n.º 125 525

Depósito Legal n.º 51 420/91

Publicação Trimestral

N.º 179, outubro-dezembro 2025

REDAÇÃO, EDIÇÃO E ADMINISTRAÇÃO

Av. da República, 45 – 3.º Esq. – 1050-187 Lisboa

Tel.: 217 934 637 • Fax: 217 952 349

bspq@uevora.pt • www.spq.pt

Diretor: Paulo Mendes**Diretores-adjuntos:** Ana Paula Esteves, Bruno Machado, Maria José Lourenço, Pedro S. F. Mendes, Vasco D. B. Bonifácio**Comissão de Aconselhamento Editorial:**

Augusto Tomé, Helder T. Gomes, João Paulo R. F. André, Joaquim L. Faria, Jorge Morgado, Mário N. Berberan-Santos

ESTATUTO EDITORIAL

Disponível em:

www.spq.pt/boletim/estatuto_editorial

PUBLICIDADE

Sociedade Portuguesa de Química

secretariado@spq.pt

DESIGN GRÁFICO E PAGINAÇÃO

Rodrigo Nina

www.rodrigonina.com

rodrigo.pnina@gmail.com

Tel.: 964 819 822

IMPRESSÃO E ACABAMENTO

Sersilito, Empresa Gráfica, Lda.

Travessa Sá e Melo, 209, Apartado 1208

4490-116 Gueifães, Maia

+351 229 436 920

administracao@sersilito.pt

Tiragem: 1.350 exemplares

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ, nem a Direção do *QUÍMICA*. São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas. As normas de colaboração e as instruções para os autores podem ser encontradas no sítio web da SPQ.

PUBLICAÇÃO SUBSIDIADA PELA
FCT Fundação
para a Ciência
e a Tecnologia

 Apoio do Programa Operacional Ciência, Tecnologia,
Inovação do Quadro Comunitário de Apoio III

A Química em 2025: Um Ano de Consolidação

O fim do ano é sempre tempo de balanços, o que constitui uma boa desculpa para refletirmos numa perspetiva muito pessoal sobre os últimos acontecimentos vistos à luz do nosso eu mais recente. Do ponto de vista de Química enquanto ciência fundamental, 2025 foi sobretudo um ano incremental, menos avanços disruptivos e mais consolidação das bases conceptuais e metodológicas.

A integração universalizada da Inteligência Artificial e Aprendizagem Automática com métodos químicos quânticos generalizou-se, permitindo a estas ferramentas acelerarem a exploração do espaço químico. Os avanços na espectroscopia ultrarrápida continuaram a refinar a nossa compreensão da formação de ligações químicas, permitindo uma abordagem mais realista e prática entre sistemas biológicos e sintéticos na ativação de pequenas moléculas e transformações relevantes para energia, ambiente e saúde. Os modos de ativação fotoquímica e eletroquímica ganharam relevância como componentes integrais do desenho reacional, apoiados por uma validação mecanicista mais rigorosa. A química e a engenharia dos materiais com os seus defeitos, interfaces e processos dinâmicos conciliaram, de forma cada vez mais evidente, as discrepâncias entre os modelos e o comportamento real dos materiais. A fotoquímica e a fotocatalise ampliaram a sua eficiência química intrínseca e relevância prática. Em geral, os avanços de 2025 fortaleceram as bases para futuros desenvolvimentos eventualmente muito transformadores.

De alguma forma, a SPQ esteve no epicentro de alguns destes acontecimentos, pela sua intensa atividade de realização, promoção e divulgação de eventos científicos. No biénio 2024-2025, assegurámos a realização de 36 eventos (1,5/mês), servindo cerca de 6000 participantes nacionais e estrangeiros. Estes números realçam de forma notável que o futuro da Química só pode continuar a definir-se através de muito trabalho voluntário. A participação voluntária sempre foi uma pedra angular da nossa sociedade, apoiando, por exemplo, o funcionamento de associações e clubes, enquanto se promove o desenvolvimento das comunidades, a troca de conhecimento e a inovação. Isso também se aplica às sociedades químicas. O voluntariado não é apenas um meio de reconhecimento e gratidão, mas é também uma oportunidade de envolvimento, desenvolvimento pessoal e *networking*. São os voluntários nas Divisões e Grupos da SPQ que organizam conferências, simpósios e encontros, moldando ativamente o futuro da Química, enquanto

desenvolvem novas competências em trabalho de equipa e na gestão de projetos, e constroem ligações valiosas na academia e na indústria. Além desses, também todos os jovens voluntários, que de forma generosa e entusiasta, asseguram a operacionalização de cada detalhe destes eventos, mostram que o futuro da Química em Portugal está em excelentes mãos.

Ainda assim, a profissão química está a atravessar um período de rápida adaptação às novas ferramentas [1] e, por isso, dar aos nossos jovens a hipótese de estarem na linha da frente desta mudança é a nossa obrigação. Ouvi-los e divulgar as suas ideias sobre o que é o sucesso e a realização é também um passo importante para os envolver e fazer sentir responsáveis. A *Chemistry Europe* tem vindo a publicar os resultados dos *Employment Surveys for European Chemists* (ESEC), entre 2013 e 2024. Os questionários têm sido continuamente adaptados para refletir as discussões mais recentes no seio das nossas sociedades. Em particular, o ESEC3 focou-se nas carreiras dos estudantes [2]. O ESEC4 esteve aberto entre 1 de abril e 20 de junho deste ano de 2025 e os seus resultados serão divulgados em breve.

No capítulo da formação e ensino, em 2026, Portugal terá de lidar com a crescente falta de professores do ensino básico e secundário, com um impacto particularmente significativo na área de Física e Química. O Diagnóstico de Necessidades Docentes 2025-2034 [3] evidencia um problema estrutural particularmente crítico para as ciências exatas. Apesar de se prever uma redução global do número de alunos em cerca de 5%, o sistema educativo português terá de recrutar aproximadamente 38 mil professores até 2034/2035. No 3.º ciclo e no ensino secundário, onde se concentra a formação científica estruturante, as carências são especialmente agudas. Na área da Física e Química, a necessidade estimada é de 1866 novos professores, refletindo não apenas aposentações e saídas do sistema, mas também a dificuldade persistente em atrair e reter docentes com formação científica sólida. Este défice é particularmente preocupante porque estas disciplinas são fundacionais para o ensino superior em engenharia, ciências, tecnologia e saúde, condicionando a qualidade da formação científica e tecnológica do país. Em termos de Física e Química, o estudo aponta para um risco claro de descontinuidade e fragilização do ensino experimental, da articulação entre teoria e prática e da capacidade de desenvolver competências científicas críticas nos alunos. O cenário traçado sugere que, sem medidas estruturais

específicas, como a valorização da carreira, incentivos à formação inicial e mecanismos de retenção, o défice de professores nestas áreas poderá tornar-se um fator limitante do desenvolvimento científico e tecnológico nacional, independentemente da evolução demográfica.

O fim de 2025 traz consigo a certeza da mudança no paradigma da ciência, tecnologia e inovação em Portugal, com a extinção da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) e da Agência Nacional de Inovação (ANI), fundindo ambas na Agência para a Investigação e Inovação (AI²). O Decreto-Lei que legisla sobre esta matéria foi promulgado pelo Presidente da República em 11 de dezembro de 2025, após devolução ao Parlamento para alteração da natureza jurídica da Agência, passando esta a assumir a forma de entidade pública empresarial. Entretanto, as instituições continuam a funcionar, dentro do permitido nos calendários pré-estabelecidos e no espantilho funcional dos financiamentos plurianuais. Sempre atenta ao funcionamento institucional, ainda recentemente a SPQ apoiou um estudo enviado à,

ainda existente, FCT, que aponta para a existência de um impacto negativo na atribuição de bolsas de doutoramento na área da Engenharia Química, resultante da combinação no mesmo painel da Química e da Engenharia Química da Linha de Candidatura Geral dos Concursos de Bolsas de Doutoramento de 2024 e 2025.

Termino num tom de esperança e positividade, com o Prémio Nobel da Química 2025 atribuído conjuntamente a Susumu Kitagawa, Richard Robson e Omar M. Yaghi pelo desenvolvimento das estruturas organometálicas (*metal-organic frameworks*, MOFs). Particularmente no caso de Omar Yaghi, e usando as suas palavras [4], de alguém que veio de um ambiente muito humilde, eram doze num pequeno quarto, partilhado com o gado que criavam, numa família de refugiados em que os pais mal sabiam ler ou escrever, “este foi um percurso que a ciência permitiu fazer. E por isso a ciência (e a Química em particular, se me é permitido acrescentar) permanece como uma profunda força niveladora da humanidade.”

- [1] S. Kitsinelis, “The future of Jobs in Chemistry”, chemistryviews.org/the-future-of-jobs-in-chemistry. DOI: 10.1002/chemv.202500078.
- [2] R. Salzer, N. Hrstelj, A. Smith, *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202401223. DOI: 10.1002/chem.202401223.
- [3] L. C. Nunes, S. Gomes, C. Capelo, J. Duarte, A. P. Ferreira, P. L. Silva, “Estudo de diagnóstico de necessidades docentes de 2025 a 2034”, Direção-Geral de Estatísticas da Educação e Ciência (DGEEC), Ministério da Educação Ciência e Inovação, outubro de 2025.
- [4] O. M. Yaghi, “First reactions - Interview”. nobelprize.org/prizes/chemistry/2025/yaghi/interview (acedido a 21/12/2025).

>

Joaquim Luís Faria

Presidente da SPQ

jlfaria@fe.up.pt

Boa Química para o Futuro



**Sociedade Portuguesa
de Química**

Atividades informais alinhadas com as AE: ***Science on Stage Europe*** apresenta materiais didáticos que transformam a culinária em laboratório!

Enquanto professores de Química, frequentemente procuramos projetos inovadores, experiências diferenciadas e ferramentas que possam enriquecer e alinhar-se com as práticas pedagógicas. O *Science on Stage* é um exemplo relevante, criado por professores e para professores, abrangendo diversas áreas STEM com o objetivo de promover a inovação no ensino. Entre os materiais disponíveis, destaca-se o recurso "*FOOD, COOKING and STEM*" (science-on-stage.eu/food-cooking-and-stem), que constitui uma ferramenta valiosa ao oferecer um conjunto de atividades experimentais simples e envolventes, utilizando ingredientes e utensílios do quotidiano. Este recurso é especialmente útil para docentes que desejam contextualizar o ensino da Química, promovendo a literacia científica em ambientes informais, como a cozinha [1,2], e estabelecendo uma ligação direta com as Aprendizagens Essenciais (AE) do currículo português.

As atividades sugeridas, de fácil execução e baixo custo, abrangem conceitos fundamentais de Química, desde o 3.º Ciclo do Ensino Básico até ao Ensino Secundário. Ao analisar-se as experiências propostas por este recurso, observa-se que estão alinhadas com as Aprendizagens Essenciais de Físico-Química (3.º Ciclo) e de Física e Química A (Ensino Secundário), o que evidencia a sua relevância pedagógica (Tabela 1).

1. O Repolho Roxo como Indicador Universal

A experiência "Repolho Roxo e Ovos Estrelados" demonstra de forma visual e surpreendente o conceito de pH. Ao ferver o repolho roxo, obtém-se um indicador natural que muda de cor em contacto com o ovo (alcalino), ilustrando a variação do pH com o envelhecimento do ovo. É uma atividade perfeita para o 8.º ano, permitindo aos alunos "Utilizar indicadores ácido-base para determinar o carácter químico de soluções".

Tabela 1 – Atividades Laboratoriais Alinhadas com o Currículo e Aprendizagens Essenciais

Atividade	Conceito Científico	Nível de Ensino	AE: Conhecimentos, Capacidades, Atitudes
Repolho Roxo e Ovos Estrelados	Indicadores de pH e variação de pH	Físico-Química (8.º Ano)	8.º Ano: Determinar o carácter químico de soluções aquosas, recorrendo ao uso de indicadores e medidores de pH. Prever o efeito no pH quando se adiciona uma solução ácida a uma solução básica ou vice-versa, mediante aplicações do dia a dia. Interpretar e comunicar os resultados.
Hora do Chá	Indicadores de pH Naturais (Teorubiginas)	Físico-Química (8.º Ano)	
Bolas de Massa a Flutuar na Água	Densidade média, teoria corpuscular da matéria e reações químicas com libertação de um gás	Físico-Química (7.º e 8.º Anos) / Fís. e Quím. A (10.º Ano)	7.º Ano: Compreender o conceito de massa volúmica. Identificar, laboratorialmente e no dia a dia, transformações químicas através da junção de substâncias, por ação mecânica, do calor, da luz, e da eletricidade. 8.º Ano: Interpretar a diferença entre sólidos, líquidos e gases com base na liberdade de movimentos dos corpúsculos que os constituem e na proximidade entre esses corpúsculos. 10.º Ano: Aplicar, na resolução de problemas, os conceitos de massa, massa molar, fração molar, volume molar e massa volúmica de gases, explicando as estratégias de resolução. Interpretar e comunicar os resultados.
Reações Redox com Chupa-Chupas	Reações de Oxidação-Redução	Física e Química A (11.º Ano)	11.º Ano: Interpretar reações de oxidação-redução. Interpretar e comunicar os resultados.

2. A Química por Detrás do Chá

A atividade “Hora do Chá” utiliza o chá preto como um indicador de pH natural. A adição de limão (ácido) ou de um produto de limpeza (básico) provoca uma alteração na cor da bebida, devido à ação das teorubiginas. Esta é uma forma simples de abordar o tema de ácidos e bases e a importância dos indicadores colorimétricos, reforçando a ligação entre a Química e o cotidiano.

3. A Magia das Bolas de Massa a Flutuar na Água

Em “Bolas de Massa a Flutuar na Água”, os alunos exploram o conceito de densidade média e a liberação de gases. A flutuação das bolas de massa é explicada pela diminuição da densidade resultante da incorporação de bolhas de gás.

4. Redox: O Espetáculo das Cores

A atividade “Reações Redox com Chupa-Chupas” é um espetáculo visual que ilustra as reações de oxidação-redução. Utilizando permanganato de potássio e glucose (do chupa-chupa) em meio alcalino, os alunos observam uma cadeia de mudanças de cor (de roxo a verde, azul, amarelo-acastanhado e laranja), correspondentes aos diferentes estados de oxidação do manganês. Esta é uma demonstração poderosa para o 11.º ano, facilitando a compreensão de conceitos complexos como números de oxidação e transferência de elétrons.

Este tipo de atividades é muito eficaz porque combina experiências laboratoriais e experimentos

visuais, o que reforça a aprendizagem dos conceitos [3], permitindo trabalhar os três níveis de representação (macroscópico, submicroscópico e simbólico) e, consequentemente, facilita a compreensão desses conceitos no processo de ensino e aprendizagem.

Além disso, por serem atividades práticas e contextualizadas, melhoram muito a compreensão e a motivação dos alunos, especialmente quando ligadas ao dia a dia [4]. A par com a experimentação, ajudam a explicar e compreender melhor o fenômeno observado [5].

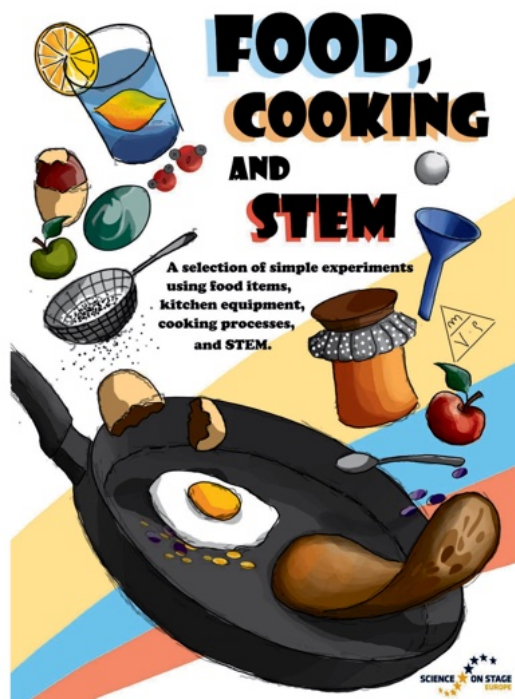
Estas abordagens também seguem metodologias recomendadas pelas AE, como a aprendizagem baseada em fenômenos, a argumentação científica e o desenvolvimento da literacia científica. Assim, os alunos conseguem interpretar o mundo real com base na Química. Os benefícios são claros:

- maior motivação e menos ansiedade diante de conteúdos abstratos;
- desenvolvimento da literacia científica;
- aumento do pensamento crítico e da capacidade de criar hipóteses;
- consolidação dos conceitos ao aliar prática e explicação científica;
- promoção da interdisciplinaridade entre Física, Química, Biologia e Ciências da Alimentação.

Os materiais do *Science on Stage* convidam à exploração da Química fora da sala de aula, transformando a cozinha num laboratório acessível. Ao unir o ensino informal com o formal, os professores podem aumentar o interesse dos alunos pela ciência e mostrar que a Química faz parte de todos os aspectos da nossa vida [1,2].

Iniciativas como esta mostram que a Química é relevante e próxima de nós, sendo uma ciência viva, intuitiva e, quando bem apresentada, ótima de aprender!

Para mais informações e acesso aos materiais, consulte o *site* oficial do *Science on Stage* ou entre em contato pelo e-mail lmcferrnandes@esas.pt.



Referências

- [1] J. K. Meyers, T. W. LeBaron, D. C. Collins, *J. Chem. Edu.* **2014**, 91, 101-104. DOI: 10.1021/ed400671y.
- [2] E. L. Howell, S. Yang, C. M. Holesovsky, G. E. Hageman, *J. Chem. Edu.* **2021**, 98, 136-144. DOI: 10.1021/acs.jchemed.1c00125.
- [3] A. Hofstein, V. N. Lunetta, *Sci. Edu.* **2004**, 88, 28-54. DOI:10.1002/sce.10106.
- [4] J. Bennett, F. Lubben, S. Hogarth, *Int. J. Sci. Edu.* **2007**, 91, 347-370. DOI: 10.1002/sce.20186.
- [5] I. Abrahams, M. J. Reiss, *J. Res. Sci. Teach.* **2012**, 49, 1035-1055. DOI: 10.1002/tea.21036.

Tânia Coelho

Presidente da Divisão de Ensino e
Divulgação da Química da SPQ
tania.coelho@spq.pt

Liliana Fernandes

Science on Stage Europe board member
lmcfernandes@esas.pt

A Utilidade do Inútil: Redes Metal-Orgânicas para Desafios Reais.

O Prémio Nobel da Química de 2025 atribuído a Susumu Kitagawa, Richard Robson e Omar M. Yaghi

“A ciência é a maior força niveladora do mundo. Pessoas inteligentes e competentes existem em todos os lugares; cabe-nos oferecer-lhes oportunidades para florescer”

Omar Yaghi

A decisão da Academia Real das Ciências da Suécia de distinguir, em 2025, Susumu Kitagawa, Richard Robson e Omar M. Yaghi (Figura 1) “pelo desenvolvimento das redes metalo-orgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs)” reconhece a maturidade de uma ideia que, em poucas décadas, passou de curiosidade cristalográfica a plataforma tecnológica transversal. O essencial está contido no enunciado do prémio: conceber e construir redes cristalinas porosas, feitas de iões ou agregados (*clusters*) metálicos ligados por moléculas orgânicas multidentadas, com cavidades e canais de dimensão e química ajustáveis (Figura 2). Estas estruturas têm uma superfície interna tão vasta que se popularizou a imagem de “um campo de futebol numa colher de chá”. No interior destas redes, a matéria ganha um espaço ordenado onde a adsorção, a separação e até a reatividade podem ser desenhadas com um grau de intenção raramente visto noutras classes de sólidos. Foi esta passagem do “podemos construir” para o “podemos utilizar” que mudou a relação da química com os materiais porosos e justificou a mais alta distinção científica. A leitura das notas *popular information* [1] e *scientific background* [2] do Nobel mostra o essencial: a articulação entre geometria, ligação e função dá aos MOFs um potencial ímpar para capturar moléculas, catalisar reações e, por vezes, conduzir eletricidade. Daqui nasce uma verdadeira “gramática de *design*” – regras previsíveis que ligam nós, ligandos e topologia ao desempenho – e que abre oportunidades antes impensáveis.



Susumu Kitagawa

Richard Robson

Omar M. Yaghi

III. Niklas Elmed © Nobel prize Outreach

Figura 1 – Os três cientistas laureados com o Prémio Nobel da Química 2025, nobelprize.org.

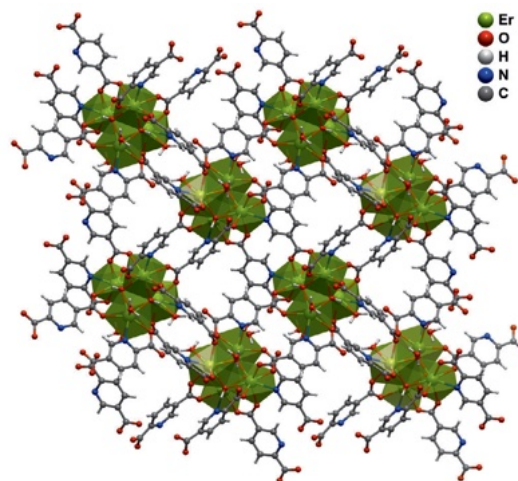


Figura 2 – Exemplo de estrutura metalo-orgânica, $[Er_4(OH)_4(pydc)_4(H_2O)_2] \cdot H_2O$: agregados tetranucleares tipo-cubano, $[Er_4(\mu_3-OH)_4]^{8+}$ (representados a verde, sob a forma de poliedros), interligados pelos ligandos $pydc^{2-}$ (piridina-2,5-dicarboxilato) [3]. Vista ao longo da direção [001] da célula unitária.

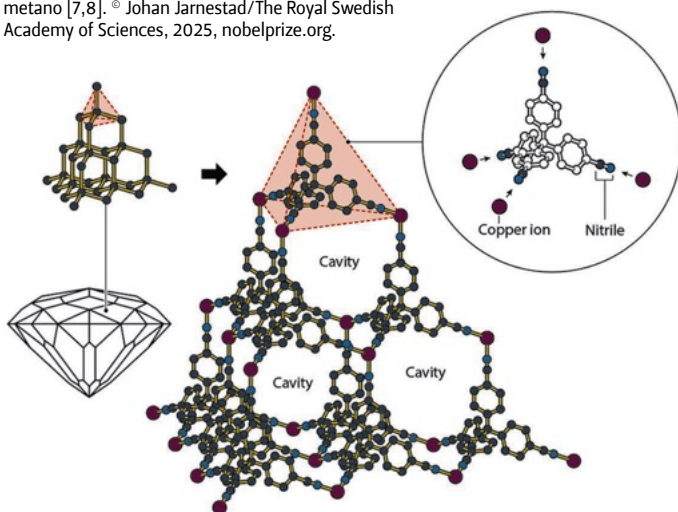
Para compreender o alcance desta evolução, vale a pena começar pelo princípio. A história dos MOFs tem raízes na química de coordenação. Desde Werner [4] que percebemos como iões metálicos e ligandos orgânicos constroem arquiteturas previsíveis, e o azul da Prússia – um poliferrocianeto de ferro do século XVIII – é frequentemente citado como antepassado conceptual: uma rede de coordenação estendida, porosa à escala iónica, com cavidades e canais que permitem trocas hóspede-hospedeiro [5]. O que hoje se denomina química reticular leva essa lógica a um novo patamar de *design* e função, substituindo a casualidade histórica por uma engenharia de nós e ligandos.

A arquitetura dos MOFs pode ser compreendida através de uma analogia simples com um andaime: os nós inorgânicos (iões metálicos ou pequenos agregados, tipicamente metal-oxigénio) funcionam como pontos de ligação, unidos por “vigas” orgânicas (carboxilatos, imidazolatos, fosfonatos, etc.), formando redes estendidas nanoporosas bi- ou tridimensionais com simetria e conectividade definidas (Figura 2). A topologia resultante destas redes, que se reconhece, cataloga e, com experiência, até se prevê, é o cerne da Química Reticular (termo popularizado por Yaghi). Esta abordagem distingue-se da prática comum centrada em moléculas discretas e química supramolecular. MOFs e COFs (*covalent organic frameworks*) não são supramoleculares: não dependem de interações fracas,

mas sim de ligações metal-ligando carregado (MOFs) ou ligações covalentes entre elementos leves (COFs) [6]. A transição de ligações fracas para ligações fortes tornou a montagem menos reversível, mas permitiu obter estruturas porosas quimicamente robustas. A modularidade foi o grande salto relativamente a materiais porosos clássicos como os zeólitos, cujo espaço de composição é mais limitado. Nos MOFs, trocar o metal, mudar a conectividade do nó, encurtar ou alongar o ligando, ou introduzir substituintes permite ajustar, de forma sistemática, o tamanho do poro, a polaridade das paredes, a densidade de sítios ativos e a afinidade por moléculas hóspede. Esta abordagem resolveu um desafio clássico da química do estado sólido: conceber, por desenho e síntese controlados, arquiteturas que geram propriedades úteis – possibilitando “química de precisão” em redes bi- e tridimensionais, sem que o esqueleto poroso colapse.

No percurso histórico deste campo, o ponto de partida é Richard Robson. Desde finais dos anos 80 e ao longo da década de 90, o seu trabalho explorou com rara persistência a ideia de usar íons metálicos como pontos de coordenação previsíveis e ligandos orgânicos policarboxilados como conectores para gerar redes estendidas (Figura 3) [7,8]. Robson criou mapas topológicos e demonstrou que era possível orientar a auto-organização para geometrias específicas. Não se tratava apenas de colecionar estruturas elegantes, mas de estabelecer relações entre conectividade do nó, denticidade e ângulos do ligando, e a topologia final obtida. Este “roteiro de projeto”, isto é, um guia de conceção que traduz regras estruturais em topologias previsíveis, deu à comunidade uma base concreta para prosseguir – e, pouco depois, redes porosas icônicas como a HKUST-1/MOF-199 tornaram-se marcos da área [9].

Figura 3 – Rede diamantoide tridimensional construída a partir de Cu(I) e de tetraquis(4-cianofenil) metano [7,8]. © Johan Järnstedt/The Royal Swedish Academy of Sciences, 2025, nobelprize.org.



Entra em palco Susumu Kitagawa, cuja contribuição foi decisiva para passar da estrutura à função. Apesar da instabilidade levar muitos financiadores a julgarem, inicialmente, os seus materiais inúteis, os estudos de adsorção em MOFs revelaram porosidade efetiva e reversível. Em 1997, demonstrou a adsorção, à temperatura ambiente, de CH_4 , N_2 e O_2 num MOF de Co(II) -4,4'-bipiridina e nitrato; após secagem, as cavidades (inicialmente preenchidas com água) adsorviam e libertavam estes gases de forma reversível [10]. Evidenciou também que os sólidos “respiram” (contraem e expandem em resposta à adsorção) e, sobretudo, relacionou o comportamento de sorção com os arranjos estruturais (Figura 4) [11]. A ideia de que um MOF podia exibir janelas de poro úteis em condições variáveis, capturando e libertando moléculas de forma programável, consolidou-se com trabalhos que ligavam termodinâmica, cinética e flexibilidade. O que era uma coleção de fotografias cristalográficas ganhou movimento. Foi nesta altura que os MOFs saíram do plano do exotismo e começaram a ser tratados como sólidos funcionais.

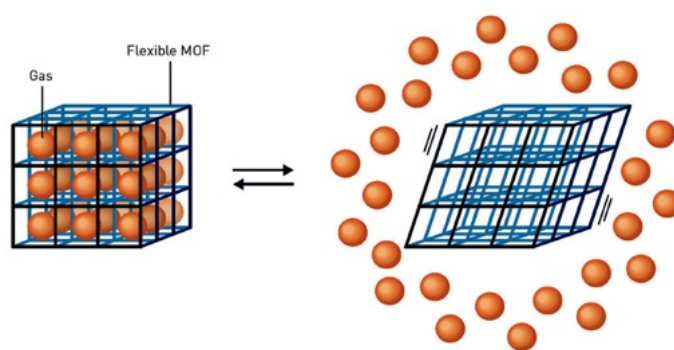


Figura 4 – Estrutura flexível de terceira geração, suscetível de sofrer alteração estrutural por adição/remoção de hóspedes ou sob estimulação externa. © Johan Järnstedt/The Royal Swedish Academy of Sciences, 2025, nobelprize.org.

A terceira peça do triângulo é Omar M. Yaghi, cuja equipa ampliou decisivamente o alcance sintético e conceptual da área. Ao sistematizar blocos de construção inorgânicos (*secondary building units*) e ao selecionar pares nó-ligando que maximizam robustez e previsibilidade, mostrou ser possível criar MOFs com áreas específicas de milhares de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, poros ajustados ao hóspede e, sobretudo, estabilidade à água e ao calor quando se usam nós metálicos em estados de oxidação elevados, como os de Zr(IV) . Com o icónico MOF-5, por exemplo, a porosidade permanente ganhou uma prova de princípio sólida (Figura 5) [12]. Em paralelo, introduziu e consolidou a química reticular (Figura 6) [13] e desenvolveu classes afins: as redes covalentes orgânicas (COFs) – estruturas porosas ligadas por ligações puramente covalentes [14] – e

as ZIFs), arquiteturas “tipo zeólito” baseadas em nós Zn/Co-imidazolato com elevada estabilidade [15]. O conjunto passou a ser uma caixa de ferramentas com peças de encaixe, cuja metáfora de “Lego molecular” se tornou inevitável na comunicação pública de ciência. Yaghi abriu, ainda, as portas a aplicações emblemáticas, da captação de água do ar em climas áridos [16] ao armazenamento de gases energéticos, tornando palpável a utilidade dos materiais [17].

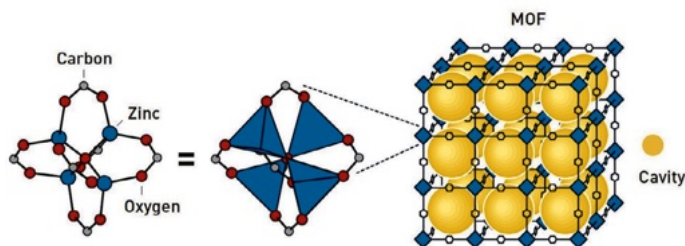


Figura 5 – A estrutura icônica MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$), sendo BDC o benzeno-1,4-dicarboxilato, mostrando o bloco de construção secundário (à esquerda) e as grandes cavidades (a amarelo, à direita) [12]. © Johan Järnstedt/The Royal Swedish Academy of Sciences, 2025, nobelprize.org.

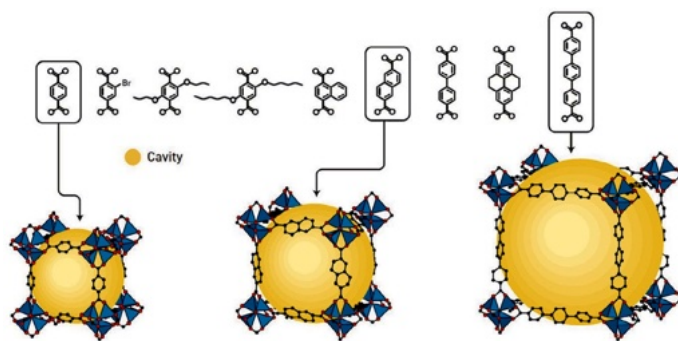


Figura 6 – Redes isorreticulares com a mesma topologia pcu e o mesmo bloco de construção secundário, mas com ligandos e volumes de cavidade distintos [13]. © Johan Järnstedt/The Royal Swedish Academy of Sciences, 2025, nobelprize.org.

Dito isto, o que diferencia os MOFs não é apenas a porosidade. Três pilares explicam a sua versatilidade. Primeiro, a superfície interna é enorme. Em sólidos ultraporosos, a área específica supera frequentemente vários milhares de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pondo à disposição do químico um número gigantesco de sítios para interações hóspede-hospedeiro. Segundo, a química da parede do poro é ajustável, antes e depois da síntese. A funcionalização pós-sintética, seja por troca de ligandos, seja por enxertia de grupos, permite sintonizar afinidades e sítios ativos sem desmontar a rede. Em terceiro lugar, a hierarquia de sítios – desde sítios metálicos abertos nos nós (centros metálicos coordenativamente insaturados, disponíveis para interagir com moléculas hóspede) até grupos pendentes na superfície interna – permite desenhar reconhecimento seletivo, ativação de substratos e até transporte iônico ou eletrônico. É esta tríade que viabiliza, por exemplo, MOFs com aminas

pendentes para capturar dióxido de carbono, redes hidrofílicas capazes de adsorver água a humidades relativas baixas e libertá-la com um ligeiro aquecimento, ou sólidos luminescentes que respondem de forma quantificável à presença de um analito. Quando se combinam estes atributos com formatos processados – pastilhas (*pellets*), monólitos, membranas, compósitos com polímeros – deixa de ser apenas “porosidade elegante” para passar a ser engenharia de separação, de reação ou de sensor [18].

A síntese acompanhou esta ambição. Se o arranque foi marcadamente solvotérmico, em condições que favorecem cristalização lenta e bem ordenada, a pressão para alcançar escalabilidade e sustentabilidade levou a alternativas como a mecanossíntese, o fluxo contínuo e o uso de solventes mais benignos. O objetivo é duplo: reduzir a pegada ambiental e, simultaneamente, produzir quantidades relevantes de material sem perder o controlo topológico e a pureza. Aqui, os desafios são bem conhecidos da engenharia química: equilíbrio entre nucleação e crescimento, controlo do tamanho de cristal, gestão do calor de reação, remoção eficiente de solventes e subprodutos, e replicabilidade lote a lote. A noção de “bloco de construção secundário” revelou vantagem adicional neste contexto, pois permite antecipar, a partir da escolha do nó, o grau de robustez da ligação metal-ligando e, logo, a estabilidade do material à água, ao calor e em vários ciclos de operação. Foi assim que famílias com nós metálicos em estados de oxidação elevados ganharam protagonismo quando se exigiu resistência hidrotérmica e tolerância a impurezas.

No domínio das aplicações, a separação e o armazenamento de gases têm sido bandeiras. A captura de dióxido de carbono, seja de correntes de combustão, seja do ar ambiente, coloca exigências severas a qualquer adsorvente: seletividade em presença de vapor, histerese controlada, cinética adequada para ciclos rápidos, estabilidade química e mecânica, e custos de regeneração comportáveis. Os MOFs vieram competir nesta arena com duas vantagens principais. A primeira é a possibilidade de incorporar, no interior do poro, grupos que interagem especificamente com o dióxido de carbono, ajustando a energia de adsorção para otimizar todo o ciclo de captura-regeneração. A segunda é a facilidade de os processar em formas compatíveis com contactores gás-sólido – colunas de adsorção (PSA/VSA/TSA), leitos fixos, monólitos e leitos estruturados – ou com membranas mistas matriz-MOF, explorando a variabilidade do material para casar desempenho com engenharia. Há resultados convincentes – do armazenamento de H_2 em redes microporosas a fenómenos de inserção cooperativa de CO_2 em MOFs funcionalizados com aminas – que mostram ganhos de capacidade e seletividade em cenários e composições particulares, bem como estabilidade

em dezenas ou centenas de ciclos [19]. Os textos de enquadramento do Nobel descrevem estes sólidos porosos como “super-esponjas programáveis”, uma metáfora que, apesar de simplista, capta a sua essência: a afinidade seletiva por moléculas específicas [1,2].

Talvez o exemplo mais eloquente seja a captura de água a partir do ar [20]. Em climas áridos, a humidade relativa a determinadas horas do dia permite a adsorção de água em MOFs hidrofilicos; aquecendo ligeiramente o leito com energia solar ou com calor residual, dessorve-se água líquida que pode ser recolhida. Prototipagens sucessivas validaram o conceito de captação de água atmosférica e estabeleceram um novo campo de desenvolvimento, que é hoje visto como um potencial e crucial elemento de resiliência hídrica fora de rede (ou seja, em locais que não estão ligados à infraestrutura centralizada de distribuição de água) [16]. Nas comunidades científica e tecnológica, tem vindo a consolidar-se a ideia de uma “economia do ar”. Esta visão pressupõe a extração direta da atmosfera de recursos essenciais, como a água e o dióxido de carbono, para ser utilizado como matéria-prima (dióxido de carbono útil). É um caso exemplar de como uma propriedade de laboratório, a isotérmica de água de um sólido, pode evoluir para um dispositivo que responde a uma necessidade social concreta, desde que se feche o triângulo entre materiais, engenharia térmica e desenho de ciclo.

Os MOFs são especialmente eficazes em catálise porque a sua estrutura nanoporosa permite um controlo preciso: a proximidade entre os sítios ativos e as geometrias confinantes dos canais criam um ambiente ideal para alta seletividade [21,22]. Nós metálicos com carácter ácido de Lewis, poros que acomodam substratos de modo orientado, estados de transição estabilizados por interações hóspede-hospedeiro, e a possibilidade de ancorar complexos ou nanopartículas de modo uniforme ao longo da rede constituem um conjunto de ferramentas com impacto em oxidações seletivas, reações ácido-base, fotocatálise e transformação de pequenas moléculas. A analogia com enzimas – cavernas reativas onde a geometria dita o caminho – tem sido usada para explicar ao público o que se passa no interior de um poro, ainda que a comparação deva ser feita com prudência. O que distingue os MOFs não é a imitação do biológico, mas a liberdade de construção modular, com condições de operação – solventes e temperaturas – sintonizáveis a cada reação.

A eletrónica e a deteção são outra frente. Embora muitos MOFs sejam isolantes, a existência de vias de condução por empilhamento π - π ou por pontes inorgânicas adequadas, a introdução de dopantes e a criação de redes híbridas levaram à demonstração de condutividade apreciável em certas arquiteturas [23,24]. Com elas chegaram sensores eletroquímicos

e dispositivos em que a resposta elétrica ou ótica a um analito é amplificada por uma rede altamente ordenada e porosa [25]. Detetar compostos voláteis, poluentes emergentes ou biomarcadores passou a ser possível com limites de deteção muito baixos, graças à combinação de pré-concentração no poro e transdução eficiente. O mesmo raciocínio vale para sensores óticos: emissores incorporados em cavidades periódicas mostram variações de intensidade ou deslocamentos espectrais ao interagir com moléculas hóspede [26,27].

Os MOFs têm sido estudados intensamente como sistemas “inteligentes” de administração de fármacos no organismo [28]. A sua porosidade muito elevada permite alojar quantidades significativas de princípios ativos, incluindo moléculas de maior dimensão, e sustentar perfis de libertação ajustados – frequentemente prolongados ou estimulados por pH, temperatura ou luz – sem desmontar a rede cristalina. A matriz confere ainda proteção ao fármaco e favorece o transporte em meio biológico, contribuindo para maior estabilidade e, potencialmente, melhor biodisponibilidade. Têm sido explorados, por exemplo, na administração de anti-inflamatórios e antineoplásicos, sendo o desempenho otimizado por funcionalização superficial com compostos como quitosano ou ciclodextrinas, que estabilizam as nanopartículas em fluidos fisiológicos e podem afinar a interação celular e a circulação. Graças a esta combinação de encapsulamento, proteção e resposta controlada, os MOFs surgem também como plataformas promissoras em teranóstica, integrando no mesmo sistema capacidades de diagnóstico e de terapia.

Nada disto, porém, dispensa um olhar pragmático sobre desafios e limitações. A escalabilidade é um deles [29]. É difícil produzir quilogramas ou toneladas de um material cristalino mantendo a microestrutura e desempenho que se mediu em miligramas. As rotas solvotérmicas tradicionais implicam solventes de ponto de ebulição elevado, purificações intensivas e tempos longos de cristalização. Embora a mecanossíntese e o fluxo contínuo aliviem alguns problemas, trazem outros, como o controlo preciso da nucleação. Acresce a questão económica e ambiental: é preciso avaliar o ciclo de vida, do precursor ao fim de vida do material, e garantir que o saldo energético e a pegada de carbono compensam os benefícios funcionais. A estabilidade é o segundo eixo crítico e o mais decisivo [30]. Usar MOFs em condições reais significa submetê-los a vapor de água, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogénio, compostos orgânicos agressivos e a ciclos prolongados de temperatura e pressão [31]. É por isso que a escolha do nó metálico, a densidade de defeitos e o processamento em compósitos determinam o sucesso ou o fracasso de um módulo. Estes temas surgem refletidos nos documentos técnicos do Nobel ao sublinharem que a “arquitetura molecular contém salas para a química”,

uma metáfora feliz para lembrar que as salas têm portas, paredes e precisam de ser sólidas para não ruírem durante o uso [1,2].

O processamento industrial – a transformação do material em pó na forma útil e aplicável – é o passo final e igualmente determinante para superar os desafios de escalabilidade [29,32]. As membranas mistas, com cristais de MOF dispersos em matriz polimérica, procuram o casamento entre a permeabilidade e a seletividade que a indústria de separações exige; por sua vez, o uso de monólitos ou *pellets* aumenta a área específica e o número de sítios por volume do leito, o que é essencial para reduzir a queda de pressão e facilitar a gestão térmica durante a operação. Estas considerações de engenharia pesam tanto quanto as métricas clássicas de laboratório, como a capacidade em milimoles por grama. A comunidade tem vindo a convergir em protocolos de medição e de reporte que tornam a comparação de materiais e processos mais rigorosa e transferível. Nesse sentido, os anúncios de recordes absolutos de área específica (BET) ou de capacidade de adsorção e armazenamento de gases deram lugar a gráficos de desempenho em condições de aplicação – com impurezas relevantes e ciclos prolongados. É um sinal de maturidade.

O potencial impacto social e económico dos MOFs foi um tema repetido e central no anúncio do Nobel de 2025 [33]. Por um lado, as redes metalo-orgânicas prometem tecnologias de captura de carbono mais baratas, menos intensivas em energia e ajustáveis a fontes de diferentes dimensões (desde pequenas chaminés industriais a grandes centrais); por outro, acenam com a possibilidade de obter água potável em contextos extremos e com autonomia energética. Entre estes polos de aplicação, o espectro de utilidade estende-se à purificação de ar e de água, remediação ambiental, armazenamento de gases (hidrogénio e metano em condições mais benignas) e cadeias catalíticas que valorizam correntes de baixo valor. É este leque de opções que levou grandes empresas e governos a observar com interesse os desenvolvimentos que relacionam MOFs com metas climáticas e de resiliência. O tom das reações oficiais é, contudo, prudente e firme: há grande potencial, mas é necessário trabalho de engenharia e normalização para o converter em soluções amplas [1,2].

Nesta história, a biografia científica dos laureados ajuda a entender a natureza do avanço. Susumu Kitagawa, nascido em 1951 em Quioto, é professor na Universidade de Quioto e figura central no estudo da porosidade efetiva e da flexibilidade de redes metalo-orgânicas. Richard Robson, nascido em 1937 no Reino Unido e professor na Universidade de Melbourne, abriu caminho ao *design* topológico sistemático de redes, demonstrando que a auto-organização se podia orientar com sensatez e persistência. Por fim, Omar M. Yaghi, nascido em 1965 em Amã e professor em

Berkeley, formalizou a química reticular, estendendo a síntese a materiais de grande área específica, robustez e aplicabilidade. Foi ele quem protagonizou uma comunicação pública hábil, explicando a não especialistas o que está em jogo quando se diz que um sólido “tem a área de um campo de futebol numa colher de chá”. As páginas oficiais do Nobel traçam estes perfis com detalhe, sublinhando o fio comum: a ambição de construir redes porosas úteis, compreendendo intimamente a relação entre arquitetura e função [1,2].

O que fica para o futuro imediato resume-se a prioridades científicas e tecnológicas [34]. Em separações, é crucial consolidar módulos com desempenho estável em correntes complexas e custos totais competitivos. Na captação de água atmosférica, contam a otimização termo-mecânica e a redução do custo por litro produzido. Em catálise, a integração em processos contínuos e a regeneração seletiva dos sítios ativos ditarão a adoção. Em sensores, a robustez em matrizes reais e a interoperabilidade com eletrónica de baixo consumo marcarão o ritmo da inovação. A par destes desafios, importa também explorar MOFs multivariados, onde a distribuição programável de funcionalidades no poro pode superar análogos homogêneos, oferecendo seletividade e cinética ajustadas ao alvo.

A tudo isto junta-se, de forma cada vez mais tangível, o papel da inteligência artificial ao longo do ciclo de descoberta e translação: com modelos preditivos (por exemplo, redes neuronais gráficas) a estimar estabilidade e cinética; com a otimização multiobjetivo a guiar o desenho (seleção, capacidade, custo e pegada ambiental); e com o *active learning* a encurtar ciclos de síntese/avaliação automatizadas. O impacto prático dependerá da qualidade dos dados (incluindo “resultados negativos”), de métricas e *benchmarks* comparáveis, e de modelos de processo que façam a ponte entre propriedades do material e desempenho do módulo. Em todas as frentes, a normalização de métodos e o relato rigoroso de condições operacionais continuarão a separar entusiasmo de confiança.

Há também uma dimensão cultural do prémio que merece nota. Ao coroar a construção de redes porosas, a Academia valorizou uma forma de fazer ciência que junta a paciência do cristalógrafo, a ousadia do arquiteto molecular e a tenacidade do engenheiro [6]. Valorizou, ainda, a abertura de uma linguagem comum entre disciplinas que, por vezes, caminham em paralelo: química de coordenação, ciência dos materiais, engenharia de processos, física de transportes. Os MOFs foram um ponto de encontro onde estas culturas científicas dialogaram e produziram resultados com impacto social. O reconhecimento é, neste sentido, um incentivo a continuar a percorrer o caminho da interdisciplinaridade com objetivos claros e métricas verificáveis.

Para além da ciência, há histórias humanas que inspiram. Omar M. Yaghi, nascido em Amã, na Jordânia, numa família palestina refugiada e que cresceu em condições de pobreza extrema (sem eletricidade ou água canalizada), superou as adversidades graças ao seu desejo de estudar [37]. Aos 10 anos, descobriu a química numa biblioteca escolar e, aos 15, viajou sozinho para os Estados Unidos. Décadas mais tarde, Yaghi tornou-se o fundador da Química Reticular e um dos principais criadores dos MOFs.

Concluindo, o Prémio Nobel da Química de 2025 consagra uma visão: a de que é possível desenhar materiais porosos com funções predefinidas e transformá-los em instrumentos úteis para a sociedade. Ao atribuir o prémio Nobel a Kitagawa, Robson e Yaghi, a Academia celebrou uma linha de investigação que mudou a forma de pensar os materiais e abriu novas rotas para responder a desafios nos domínios do clima, da energia, da água e da saúde. O legado imediato é um conjunto de princípios claros – modularidade

estrutural, previsibilidade topológica, robustez de ligação, funcionalização orientada e processamento inteligente – que nos guiam no desenho de sólidos onde a química acontece dentro de espaços que nós próprios criámos. O legado mais amplo é um método: em vez de descobrir ao acaso, projeta-se; em vez de aceitar o que a natureza oferece, compõe-se um mosaico com blocos de construção escolhidos e ligações pensadas; em vez de medir propriedades em abstrato, pergunta-se “para quê?” e “em que condições?”. Se a ciência do século XXI tem um desígnio, será talvez este: alinhar curiosidade e utilidade sem sacrificar nem uma nem outra. A história dos MOFs lembra-nos que isto é possível.

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, UID/50011/2025 e LA/P/0006/2020 (DOI: 10.54499/LA/P/0006/2020), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Referências

- [1] Popular information. NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach 2025. 17/10/2025. nobelprize.org/prizes/chemistry/2025/popular-information.
- [2] Advanced information. NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach 2025. 17/10/2025. nobelprize.org/prizes/chemistry/2025/advanced-information.
- [3] F.-N. Si, L. Cunha-Silva, T. Trindade, F. A. A. Paz, J. Rocha, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2098–2109. DOI: 10.1021/cg8004932.
- [4] A. Werner, *Nobel Lecture: Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen*, 1913. nobelprize.org/uploads/2018/06/werner-lecture.pdf.
- [5] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704–2710. DOI: 10.1021/ic50177a008.
- [6] C. Gropp, S. Canossa, S. Wuttke, F. Gándara, Q. Li, L. Gagliardi, O. M. Yaghi, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1255–1273. DOI: 10.1021/acscentsci.0c00592.
- [7] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962–5964. DOI: 10.1021/ja00197a079.
- [8] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554. DOI: 10.1021/ja00160a038.
- [9] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150. DOI: 10.1126/science.283.5405.1148.
- [10] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1725–1727. DOI: 10.1002/anie.199717251.
- [11] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739–1753. DOI: 10.1246/bcsj.71.1739.
- [12] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279. DOI: 10.1038/46248.
- [13] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472. DOI: 10.1126/science.1067208.
- [14] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170. DOI: 10.1126/science.1120411.
- [15] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186–10191. DOI: 10.1073/pnas.0602439103.
- [16] F. Fathieh, M. J. Kalmutezki, E. A. Kapustin, P. J. Waller, J. Yang, O. M. Yaghi, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaat3198. DOI: 10.1126/sciadv.aat3198.
- [17] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042. DOI: 10.1126/science.1116275.
- [18] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444. DOI: 10.1126/science.1230444.
- [19] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127–1129. DOI: 10.1126/science.1083440.
- [20] H. Kim, S. Yang, S. R. Rao, S. Narayanan, E. A. Kapustin, H. Furukawa, A. S. Umans, O. M. Yaghi, E. N. Wang, *Science* **2017**, *356*, 430–434. DOI: 10.1126/science.aam8743.
- [21] H.-G. Jin, P.-C. Zhao, Y. Qian, J.-D. Xiao, Z.-S. Chao, H.-L. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 9378–9418. DOI: 10.1039/D4CS00095A.
- [22] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 4192–4194. DOI: 10.1039/B718371B.
- [23] L. S. Xie, G. Skorupskii, M. Dincă, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8536–8580. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00766.
- [24] C. Ribeiro, B. Tan, F. Figueira, R. Mendes, J. Calbo, G. Valente, P. Escamilla, F. A. A. Paz, J. Rocha, M. Dincă, M. Souto, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 63–68. DOI: 10.1021/jacs.4c13792.
- [25] R. Singh, R. Gupta, D. Bansal, R. Bhatia, M. Sharma, *ACS Omega* **2024**, *9*, 7336–7356. DOI: 10.1021/acsomega.3c08060.
- [26] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jordá, H. García, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1080–1083. DOI: 10.1002/anie.200704702.
- [27] F. Jia, W. Jiang, S. Zhang, J. Jiang, Y. Liu, F. Jia, H. Yao, *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, *12*, 112925. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112925.
- [28] D. S. R. Khafaga, M. T. El-Morsy, H. Fariad, A. H. Diab, S. Shehab, A. M. Saleh, G. A. M. Ali, *RSC Advances* **2024**, *14*, 30201–30219. DOI: 10.1039/D4RA04441J.
- [29] D. Chakraborty, A. Yurdusen, G. Mouchaham, F. Nouar, C. Serre, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2309089. DOI: 10.1002/adfm.202309089.
- [30] H. U. Escobar-Hernandez, Y. Quan, M. I. Papadaki, Q. Wang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, *11*, 4219–4225. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c07276.
- [31] A. J. Rieth, A. M. Wright, M. Dincă, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 708–725. DOI: 10.1038/s41578-019-0140-1.
- [32] Q. Ma, T. Zhang, B. Wang, *Matter* **2022**, *5*, 1070–1091. DOI: 10.1016/j.matt.2022.02.014.
- [33] A. M. Wright, M. T. Kapelewski, S. Marx, O. K. Farha, W. Morris, *Nat. Mater.* **2025**, *24*, 178–187. DOI: 10.1038/s41563-024-01947-4.
- [34] L. Gagliardi, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 5711–5712. DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c01706.
- [35] Z. Zheng, O. Zhang, H. L. Nguyen, N. Rampal, A. H. Alawadhi, Z. Rong, T. Head-Gordon, C. Borgs, J. T. Chayes, O. M. Yaghi, *ACS Cent. Sci.* **2023**, *9*, 2161–2170. DOI: 10.1021/acscentsci.3c01087.
- [36] S. Badrinarayanan, R. Magar, A. Antony, R. S. Meda, A. Barati Farimani, *J. Chem. Inf. Model.* **2025**, *65*, 9049–9060. DOI: 10.1021/acs.jcim.5c01625.
- [37] J. Rocha, “Portugal quer inovar? Acolhe imigrantes talentosos”, *Jornal Público*, 12/10/2025. publico.pt/2025/10/11/ciencia/opiniao/portugal-quer-inovar-acolhe-imigrantes-talentosos-2150138.

>

João Rocha

Departamento de Química, Universidade de Aveiro

CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro
rocha@ua.pt

XXIX Encontro Luso-Galego de Química

O Forum Braga foi o palco do XXIX Encontro Luso-Galego de Química, entre os dias 10 e 12 de novembro de 2025, numa organização conjunta da Delegação de Braga da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ), do Colégio Oficial de Químicos da Galiza (COLQUIGA), da Associação de Químicos da Galiza e do Departamento de Química/Centro de Química da Escola de Ciências da Universidade do Minho.



Mesa de abertura: da esquerda para a direita, Professor Joaquim Faria (Presidente da SPQ), Professor José Manuel Meijóme (Presidente da Escola de Ciências da Universidade do Minho), Professora Sandra Paiva (Vice-Reitora para a Investigação e Inovação da Universidade do Minho), Doutor Manuel Rodríguez Méndez (Decano do Colégio Oficial de Químicos da Galiza, COLQUIGA) e Professora Susana Costa (Comissão Organizadora do XXIX Encontro Luso-Galego de Química).

Os Encontros Luso-Galego de Química, promovidos desde 1985, afirmam-se como uma iniciativa de referência na promoção da ciência e da cooperação entre Portugal e a Galiza. O Encontro Luso-Galego de Química é um modelo de cooperação transfronteiriça, acolhendo uma visão ampla da investigação científica ao serviço da sociedade. É um espaço de reflexão e de debate, motor de inovação e elo de ligação entre o conhecimento fundamental e a sua aplicação prática. É também um ponto de encontro entre diferentes gerações e nacionalidades, onde o entusiasmo dos jovens investigadores se cruza com a experiência dos investigadores seniores, fortalecendo laços académicos, científicos e humanos entre as duas regiões. O verdadeiro espírito científico ultrapassa fronteiras. A troca de ideias e a cooperação entre investigadores de diferentes países constituem o alicerce de uma ciência global, aberta e colaborativa. Quando mentes de diversas origens e culturas se encontram, a investigação ganha novas perspetivas, a inovação torna-se mais rica e as soluções tornam-se mais abrangentes. É nesta partilha de saberes e experiências que a ciência encontra a sua maior força transformadora.

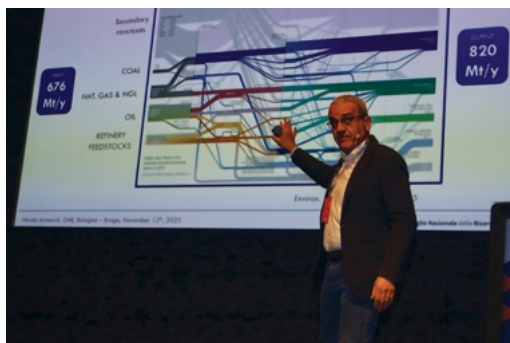
O XXIX Encontro Luso-Galego de Química manteve-se fiel ao seu espírito original, tendo reunido mais de 400 participantes provenientes de Portugal, Espanha, Brasil, México e Itália, que apresentaram mais



Membros da Comissão Diretiva dos Encontros Luso-Galego: da esquerda para a direita, Professor Baltazar Castro (FCUP), Doutor Manuel Rodríguez Méndez (COLQUIGA), Professor Carlos Afonso (FFUP), Professora Susana Costa (ECUM) e Professor Victor Freitas (FCUP).

de 400 comunicações científicas, num programa com quatro sessões paralelas dedicadas a diversas áreas da Química. Ao longo de três dias, o Encontro distinguiu-se pela diversidade temática, abrangendo desde a química fundamental às aplicações tecnológicas e interdisciplinares. O programa científico integrou lições plenárias de investigadores de reconhecido mérito internacional, que abordaram temas de grande relevância para o futuro da ciência e da sociedade. A sessão inaugural esteve a cargo de Nicola Armaroli (*Instituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, Consiglio Nazionale delle Ricerche - CNR-ISOF, Itália*), com a palestra *"The great energy transformation: Challenges for science and beyond"*, centrada no papel fundamental da Química na transição energética. Pastora Bello Bugallo (Universidade de Santiago de Compostela, Espanha) apresentou a análise de sistemas para um crescimento regenerativo e o papel da Química nesse processo; Nuno Mateus (Universidade do Porto) explorou a cor e a bioatividade de derivados de antocianinas, com aplicação nas indústrias alimentar, cosmética e farmacêutica; Antonio Echavarren (*Institut Català d'Investigació Química - ICIQ, Espanha*) abordou *"Gold-Catalyzed Molecular Gymnastics"*, sobre a construção de moléculas complexas usando catalisadores de ouro, e Verónica Bermudez (Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro) falou sobre os desafios e oportunidades na descoberta de materiais para uso em edifícios inteligentes e energeticamente sustentáveis. No primeiro dia do Encontro realizou-se também o Simpósio *"Produção e Armazenamento de Energia"* dedicado aos desafios da transição energética e à procura de soluções sustentáveis para o futuro. O Simpósio foi dinamizado pelo grupo de trabalho de Energia Sustentável da Red CRUSOE (Conferência de Reitores das Universidades e Institutos Politécnicos do Sudoeste Europeu).

Na sessão de encerramento do Encontro foi entregue o Prémio Fundação Ramón Areces, que



■ Palestra inaugural pelo Professor Nicola Armaroli (CNR-ISOF, Itália).

distingue um(a) jovem investigador(a) pela melhor comunicação oral apresentada. O prémio visa incentivar a formação de excelência e promover o intercâmbio de conhecimento científico. O premiado foi o investigador Xavier Correia com a comunicação intitulada “*Discovery of potent modulators of the dopamine D₂ receptors with enhanced biochemical stability for Parkinson’s therapy*”, afiliado no LAQV/REQUIMTE da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e UCIBIO da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.



■ Prémio Fundação Ramón Areces: da esquerda para a direita, Professora Susana Costa (Comissão Organizadora) e o investigador Xavier Correia, afiliado no LAQV/REQUIMTE (FCUP) e UCIBIO (FFUP).

O Encontro encerrou com um balanço extremamente positivo, e a elevada adesão demonstrou não apenas o dinamismo da comunidade científica, mas também a relevância crescente deste evento. Um dos aspetos mais marcantes foi a forte presença de investigadores jovens, que apresentaram os seus trabalhos sob a forma de comunicações orais e nas sessões de comunicações em painel, beneficiando de um espaço privilegiado para divulgar a sua investigação e estabelecer contactos para as suas carreiras futuras. A qualidade das apresentações e a maturidade científica demonstrada evidenciaram o talento emergente que continua a renovar e a fortalecer a área da química, uma ciência central na sociedade moderna. Em domínios como o ambiente, a energia, a alimentação, a saúde e a água, os químicos contribuem diariamente para um futuro mais equilibrado, seguro e sustentável.



■ Plateia da Grande Auditorio do Forum Braga.

O entusiasmo gerado nesta edição deixa antever uma próxima edição muito participada, que irá decorrer em Pontevedra, Espanha, em novembro de 2026.

A comissão científica, a comissão organizadora local e a comissão organizadora nacional agradecem a todos os participantes, esperando que estes dias tenham sido de partilha, inspiração e construção de novos caminhos para a ciência, a cooperação e o progresso comum, pilares fundamentais de um futuro melhor.

Mais informações sobre o Encontro em xxixel-gq.events.chemistry.pt/pt.

>

Susana Costa

spc@quimica.uminho.pt

International Joint Meeting GLUPOR 15 & GLYCOTwinning 2025

De 15 a 17 de setembro de 2025, Coimbra acolheu o encontro conjunto GLUPOR 15 & GLYCOTwinning 2025, no Convento São Francisco, reunindo a comunidade de glicocientistas num dos mais emblemáticos espaços culturais da cidade. Esta edição teve um

significado especial: assinalou os 30 anos decorridos desde o 1.º Encontro do Grupo de Glúcidos da SPQ, realizado em Lisboa.

O programa científico integrou conferências plenárias, palestras convidadas, comunicações orais, *flash talks* e comunicações em painel, abrangendo um conjunto diversificado de áreas: glicobiologia na saúde e na doença; glicobiologia microbiana e interações hospedeiro-micróbio; (bio)síntese, análise estrutural e reconhecimento molecular; hidratos de carbono na

ciência dos alimentos e agricultura; glic(ómica) e descoberta de biomarcadores; e materiais à base de hidratos de carbono com aplicações em medicina, biotecnologia, indústria, património e sustentabilidade ambiental.

A sessão de abertura contou com Salomé Pinho (i3S, Portugal), que falou sobre o papel das glicanas como reguladoras da resposta imune na inflamação, autoimunidade e cancro. Entre as sessões plenárias destacaram-se intervenções de Paula Videira (UCIBIO/NOVA, Portugal), Jesús Jiménez-Barbero (CICbioGUNE, Espanha) e Peter Seeberger (Max Planck, Alemanha), abordando, respetivamente, glicosilação em cancro e doenças raras, reconhecimento de glicanas por RMN e síntese automatizada de glicanas.

O Encontro registou 106 participantes de 11 países, sinal da vitalidade e relevância internacional da área, bem como da capacidade de mobilização do consórcio GLYCOTwinning. Para além das sessões temáticas e da publicação do Livro de Resumos digital, o congresso promoveu momentos de *networking*, incluindo receção de boas-vindas e jantar do congresso na Cervejeira Praxis com Fado de Coimbra, reforçando a vertente de intercâmbio científico e cultural.

Um momento alto foi o lançamento do “Prémio Amélia Pilar Rauter para Jovens Cientistas”, que homenageou a Química portuguesa e pioneira da química dos glúcidos em Portugal, sublinhando a aposta na excelência e renovação geracional. A organização atribuiu ainda os prémios de Melhor Comunicação Oral, Melhor Comunicação em Painel e Melhor *Flash Talk*, reconhecendo a qualidade dos trabalhos apresentados.

No plano institucional, a organização destacou a colaboração contínua entre as equipas das Universidades de Coimbra e Aveiro e do consórcio GLYCOTwinning, lideradas por Nuno Empadinhas, Elisabete Coelho e Filipa Marcelo, respetivamente, cuja articulação foi apontada como decisiva para o sucesso do Encontro. Foi igualmente salientado o papel de Angelina Palma,



Sessão de abertura.



Participantes do Encontro.

enquanto presidente do Grupo de Glúcidos da SPQ, pela liderança e apoio à comunidade.

O GLUPOR 15 & GLYCOTwinning 2025 afirmou-se como fórum agregador das glicociências ao nível nacional e internacional, onde métodos de síntese e análise conviveram com aplicações em saúde, microbioma, materiais e sustentabilidade, e onde Coimbra voltou a ser palco de novas parcerias e ideias transformadoras. A organização anunciou que a próxima edição, GLUPOR16, decorrerá em Aveiro, em setembro de 2027.

Mais informações acerca do evento em glupor15.events.chemistry.pt.

>
Nuno Empadinhas
nuno.empadinhas@uc.pt

>
Elisabete Coelho
ecoelho@ua.pt

>
Filipa Marcelo
filipa.marcelo@fct.unl.pt

6th International Conference on **Risk Assessment of Pharmaceuticals in the Environment**

Nos dias 20 e 21 de outubro de 2025, a Universidade de Aveiro acolheu a *6th International Conference on Risk Assessment of Pharmaceuticals in the Environment* (ICRAPHE 2025), Encontro dedicado às múltiplas dimensões da presença de fármacos no ambiente. O evento, que contou com o apoio institucional da Universidade de Aveiro e do Centro de Estudos do

Ambiente e do Mar (CESAM), integrou o programa comemorativo dos 50 anos do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Iniciado em 2016, em França, o ICRAPHE consolidou-se ao longo dos últimos nove anos como um fórum de referência para a partilha e discussão dos avanços científicos relacionados com a presença de fármacos

no ambiente. A 6.ª edição contou com a presença de 90 participantes de 15 países diferentes, entre investigadores, estudantes de mestrado e doutoramento, e representantes da indústria. O evento destacou-se como espaço privilegiado para troca de ideias e criação de novas colaborações, sublinhando resultados recentes e prioridades de investigação, abordando a enorme multidisciplinaridade desta área de investigação.

A sessão de abertura contou com a presença de Artur Silva (Vice-Reitor da Universidade de Aveiro), Amadeu Soares (Diretor do CESAM, Universidade de Aveiro), Armando Silvestre (Diretor do Departamento de Química, Universidade de Aveiro), e Vânia Calisto (Presidente da Divisão de Química Analítica da SPQ e Presidente da Comissão Organizadora do evento).



Sessão de abertura.

O programa científico integrou palestras plenárias proferidas por Sibel A. Ozkan, Professora da Universidade de Ankara (Turquia), abordando o tema “*Advances and Challenges in Molecularly Imprinted Electrochemical Sensors for Environmental Applications*”, Gianluca Li Puma, Professor da Universidade de Palermo (Itália), que falou acerca de “*Intensification of Advanced Oxidation Processes in Multi-Scale Reactors for the Removal of Pharmaceuticals in Water*” e Rosa Freitas, Professora da Universidade de Aveiro (Portugal), com a palestra “*Pharmaceutical Pollution Meets Climate Pressure: Aquatic Ecosystems at a Crossroads*”. Como oradores convidados, o evento contou com a palestra de Rudolf Schneider, Diretor da Divisão de Análise Ambiental do Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) (Alemanha), Abraham Esteve Núñez, Professor da Universidade de Alcalá (Espanha), Lucia De Marchi, Investigadora da Universidade de Pisa (Itália), e Ana Rita Lado Ribeiro, Investigadora da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (Portugal). Para além das palestras, foram ainda apresentadas 26 comunicações orais e 39 comunicações em painel. Entre os vários temas abordados durante estes dois dias destacam-se as apresentações de trabalho com foco em novas técnicas analíticas para a deteção de fármacos em matrizes ambientais, estratégias de remediação a aplicar em ambientes contaminados, e

avaliação de impactos ecotoxicológicos, contribuindo para uma compreensão mais abrangente dos riscos ambientais reais. Além da componente científica, houve ainda um momento de convívio mais informal, incluindo um passeio de moliceiro pelos canais da Ria de Aveiro seguido do jantar do evento, reforçando os momentos de *networking* entre participantes.



Auditório durante as sessões científicas do evento.

Na sessão de encerramento foram distinguidas as melhores comunicações, com prémios patrocinados pela Divisão de Química Analítica da SPQ e pela empresa *ReadyToPub*. Entre os prémios da Divisão de Química Analítica da SPQ, destacam-se as distinções para melhor comunicação oral atribuídas a Flavia M. Chiappara (*Dublin City University*, Irlanda) e a Pedro M. C. Matias (*Universidade de Coimbra*, Portugal), e a distinção para melhor *poster* que foi atribuída a Anna Białk-Bielińska (*University of Gdańsk*, Polónia). O prémio *ReadyToPub* foi concedido exclusivamente a estudantes, tendo sido premiados Sofia C. Walzer (*King Abdullah University of Science and Technology*, Arábia Saudita), com o prémio de melhor comunicação oral, Beatriz Valadares (*Universidade de Aveiro e Escola de Saúde de Coimbra*, Portugal) e Beatriz Suordem (*Universidade do Porto*, Portugal), com o prémio de melhor comunicação em painel.

Salienta-se ainda o papel decisivo dos patrocinadores no sucesso do evento. O *Prince Sultan Bin Abdulaziz International Prize for Water* (PSIPW) apoiou a participação de três oradores e três estudantes internacionais. A *Hamamatsu*, a *Unicamp*, e a *ReadyToPub* marcaram presença com expositores, promovendo uma maior visibilidade da empresa junto dos participantes. O evento contou ainda com o apoio financeiro da *Hanna* e *LabCollector*. A participação destas empresas permitiu a promoção dos seus produtos entre a comunidade científica, fomentando a ligação e a partilha de conhecimento entre as empresas e os investigadores.

No final do evento foi anunciado que a próxima edição do ICRAPHE será realizada em Barcelona, nos dias 9 a 11 de novembro de 2026, onde esperamos voltar a reunir esta comunidade científica!



Comissão Organizadora.

A comissão organizadora agradece a todos os participantes, palestrantes, instituições, patrocinadores e comissão científica que contribuíram para o sucesso desta edição do ICRAPHE.

Mais informações acerca do evento em icraphe-2025.events.chemistry.pt.

>

Vânia Calistovania.calisto@ua.pt

>

Goreti Pereiragoreti.pereira@ua.pt

Conferência Final Internacional do Projeto Europeu **SupraLife**

A conferência final internacional do projeto europeu *Twinning SupraLife* (Grant Agreement No. 101079482), intitulada “Biomateriais e Sistemas Supramoleculares Multifuncionais para Aplicações Biomédicas”, decorreu na Universidade de Aveiro, entre os dias 29 de setembro e 3 de outubro de 2025.

Este evento contemplou um programa científico de excelência compreendendo 15 palestras plenárias proferidas por cientistas de renome internacional e qualidade científica provenientes de oito países: Samuel Stupp (Universidade de Northwestern, EUA), E. W. “Bert” Meijer, Patricia Dankers e Carlijn Bouten (Universidade Tecnológica de Eindhoven, Países Baixos), João Mano (Universidade de Aveiro, Portugal), Luisa De Cola (Universidade de Milão, Itália), Matthew Webber (Universidade de Notre Dame, EUA), Colin Bonduelle (Universidade de Bordéus, França), Cecília Roque (Universidade NOVA de Lisboa, Portugal), Marcy Zenobi-Wong (ETH Zurique, Suíça), Tina Vermonden (Universidade de Utrecht, Países Baixos), Christoph Weder (Universidade de Fribourg, Suíça), Job Boekhoven (Universidade Técnica de Munique, Alemanha), Alberto Saiani (Universidade de Manchester, Reino Unido) e Ian Hamley (Universidade de Reading, Reino Unido).

As palestras centraram-se em tópicos que incluíram: materiais e sistemas supramoleculares biomiméticos, bioinspirados e bioativos; polímeros supramoleculares (multi)funcionais; hidrogéis dinâmicos, injetáveis e responsivos; (bio)materiais multifuncionais 3D e 4D (bio)impressos; estruturas/sistemas/biomateriais multi-escala; materiais híbridos; superfícies e estruturas bioinstrutivas. Foram ainda abordadas as suas aplicações na triagem e libertação controlada de fármacos, biossensores, nanomedicina, diagnóstico, teranóstica, engenharia de tecidos e medicina regenerativa.

O programa científico incluiu ainda apresentações orais e em painel por parte de estudantes e investigadores doutorados em estágios iniciais e intermédios de carreira e contou com a presença de mais de 134

Participantes presentes no programa científico da conferência final do projeto *SupraLife*.

participantes oriundos de 12 países.

Foram atribuídos prémios às três melhores apresentações orais: Stefan Mommer, ETH Zurique, Suíça, patrocinado pela empresa Metatissue, *spin-off* da Universidade de Aveiro; Sanne van de Looij, Universidade de Utrecht, Países Baixos, patrocinado pela empresa Soquímica; Elena Spezzani, Universidade de Parma, Itália, patrocinado pelas empresas Alfagene e Thermo Fisher Scientific.

Foram ainda atribuídos prémios às três melhores comunicações em painel patrocinados pela *Royal Society of Chemistry* (RSC): Thibault Sampon, Universidade de Maastricht, Países Baixos, patrocinado pela revista *Journal of Materials Chemistry B*; Mariana Carreira, Universidade de Aveiro, Portugal, patrocinado pela revista *Biomaterials Science*; Lorenzo Fumagalli, Politécnico de Milão, Itália, patrocinado pela revista *Materials Advances*.

A conferência contemplou inúmeras atividades de *networking* entre participantes, os quais salientaram a excelência do evento e a oportunidade de partilharem os seus trabalhos de investigação, aprenderem e interagirem com os pares e palestrantes de renome internacional no domínio dos biomateriais e sistemas supramoleculares multifuncionais.

Mais informações acerca deste evento podem ser obtidas através do [website](http://supralife.eu/finalconference) supralife.eu/finalconference e nas redes sociais LinkedIn ([linkedin.com/in/supralife-eu](https://www.linkedin.com/in/supralife-eu)) e X (x.com/SupraLife_EU).

>

João Borgessupralife@ciceco.ua.pt

II International Meeting Molecules4Life

O II International Meeting Molecules4Life decorreu entre os dias 10 e 12 de setembro de 2025 na Escola de Ciências da Vida e Ambiente (ECVA) da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD), em Vila Real. À semelhança da 1.^a edição, realizada em setembro de 2023, tratou-se de uma organização conjunta do Centro de Química-Vila Real (CQVR) e da Sociedade Portuguesa de Química.



Cerimónia de abertura.

Este segundo Encontro, subordinado ao tema geral *Molecules4...Sustainable Development*, foi dedicado a cinco grandes tópicos que contribuíram para compreender e criar soluções sustentáveis com vista à proteção ambiental: Fluxos Moleculares com Impactos Ambientais, Remediação Ambiental e Controle da Poluição, Materiais Sustentáveis, Materiais para Energia e Segurança Alimentar e Tecnologias *Clean Label*.

O congresso contou com seis conferências plenárias, quatro comunicações convidadas (*keynotes*), 40 apresentações orais e 31 comunicações em painel, tendo reunido cerca de 120 participantes de vários pontos do país, bem como do País de Gales, Bélgica, Espanha, Itália, Áustria, Polónia, Arábia Saudita e Ucrânia.



Foto de grupo na Quinta da Avessada.

As conferências plenárias, com comunicações de excelência, analisaram os últimos desenvolvimentos científicos, novas tecnologias e tendências futuras nos diferentes tópicos do Encontro. Foram apresentadas pelo Prof. Martin Wagner (Universidade de Viena) - “*A glimpse on emerging hazards: the FoodSafer Project*”, Prof. Dave Chadwick (*Bangor University*,

País de Gales) - “*Effects of extreme weather events on soil health and greenhouse gas emissions from agricultural land*”, Prof. Sixto Malato (Plataforma Solar de Almería, Espanha) - “*Solar photochemical processes: applications and photoreactors*”, Prof. Raf Dewil (Univ. of Leuven, Bélgica) - “*Exploring novel advanced catalytic techniques for the degradation of emerging pollutants in water*”, Prof. Pedro Fardim (Univ. of Leuven, Bélgica) - “*Polysaccharides as future sustainable materials*” e Prof. Adélio Mendes (FEUP) - “*Green Energy from methanol to produce H₂ and CO₂*”.



Palestra convidada pelo Professor Sixto Malato.

As *keynotes* convidadas foram da responsabilidade da Prof.^a Stefania Specchia (*Politecnico di Torino*, Itália) - “*Sustainable electrocatalysts for low-temperature fuel cells*”, Prof. Antonio Morata (Univ. Politécnica de Madrid, Espanha) - “*Emerging non-thermal technologies for the extraction and preservation of wine molecules with sensory impact*”, Dr.^a Ana Fernández-Jiménez (*Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja*, Madrid, Espanha) - “*Development of low-carbon cements (LCCM) by alkaline activation technology*” e Prof. Eduardo Silva (Univ. de Aveiro) - “*Geological Resources and Human Activities: Environmental impacts versus Geohealth*”.

O II International Meeting Molecules4Life premiou as melhores comunicações orais e em painel, atribuindo as seguintes distinções:

- Melhor Comunicação Oral: Rafael Cabral, do Instituto Superior Técnico (Lisboa), com a comunicação “*Bioactive coordination compounds in biopolymer matrices: an antimicrobial coating strategy*”.
- Melhor Comunicação em Painel: Rafael Muñoz, do Eduardo Torroja Institute for Construction Sciences (Madrid), com a comunicação “*Assessing the recycling of a petrochemical catalyst waste into ceramics to enable sustainable environmental remediation*”.

O evento também proporcionou diversas oportunidades de *networking*. O programa social incluiu um Porto de Honra, acompanhado por algumas especialidades gastronómicas típicas da cidade de Vila Real, e

uma visita guiada a uma adega em Favaio, onde foi apresentado o processo tradicional de vinificação dos vinhos do Porto e Moscatel, finalizando com um jantar típico do Douro (Quinta da Avesada), que reforçou o ambiente de convivialidade entre os participantes.

A Comissão Organizadora desta 2.ª edição do *Molecules4Life* agradece a todos os participantes, palestrantes e patrocinadores que contribuíram para o seu sucesso, estabelecendo, desde já, o desafio e o

convite para participarem na 3.ª edição a realizar em setembro de 2027, na UTAD.

Mais informações acerca deste evento disponíveis em molecules4life-2025.events.chemistry.pt.

>
José Alcides Peres
jperes@utad.pt

>
Maria Cristina Fialho Oliveira
mcris@utad.pt

QORGame - O Jogo de Tabuleiro como Ferramenta de Translação do Conhecimento Científico e Otimização de Recursos Laboratoriais em Química Orgânica

Fruto da colaboração entre os Professores Mário Gomes, João Avó e Carina Crucho, o jogo de tabuleiro QORGame - *An Adventure in the Land of ORGO* - foi oficialmente apresentado no dia 7 de novembro na Escola Superior de Saúde de Lisboa (ESSL). Este projeto representa uma abordagem inovadora à Gamificação, utilizando a exploração de técnicas laboratoriais e reações químicas para revolucionar o ensino da Química Orgânica.



Apresentação do jogo QORGame pelos autores João Avó, Carina Crucho e Mário Gomes.

O QORGame constitui um marco na transferência do conhecimento científico para a prática pedagógica no ensino superior. Financiado pela 9.ª edição do IDI&CA (Programa de Incentivo à Investigação, Desenvolvimento, Inovação e Criação Artística do Politécnico de Lisboa), o QORGame destaca-se como um produto de investigação que adota uma abordagem criativa e não convencional para a disseminação científica.

O projeto surge como uma resposta à necessidade de adaptar as metodologias de ensino da Química Orgânica a um público-alvo que exige formatos mais interativos e envolventes como são exemplo os alunos do 1.º ano da unidade curricular em causa. A sua génese, durante o período pandémico, sublinha a resiliência e a capacidade de inovação da equipa docente em manter a qualidade do ensino prático.

O QORGame insere-se na metodologia de Gaming,



QORGame "Uma Aventura n'O Mundo de ORGO".

especificamente ao nível da Ludificação, transformando conteúdos científicos complexos em desafios lúdicos. Esta abordagem capitaliza a componente emocional do jogo, o desejo de vencer, para potenciar a motivação e, consequentemente, a retenção do conhecimento.

A eficácia pedagógica do jogo foi validada em contexto de sala de aula, com o Professor Mário Gomes a referir que a sua implementação inicial resultou em "maiores taxas de sucesso, notas mais elevadas", evidenciando o impacto positivo na aprendizagem dos estudantes.

Um dos aspetos mais relevantes do QORGame, particularmente para as instituições de ensino, reside na sua contribuição para a otimização de recursos e sustentabilidade laboratorial. O jogo é apresentado como uma alternativa viável e económica a certas práticas laboratoriais.

Esta característica confere ao QORGame um valor estratégico, alinhando a inovação pedagógica com a gestão eficiente de recursos. A sua versatilidade permite ainda que os docentes adaptem a dinâmica do jogo a diferentes contextos de aulas teórico-práticas e laboratoriais.

O projeto, que contou com a colaboração da Nova Gráfica do Cartaxo para a produção de alta

qualidade, afirma-se como um modelo de excelência na forma como a investigação fundamental pode ser transposta para ferramentas de ensino com impacto direto e mensurável.

Face aos resultados promissores obtidos em contexto de sala de aula, que demonstram o impacto positivo do QORGame na motivação e sucesso dos estudantes, e considerando a sua abordagem inovadora e sustentável, a Divisão de Ensino e Divulgação da Química (DEDQ) aconselha vivamente todos os interessados a contactarem os autores para um maior esclarecimento

sobre a sua implementação e potencial pedagógico.

Para assistir à sessão pode aceder ao link: youtube.com/watch?v=5PPrdDjsGeM&t=355s.

Contato dos autores: Mário Gomes (mjgomes@estesl.ipl.pt), João Avó (avo@fct.unl.pt), Carina Crucho (carina.crucho@fct.unl.pt).

>

Tânia Coelho

Presidente da DEDQ

tania.coelho@spq.pt

Daniel Costa vence a 1.^a edição do Concurso **YEuCat: Research in a Nutshell**



Daniel Costa, estudante de Doutoramento no Instituto Superior Técnico, venceu a 1.^a edição do Concurso: *Research in a Nutshell* da Young European Catalysis Network (YEuCat), que teve lugar em Trondheim, Noruega durante a conferência EuropaCat2025.

A sua investigação centra-se principalmente na aplicação de métodos de aprendizagem automática e inteligência artificial para melhorar o *design* de catalisadores e automatizar a extração de dados de catálise.

O concurso YEuCat: *Research in a Nutshell* tem como objetivo reconhecer os esforços notáveis de



jovens investigadores (estudantes de doutoramento e pós-doutoramento em início de carreira) na comunicação das suas investigações de forma acessível e envolvente. Mais informações sobre este prémio em ntnu.edu/europacat2025/yeucat-contest.

>

Bruno Machado

brunofm.feup@gmail.com

Prémio EuChemS de Inovação Industrial 2024 Atribuído a **Magnus J. Johansson**

O Dr. Magnus J. Johansson, da AstraZeneca Gothenburg, venceu o Prémio de Inovação Industrial de 2024 da EuChemS, em reconhecimento pelas suas contribuições pioneiras para a catálise de precisão, química medicinal sustentável e integração da química verde na descoberta de medicamentos. O Prémio EuChemS de Inovação Industrial reconhece as realizações notáveis de investigadores ou equipas que trabalham em química industrial, incluindo colaborações conjuntas com instituições académicas e institutos de investigação.

As contribuições científicas de Magnus Johansson abrangem a catálise de metais de transição, ativação C-H, fotorredução química e biocatálise. Na AstraZeneca, desempenha um papel de liderança na definição da estratégia global de síntese e combina catálise de precisão com sustentabilidade para acelerar a

2024 INDUSTRY INNOVATION AWARD

Awarded to Magnus J. Johansson



descoberta de medicamentos.

Mais informações acerca deste prémio disponíveis em euchems.eu/awards/euchems-industry-innovation-award.

>

Bruno Machado

brunofm.feup@gmail.com

O Associativismo em Ciência e a sua expressão na Química,

de José Simões Redinha

O livro *O Associativismo em Ciência e a sua expressão na Química*, de José Simões Redinha, publicado pela Imprensa da Universidade de Coimbra em 2024, constitui um testemunho singular sobre a importância das sociedades científicas e do espírito associativo no desenvolvimento da ciência, com especial atenção ao caso da Química.

Partindo de uma leitura histórica da evolução da ciência, desde a sua organização nas academias da modernidade até à consolidação das disciplinas e ao papel central das universidades, o autor sublinha que o progresso científico nunca se fez apenas de descobertas individuais. Pelo contrário, afirma-se como resultado de redes de cooperação, de espaços institucionais e de estruturas organizadas de partilha do conhecimento. É neste contexto que o associativismo assume lugar determinante, permitindo não só a circulação de ideias e a construção de comunidades de prática, mas também a legitimação social e cultural da própria ciência.

Na segunda parte do livro, Redinha centra a sua atenção na Química, disciplina que conheceu uma afirmação notável em Portugal ao longo do século XX, muito graças ao trabalho desenvolvido em sociedades científicas, revistas especializadas e encontros regulares entre investigadores. O autor identifica o papel decisivo que a Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) desempenhou e continua a desempenhar neste processo, como guardiã da memória coletiva da comunidade química nacional e como motor do seu dinamismo científico e cultural.



Imprensa da Universidade de Coimbra
 ISBN: 978-989-26-2597-3
 eISBN: 978-989-26-2598-0
 DOI: 10.14195/978-989-26-2598-0
 Páginas: 202
 Edição: Agosto, 2024

Lido hoje, após o falecimento do Professor José Simões Redinha em 2025, este livro adquire um significado particularmente profundo. A dedicatória pelo próprio punho inscrita no frontispício representa uma homenagem à SPQ, instituição com a qual manteve uma relação constante ao longo de mais de seis décadas de atividade, mas também um apelo à valorização da vida associativa como condição essencial para o progresso da ciência. É um gesto que podemos interpretar como um verdadeiro testamento intelectual: a ciência, e em particular a Química, não se faz apenas em laboratórios ou salas de aula, mas sobretudo em comunidades coesas e ativas, capazes



de cultivar memória, partilha e inovação. E reforça, de forma algo benevolente, mas muito apropriada, o sentido de que a SPQ tem legitimidade histórica como guardadora da memória e da vitalidade da química em Portugal, e da responsabilidade que tal legado acarreta.

O livro é, assim, de leitura indispensável para todos os que se interessam pela história da ciência em Portugal e, em especial, para a comunidade de químicos portugueses. Mais do que um exercício erudito de síntese histórica, trata-se de uma obra que convida à reflexão sobre o presente e o futuro da nossa disciplina.

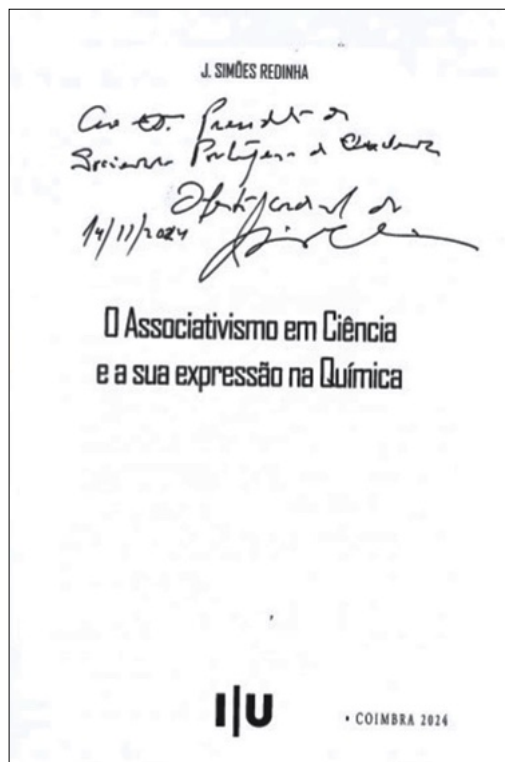
A SPQ, ao receber esta dedicatória, vê também reconhecida a centralidade do seu papel. Ao lembrarmos a figura de José Simões Redinha e ao revisitarmos o seu contributo intelectual, cabe-nos dar continuidade ao espírito associativo que ele tão bem soube compreender e valorizar. E desta forma retribuímos, de forma sentida, a homenagem que muito nos honra, reafirmando laços de reconhecimento mútuo entre o autor e a SPQ.

>

Joaquim Faria

Presidente da SPQ

jlfaria@fe.up.pt



A Química do Silêncio Molecular: Adormecer em Segundos, Acordar em Paz



Dr.ª Genoveva – Médica Anestesista

>

Interação Química com

Maria José Lourenço

mjlourenco@ciencias.ulisboa.pt

Genoveva Martins

gecamartins@gmail.com

A Interação Química aproximou-se devagarinho da médica anestesista Genoveva. Num “até já” viajámos pela sua vida pessoal e profissional. De raízes alentejanas, diz-se um bom garfo! Não resiste a uma retrosaria, adora fazer trabalhos manuais, cozinhar e viajar. Licenciou-se em medicina pela Universidade de Lisboa em 1984. É especialista em anestesiologia e reanimação desde 1994. Defende o poder da Química nas nossas vidas e manipula há vários anos algumas moléculas como interruptores que nos adormecem instantaneamente e outras que nos acordam com uma sensação extrema de paz e de total descanso. Genoveva é uma MULHER culta, confiante, carinhosa, amante da VIDA, profundamente conhecedora da sua profissão. Periodicamente, a avó Veva junta a sua grande família à mesa numa enorme animação onde ninguém adormece.

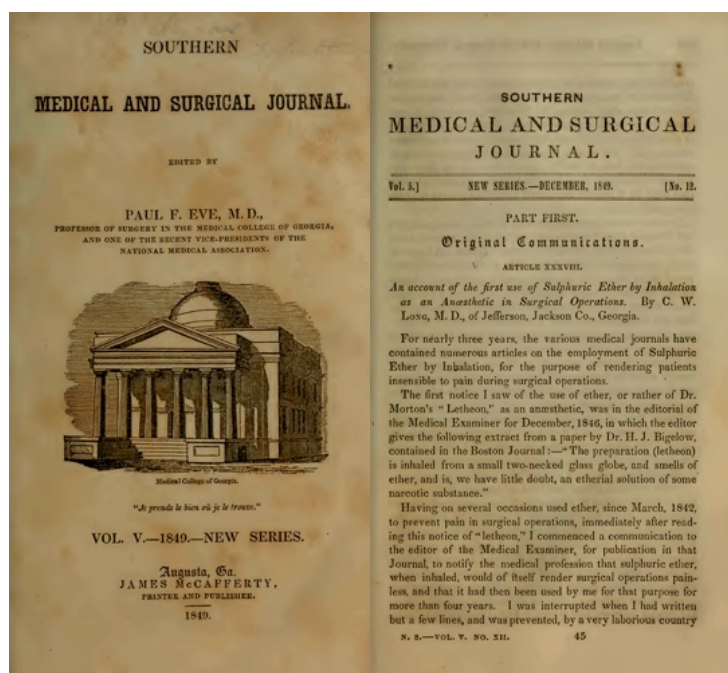
“Substâncias misteriosas transformaram dor em alívio.”

O ponto de partida desta entrevista – *A Química do Silêncio Molecular: adormecer em segundos, acordar em paz* – surgiu de uma conversa inicial em que explorámos juntas parte da história da anestesia, passagens que também encontrará no texto que se segue. Antes de avançar, convidamos-vos a fechar os olhos e a viajar connosco até um tempo em que a dor era inevitável e cada procedimento médico era temido. Foi graças a médicos, farmacêuticos e visionários que ousaram enfrentar este sofrimento que este destino começou a mudar. Substâncias misteriosas transformaram dor em alívio. Este é também um tributo à coragem, à ciência e à busca incansável pelo bem-estar humano.

A anestesia representa uma das maiores revoluções da medicina moderna, transformando procedimentos antigamente marcados pela dor e pelo sofrimento em intervenções seguras e controladas. A sua evolução decorreu ao longo de um percurso histórico complexo, marcado pelas contribuições determinantes de vários investigadores para o aperfeiçoamento contínuo de técnicas e anestésicos cada vez mais eficazes.

“... um evento, conhecido como Ether Day, marcou simbolicamente o nascimento da anestesia moderna.”

Crawford Williamson Long (1815-1878), médico e farmacêutico americano, realizou o primeiro uso documentado de éter como anestésico cirúrgico em 1842, embora o seu trabalho só tenha sido publicado sete anos mais tarde, atrasando o reconhecimento do seu contributo pioneiro. No dia 16 de outubro de 1846, o dentista norte-americano William Thomas Green Morton (1819-1868) demonstrou publicamente, no *Massachusetts General Hospital*, a eficácia do éter inalado - um evento, conhecido como *Ether Day*, marcou simbolicamente o nascimento da anestesia moderna. A partir daí, a anestesia passou de curiosidade experimental a ferramenta essencial na prática cirúrgica. Apesar disso, e embora a anestesia já fosse conhecida em várias partes do mundo, a Associação Médica da Geórgia viria a reconhecer, em 1852, Crawford Williamson Long como o primeiro médico a utilizar o éter em cirurgias e o verdadeiro pioneiro da cirurgia sem dor.



Primeira página do artigo de Crawford Williamson Long [1].

Outros protagonistas tiveram igualmente um papel essencial na construção desta área da medicina. Horace Wells (1815-1848), dentista americano, utilizou o uso do óxido nitroso ou protóxido de nitrogénio em odontologia [2], atualmente o aditivo alimentar E942 [3]. James Young Simpson (1811-1870), obstetra escocês e professor de obstetrícia da Universidade de Edimburgo, destacou-se por popularizar o uso do clorofórmio (CHCl_3) como anestésico [4], nomeadamente no parto - área em que fez a sua contribuição mais marcante. Apesar de posteriormente abandonado devido à sua toxicidade [5], o clorofórmio ganhou grande aceitação após ser administrado pelo Dr. John Snow (1813-

-1858), médico inglês (considerado igualmente o pai da epidemiologia), à Rainha Vitória no nascimento do Príncipe Leopoldo, conferindo aceitação social à prática. "On 4 November 1847, James Young Simpson raised a tumbler containing liquid chloroform to his nose, took a deep breath and immediately became unconscious. When he recovered a few minutes later he knew that he had found the general anaesthetic that he had been searching for" [6].

Para além da anestesia obstétrica, Simpson aperfeiçoou o *design* dos fórceps obstétricos, ainda hoje conhecidos como "Fórceps de Simpson". Foi também um defensor da reforma hospitalar, da higiene médica e apoiou a presença de parteiras nos hospitais. Nos últimos anos de vida, empenhou-se na defesa do acesso das mulheres ao ensino médico, tendo contribuído para a entrada de Sophia Jex-Blake (1840-1912), líder do grupo conhecido como "As Sete de Edimburgo", que estiveram presentes no motim de 18 de novembro de 1870, denominado *Surgeons' Hall Riot* [7,8].

Fidel Pagés (1886-1923), médico militar espanhol, descreveu pela primeira vez a anestesia epidural e August Bier (1861-1949), cirurgião alemão, desenvolveu a técnica da raquianestesia, estabelecendo os fundamentos da anestesia regional. Estes avanços abriram caminho para uma especialidade médica que, ao longo do século XX e início do século XXI, integrou novos fármacos, métodos de monitorização avançada e tecnologias que aumentaram a segurança do ato anestésico [7,9].

Um marco não apenas na medicina, mas também na arte, *The First Operation Under Ether* (óleo sobre tela, iniciada em Paris em 1882 e concluída por volta de 1893), do pintor norte-americano Robert Cutler Hinckley (1853-1941), atualmente em exibição permanente na biblioteca *Lamar Soutter, UMass Chan Medical School*, Boston, captura com precisão e dramatização a primeira demonstração pública bem-sucedida de anestesia com éter. O dentista William Thomas Green Morton administrou o éter ao paciente Edward Gilbert Abbott (1825-1855), enquanto o cirurgião John Collins Warren (1778-1856) removia um tumor no pescoço. Esta obra, que eternizou um momento histórico, transformando-o em ícone cultural e artístico, simboliza o nascimento da anestesia moderna e recorda-nos como o conhecimento médico, a técnica e a criatividade humana se entrelaçam.

Atualmente, a anestesia é uma disciplina amplamente consolidada e fundamental para a medicina moderna, conjugando conhecimento farmacológico aprofundado, domínio técnico e sensibilidade humana. A sua história continua a ser escrita diariamente, acompanhando descobertas que transformam a forma como cuidamos, aliviamos a dor e preservamos a dignidade do doente, reafirmando o seu papel



The First Operation Under Ether (c. 1893), de Robert C. Hinckley, retrata a histórica demonstração pública da anestesia com éter realizada por William T. G. Morton no *Massachusetts General Hospital* a 16 de outubro de 1846, denominado "Ether Day". Créditos: Wikimedia Commons, domínio público.

“Entre moléculas e mecanismos, há um universo silencioso e invisível que protege pacientes enquanto a medicina trabalha.

central na medicina contemporânea [10,11]. Hoje, a anestesia protege pacientes, garantindo segurança, conforto e dignidade em cada intervenção. Já imaginou adormecer em segundos, sem dor, e acordar como se nada tivesse acontecido? Não é magia – é o resultado de décadas de conhecimento, técnica e experiência.

Nesta entrevista, a Dr.^a Genoveva, médica anestesista e de reanimação de reconhecida competência e experiência, convida-nos a descobrir o que acontece por trás dessa experiência silenciosa. Com rigor, atenção e empatia, explica como cada procedimento é conduzido, garantindo que os pacientes despertem restaurados, com plena serenidade. Entre moléculas e mecanismos, há um universo silencioso e invisível que protege pacientes enquanto a medicina trabalha. Uma viagem fascinante que nos recorda como a anestesia transforma a vida, mesmo quando o seu efeito passa despercebido.

Como foi a sua infância e juventude?

Nasci no Escoural, no concelho de Montemor-o-Novo, no Alto Alentejo, uma região marcada por uma história muito antiga. As grutas do Escoural, com cerca de

50.000 anos, são consideradas as primeiras grutas habitadas da Península Ibérica. Crescer num lugar assim, carregado de memória e simbolismo, moldou profundamente a minha ligação à terra e à história. Muito antes de existirem cidades e estradas, os nossos antepassados procuraram nesta zona refúgio, segurança e vida, deixando nas paredes marcas do tempo, gestos antigos e silêncios cheios de significado. Passei a juventude no Barreiro, onde frequentei o Liceu Nacional. Foi lá que conheci o meu primeiro marido, pai dos meus filhos mais velhos. Infelizmente, faleceu muito cedo, aos 30 anos, vítima de morte súbita – um acontecimento que marcou profundamente essa fase da minha vida.

Quando decidiu estudar em Lisboa e tornar-se médica?

Depois do 11.º ano e do Propedêutico, decidi concorrer à Faculdade de Medicina de Lisboa. Ingressei em 1978 e terminei o curso em 1984.

Entretanto conheceu o Dr. Carlos Martins, médico anestesista.

Fazia urgência com o Dr. Carlos Martins. Em 1996 começámos a viver juntos em Palmela. Temos um filho em comum.

Como foram os seus turnos nas urgências dos hospitais civis? Tem alguma história que queira partilhar connosco?

Estive 15 anos no Hospital Nossa Sr.^a do Rosário, no Barreiro. Era uma urgência aberta, recebíamos de tudo. Tínhamos politraumatizados de várias origens. Um dia entrou um garoto cigano com três anos com indicação de perfuração do abdómen, mas que na realidade tinha um problema grave: perfuração da aurícula e derrame pericárdico. Fui na ambulância com o garoto e com a equipa para o Hospital de Santa Marta em Lisboa, com os batedores da PSP abrindo caminho, e lá conseguimos safar a criança. Mas o que mais me marcou foi o meu último dia no Hospital do Barreiro. Na obstetrícia, entrou uma grávida com um feto morto e uma rapariga que no dia em que a filha nasceu a entregou para adoção. Ainda nos organizámos para a ajudar, comprámos o enxoval, mas a mãe rejeitou a bebé e entregou mesmo a sua filha.

Quando decidiu tornar-se anestesista?

Fiz o internato geral no Hospital de Setúbal já casada e com duas filhas. Tinha de concorrer à especialidade com a realização de um exame. Fiz uma urgência no Hospital do Montijo e um dia entrou uma tentativa de enforcamento. Observei a atuação da anestesista de serviço e foi nesse dia que decidi ser médica anestesista.

“A Química é a base de tudo”

Pode partilhar algum episódio marcante da sua experiência como anestesista?

Tenho vários episódios que me marcaram. Era interna no Hospital de São José. Sedei um doente. Acordou muito zangado porque dizia que estava a sonhar comigo e que agora ao acordá-lo tinha estragado tudo... Outro episódio engraçado foi o caso de um senhor que acordou e disse: “agora que eu estava mesmo a comprar o jipe!”

O que significa a Química para si?

A Química é a base de tudo. Veja o exemplo do BOTOX, nome comercial da toxina botulínica. É uma proteína neurotóxica produzida por uma bactéria chamada *Clostridium botulinum* e atua bloqueando temporariamente a comunicação entre os nervos e os músculos. Apesar de ser uma toxina, quando usada em doses controladas e aplicadas corretamente, é segura e tem várias aplicações médicas e estéticas.

Como vê o estado atual do sistema de saúde no nosso país?

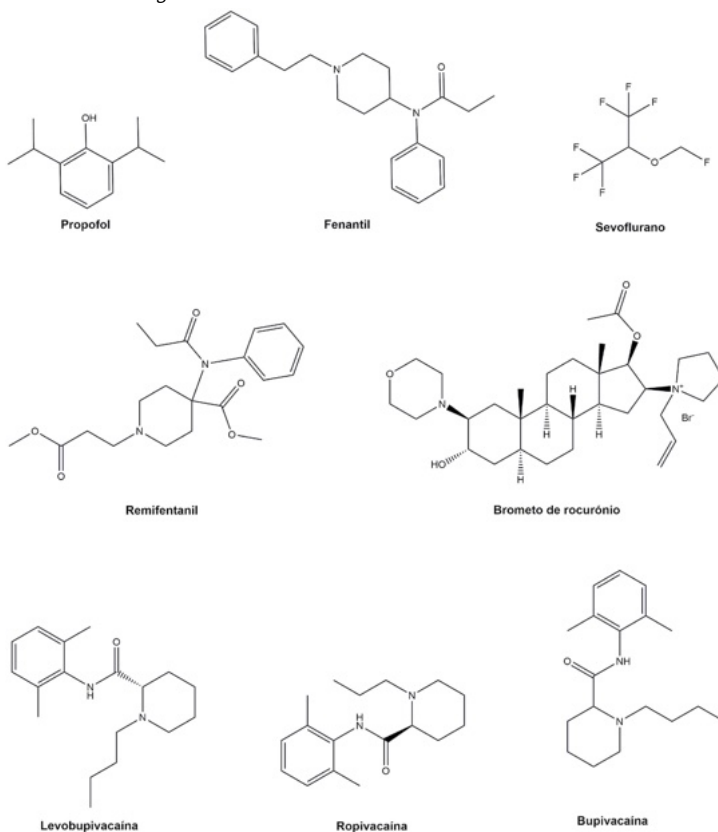
Considero que o Serviço Nacional de Saúde (SNS) deve continuar a ser a base do Sistema de Saúde em Portugal, embora não possamos ignorar a importância do Sector Privado. O SNS continua a ter profissionais de excelência, prestando cuidados médicos a nível do melhor que se faz na Europa. O problema está cada vez mais na acessibilidade. Para mantermos um bom SNS terão de ser encontrados novos modelos de gestão. Este será o grande desafio.

“O professor tem de ser um transmissor de alegria e bem-estar.”

E a educação?

A educação é em casa. Há professores que sofrem *bullying* dos alunos, o que é uma situação muito desagradável e infelizmente comum. Verifico comportamentos repetidos de desrespeito, humilhação ou intimidação por parte de alunos (e às vezes até dos pais), que afetam o bem-estar, a autoridade e a saúde emocional do professor. O professor existe para ensinar, transmitir conhecimento, despertar a motivação pelo saber, entusiasmar. O professor tem de ser um transmissor de alegria e bem-estar.

Estrutura de algumas moléculas usadas em anestesia.



O que podemos aprender consigo sobre os anestésicos?

Os anestésicos têm como objetivo permitir a realização de atos invasivos em segurança e sem dor, facilitando a técnica cirúrgica. Estes fármacos podem ser administrados de diferentes formas, desde a simples aplicação tópica, por via endovenosa, inalatória e perineural. De uma forma simples podemos considerar três tipos de anestesia: anestesia geral com indução do sono e perda de consciência, anestesia do neuroeixo (epidural/raquianestesia) e bloqueio dos nervos periféricos.

Atualmente, a ecografia é uma ferramenta fundamental para a realização da maioria dos bloqueios regionais, permitindo a administração rigorosa dos anestésicos locais junto às estruturas nervosas a serem bloqueadas. Na anestesia geral, o indutor mais utilizado é o propofol e como analgésicos predominam os opioides, entre os quais o fentanil, que se destaca como um dos opioides sintéticos mais utilizados. O remifentanil pertence ao mesmo grupo de opioides sintéticos potentes, mas de curta ação. Quando há necessidade de relaxamento muscular recorre-se frequentemente ao rocuroónio (brometo de rocuroónio).

Para manter o paciente inconsciente, ou utilizamos agentes inalatórios (halogenados), ou utilizamos perfusões endovenosas, sendo a combinação de propofol/remifentanil a mais popular. O sevoflurano, também chamado fluorometilo, é um éter isopropílico não inflamável,

altamente fluorado, usado para indução e manutenção da anestesia geral. Resumindo, é como um refogado... um pouco de uma molécula, mais um pouco de outra, uma pitadinha de outra ainda e esperar algum tempo...

Na obstetrícia, a analgesia epidural tornou-se a técnica de escolha para o controle da dor durante o trabalho de parto e cesariana. A anestesia geral passou a ser muito pouco utilizada. As moléculas mais utilizadas são a levobupivacaína e ropivacaína no caso da epidural e a bupivacaína no caso da raquidiana.

A sedação com propofol é frequentemente utilizada em procedimentos como a colonoscopia, permitindo uma rápida recuperação.

Qual a sua comida preferida?

Cozido à Portuguesa e cozido de grão. Mas também adoro leitão...

Qual a sua música de eleição?

Todo o estilo de música, mas o meu coração bate ao som de Freddie Mercury e dos Queen.

“Os trabalhos manuais dão origem a peças únicas, tal como nós, somos únicos e refletem a essência de cada um.”

Sei que tem uma paixão por trabalhos manuais. O que sente quando está a criar algo com as próprias mãos?

É verdade, já fiz de quase tudo. Saía do hospital do Barreiro às 16 h e tinha ainda muito tempo livre. Fazia bijutaria, colares, trapilho, tricot, crochet, macramé... Cheguei a fazer uma cadeira de baloiço em macramé. Ainda tenho outra paixão: adoro retrosarias! Os trabalhos manuais dão origem a peças únicas, tal como nós, somos únicos e refletem a essência de cada um.

“Há viagens que nos marcam para sempre

E viajar? O que significa?

Liberdade, aventura, conhecimentos. Há viagens que nos marcam para sempre: Bora Bora, Taha'a

e Maupiti, na Polinésia Francesa. Foram cenários de sonho que tive a sorte de conhecer, numa rota que começou por Los Angeles. Também não me posso esquecer de referir as Filipinas pela beleza natural e simpatia do seu povo e Galápagos pela natureza em estado puro.



Genoveva em Pequim (China, 2015) e no Lago Kayangan, Coron, (Filipinas, 2023) com o marido, e em Taha'a (Polinésia Francesa, 2024).

Nestas viagens que impacto têm em si as visitas a museus relacionados com a sua área profissional ou os seus interesses pessoais, como o artesanato?

É importante incluir sempre uma abordagem que forneça conhecimento sobre a região e a sua cultura local, bem como preservar uma lembrança significativa do local.



Genoveva numa festa de aniversário com a família, Alto Alentejo, 2025.

**“
... o contacto humano
- o toque, a palavra
certa para tranquilizar o
paciente, especialmente
quando ele está
totalmente dependente
de nós. Esse cuidado
muitas vezes funciona
como a melhor
benzodiazepina.**

E quanto a livros?

Romance, romance histórico e policial e na TV gosto de ver séries como NCIS: Los Angeles.

Como são as festas de família?

Há oito anos construímos uma casa no Pinhal Novo com muito espaço. Somos 19 à mesa. É uma grande animação!

Tem algum truque para adormecer os filhos/netos?

Canto sempre a mesma canção de embalar.

Que mensagem deixaria a quem pretende ser anestesista?

Continua a ser uma especialidade em rápido desenvolvimento, tanto pelos novos fármacos quanto pelas técnicas inovadoras. Mesmo após todos estes anos, continuamos a aprender a cada dia. No entanto, há um aspeto que permanece insubstituível: o contacto humano - o toque, a palavra certa para tranquilizar o paciente, especialmente quando ele está totalmente dependente de nós. Esse cuidado muitas vezes funciona como a melhor benzodiazepina.

A disponibilidade da nossa médica anestesista nunca me surpreendeu. Acostumada a gerir a vida ao ritmo de segundos, encontrou sempre tempo para as nossas conversas. Com uma alegria contagiante e uma tranquilidade rara, tornou este trabalho especialmente gratificante. Sinto-me profundamente grata por nos termos cruzado. Sempre que precisar de adormecer por momentos, será à Dr.ª Genoveva que recorrerá a minha memória, lembrando-me da calma e da segurança que transmite.



Missão na República Democrática de São Tomé e Príncipe, Hospital Central Dr. Ayres Menezes, em cooperação com a Fundação Vale Flor, com o Dr. Carlos Martins, 2023.

Nota final

Um agradecimento especial ao Dr. Carlos Martins pela valiosa revisão do texto.

Referências

- [1] C. W. Long, C. Williamson, *SMSJ* **1849**, 12, 705-714. collections.countway.harvard.edu/onview/items/show/17857. hdl.handle.net/10675.2/907.
- [2] H. Wells, "A History of the Discovery of the Application of Nitrous Oxide Gas, Ether, and Other Vapours to Surgical Operations", Hartford, CT: J. Gaylord Wells **1847**. archive.org/details/66950830R.nlm.nih.gov.
- [3] Diário da República n.º 173/2022, Série I de 2022-09-07, Portaria n.º 232/2022.
- [4] J. Y. Simpson, *Br. J. Anaesth.* **1958**, 30, 545-550. DOI: 10.1093/bja/30.11.545.
- [5] Regulamento (UE) 2024/573 do Parlamento Europeu e do Conselho de 7 de fevereiro de 2024 relativo aos gases fluorados com efeito de estufa.
- [6] M. McCrae, "Simpson: The Turbulent Life of a Medical Pioneer", **2010**. ISBN 978-1780270258.
- [7] A. Warmington, "The History of Anaesthesia", Auckland: AUT University, **2006**. anaesthesia.nz/assets/DownloadableResources/history-of-anaesthesia.pdf.
- [8] C. A. Wong, *J. Clin. Invest.* **2011**, 121, 3365. DOI: 10.1172/JCI58960.
- [9] V. S. Gazdic, *Scr. Med.* **2020**, 51, 190-197. DOI: 10.5937/scriptamed51-25992.
- [10] S. De Hert, "A Short History of Anaesthesia Before 1846", *ESAIC Newsletter*, **2025**.
- [11] World Federation of Societies of Anaesthesiologists, "Anaesthesia across continents: Historical perspectives celebrating WFSA's 70th anniversary", **2025**, vol. 40.

Método Simples de Desproteção e Modificação de *N*-Heterociclos

Em química orgânica, os grupos protetores são usados para controlar a reatividade de um grupo funcional existente numa molécula e evitar reações colaterais indesejadas, de modo que o grupo funcional protegido não reaja sob as condições sintéticas às quais a molécula é submetida numa ou mais etapas subsequentes.

Feng Zhao (Universidade de Medicina de Hunan, Huaihua, China) e colaboradores desenvolveram um sistema reacional suave e versátil de trimetilsilanolato de potássio/*n*-butironitrilo (KOTMS/PrCN) para a desproteção e funcionalização adicional de *N*-heterociclos numa única etapa à temperatura ambiente. Diversos *N*-heterociclos, ligados a vários grupos protetores, incluindo acetilo (Ac), benzoilo (Bz), *tert*-butoxicarbonilo (Boc) e tosilo (Ts), podem ser desprotegidos seletivamente em condições suaves. Vários grupos funcionais sensíveis, como vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), halogénios, nitro e ciano, toleram perfeitamente o sistema experimental descrito.

A equipa de investigação utilizou 1-acetil-1*H*-indol-3-carbaldeído e cloreto de benzilo como substratos, com o intuito de estabelecer o modelo experimental, nomeadamente, as condições de reação ideais. O rendimento obtido foi superior quando utilizaram PrCN como solvente. Ao otimizar as condições KOTMS/PrCN, o grupo de investigação alcançou a desproteção eficiente de diversos *N*-heterociclos. Este método funcionou com sucesso em cloretos de benzilo substituídos - incluindo grupos eletrodadores, eletrorretiradores e estereamente exigentes - resultando em excelentes rendimentos (88-99%) dos produtos obtidos. Os estudos mecanísticos sugerem uma via sequencial



Crédito: ChemistryViews

de desproteção-alquilação, na qual o KOTMS gera o intermediário *N*-desprotegido a ser alquilado.

Globalmente, o protocolo experimental estabelecido é bastante atrativo, pela alta eficiência, facilidade de execução e ampla aplicação sintética, o que poderá constituir uma ferramenta sintética útil e importante, nomeadamente na preparação de fármacos.

Fontes

Method Simplifies Deprotection and Modification of *N*-Heterocycles, chemistryviews.org/method-simplifies-deprotection-and-modification-of-n-heterocycles (acedido em 24/08/2025).

W. Liu, Z. Tan, Q. Zhang, F. Zhao, *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28, e202500165. DOI: 10.1002/ejoc.202500165.

>

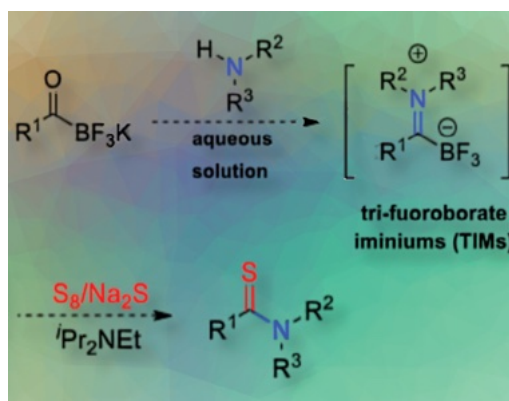
José R. A. Coelho

pg42590@alunos.uminho.pt

Síntese Aquosa de Tioamidas

Os bioisósteros são grupos funcionais ou fragmentos moleculares que compartilham propriedades físico-químicas similares (por exemplo, tamanho, forma ou polaridade). No *design* de fármacos, a permuta bioisotérica é uma abordagem estratégica extremamente útil para os químicos medicinais, permitindo modificações das propriedades estruturais e farmacocinéticas, com o objetivo de otimizar os compostos bioativos. As tioamidas mostram um potencial acrescido como bioisósteros eficazes para farmacóforos baseados em amidas.

Jing Li (Xi'an Jiaotong University, China) e colaboradores desenvolveram um método de síntese para tioamidas envolvendo a reação de aciltrifluoroboratos de potássio (KATs) com aminas, na presença de enxofre



Crédito: ChemistryViews

elementar, em solução aquosa. O processo é simples, suave e aplicável a vários grupos funcionais polares, tornando-o ideal para a criação de bibliotecas de fármacos baseados em amidas e tioamidas.

A reação inicia-se com a formação de sais de trifluoroborato de imínio (TIMs), mediada por ácido, a partir de KATs e aminas. Na presença de Na_2S e enxofre elementar são geradas espécies reativas de polissulfureto, que subsequentemente reagem com os intermediários TIMs para produzir tioamidas, em condições suaves de THF/ H_2O . A *N,N*-diisopropiletilamina (Pr_2NEt) atua como base e, quando combinada com Na_2S , aumenta significativamente a formação da tioamida.

A equipa sintetizou sete tioamidas bioativas e análogos farmacêuticos comerciais, incluindo análogos

tioamida de Tritiozina (um agente antissecretor), antidepressivos tricíclicos (TCAs), praziquantel (um agente anti-helmíntico), ciprofloxacina (um agente antibacteriano) e Elesclomol (investigado como anticancerígeno).

Fontes

Mild Aqueous Synthesis of Thioamides, chemistryviews.org/mild-aqueous-synthesis-of-thioamides (acedido em 24/08/2025).

Y. Li, H. Z. Tariq, S. Xu, J. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28, e202500330. DOI: 10.1002/efoc.202500330.

>

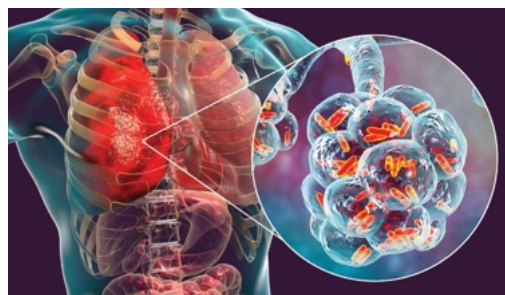
José R. A. Coelho

pg42590@alunos.uminho.pt

Tuberculose Sucumbe a uma Nova Estratégia

A tuberculose (TB) é a doença infecciosa mais mortal do mundo. Em 2023, cerca de 10,8 milhões de pessoas contraíram TB e 1,25 milhões morreram em consequência da doença, de acordo com a Organização Mundial da Saúde. Num esforço conjunto entre a comunidade científica e as organizações de saúde pública, um composto, conhecido como JNJ-6640, destaca-se pela nova estratégia usada para matar a bactéria *Mycobacterium tuberculosis* que causa a TB. O último fármaco a ser aprovado contra a TB pela Food and Drug Administration (FDA), nos EUA, foi o *Pretomanid*, em 2019, pelo que é urgente reforçar o arsenal farmacêutico contra a TB, dado que os medicamentos existentes estão constantemente sob a ameaça de se tornarem ineficazes à medida que a *M. tuberculosis* desenvolve resistência.

O JNJ-6640, resultante de uma colaboração entre cientistas da empresa farmacêutica Johnson & Johnson e da London School of Hygiene and Tropical Medicine, Reino Unido, possui um mecanismo de ação alicerçado na inibição da enzima amidofosforibosiltransferase, conhecida como PurF, fundamental na produção de purinas. Sendo as purinas essenciais em diversos contextos biológicos, a interrupção da respetiva síntese na *M. tuberculosis* impede a produção de blocos de construção para ácidos nucleicos, compostos transportadores de energia



Crédito: Advin Health Care (advinhealthcare.com/tuberculosis)

e moléculas sinalizadoras, pelo que a bactéria perece.

Apesar de existir uma via metabólica humana destinada à produção de purinas, o JNJ-6640 é altamente seletivo para a PurF em *M. tuberculosis*. Os investigadores também descobriram que o JNJ-6640 era capaz de combater a TB em ratos quando administrado em combinação com os fármacos usados habitualmente contra a TB, tais como, a bedaquilina e a pretomanida. No entanto, o JNJ-6640 apresenta alguns desafios no que concerne à farmacocinética, nomeadamente, uma baixa estabilidade metabólica e uma solubilidade limitada. Não obstante o longo caminho a percorrer na investigação, os inibidores PurF poderão ser incluídos num regime de tratamento da TB.

Fontes

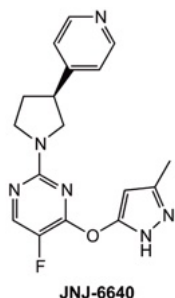
Tuberculosis succumbs to a new strategy, cen.acs.org/pharmaceuticals/drug-discovery/Tuberculosis-succumbs-new-strategy/103/web/2025/06 (acedido em 31/08/2025).

D. A. Lamprecht, R. J. Wall, A. Leemans, et. al, *Nature* **2025**, 644, 214-220. DOI: 10.1038/s41586-025-09177-7.

>

José R. A. Coelho

pg42590@alunos.uminho.pt



BioINSPmat: Tecnologia Verde no Desenvolvimento de Materiais Bioativos Inspirados na Natureza para Combater Doenças Infecciosas

Raquel Viveiros

raquel.viveiros@fct.unl.pt

●●● As doenças infecciosas causam mais de 17 milhões de mortes por ano. Além disso, existe uma forte correlação entre as bactérias presentes em superfícies e o impacto negativo que estas exercem na saúde humana. As notas de dinheiro, em particular, constituem uma importante fonte de contaminação - algumas das bactérias nelas presentes podem ser potencialmente letais. Ao tocar numa nota, as bactérias podem aderir às mãos e, subsequentemente, ser transferidas para a boca, os olhos ou outras partes do corpo, provocando infeções. Considerando que as notas são manuseadas milhares de vezes por dia, este fenómeno representa um sério problema de saúde pública. O projeto BioINSPmat pretende dar resposta a este desafio global, desenvolvendo uma superfície inteligente para notas de dinheiro (produzidas a partir de 100% de celulose) capaz de repelir a adesão de bactérias ou eliminá-las por contacto direto.

A estratégia do BioINSPmat baseia-se na engenharia de superfície da celulose, através da ligação covalente

de polímeros sintéticos super-hidrofóbicos e/ou anti-microbianos, recorrendo a tecnologias ambientalmente sustentáveis, como o dióxido de carbono supercrítico (scCO_2) e o tratamento por plasma. Embora o CO_2 seja normalmente considerado um gás nocivo e contribuinte para o aquecimento global, acima do seu ponto crítico (31 °C, 74 bar) transforma-se num *solvente verde* com propriedades notáveis, semelhantes às dos solventes orgânicos - apresentando características intermédias entre gás e líquido (elevada difusividade e baixa viscosidade), ideais para reações químicas e processamento de materiais. Esta abordagem confere à celulose uma nova funcionalidade - a capacidade de eliminar bactérias por contacto ou de impedir a sua adesão - preservando, simultaneamente, todas as propriedades originais das notas, incluindo a sua maleabilidade e textura característica. Estes novos materiais serão produzidos de forma económica e sustentável, garantindo uma excelente relação custo-benefício através da utilização de tecnologias verdes.



>

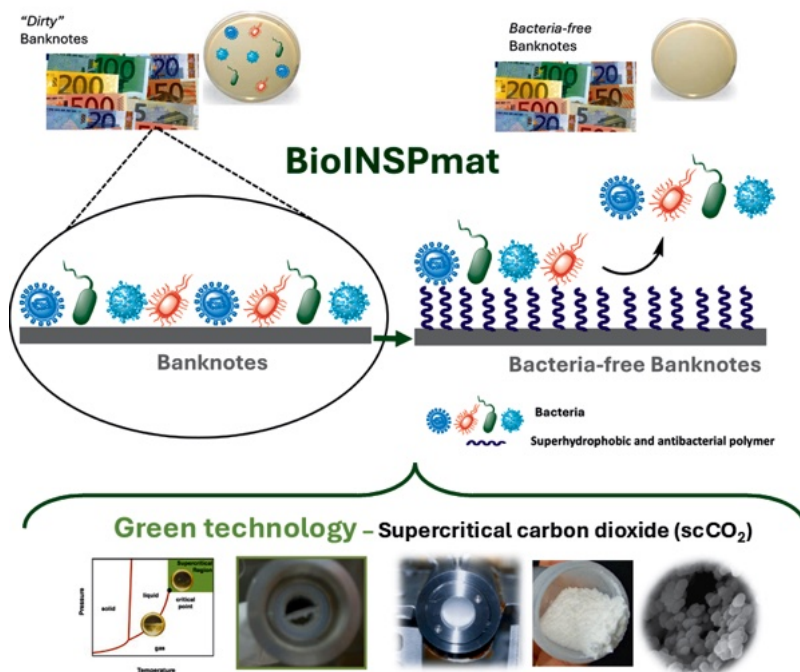
Ficha Técnica do Projeto

Raquel Viveiros

Acrónimo: BioINSPmat

Financiamento: Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT). Referência: 2024.13151.PEX.

Equipa: NOVA FCT - Raquel Viveiros (IR), Nuno Costa; Faculdade de Ciências e Engenharia, Universidade de Maastricht (Países Baixos) - Ana Furtado; Instituto de Investigação e Inovação em Saúde (i3S) - Marco Araújo.



NMR Study of Zeolites' Acid Sites Using Molecular Probes

>

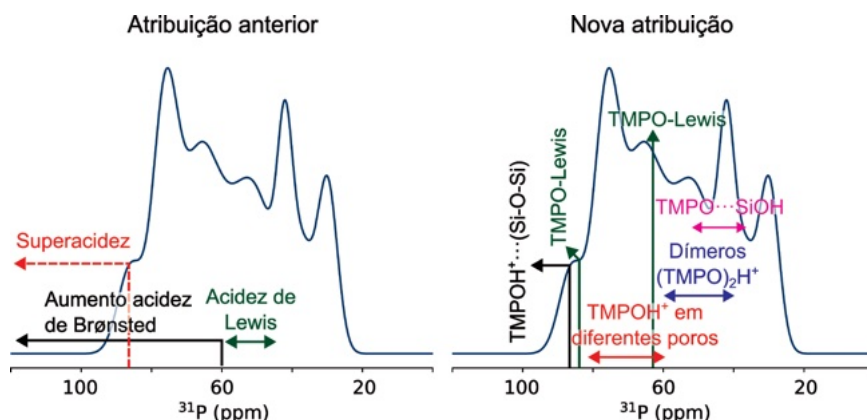
Carlos Bornes

carlos.bornes@natur.cuni.cz

- **Estudo de RMN de Centros Ácidos em Zeólitos via**
- **Moléculas Sonda.** O trabalho teve como objetivo investigar a acidez de zeólitos, aluminossilicatos porosos amplamente utilizados como catalisadores, recorrendo a moléculas sonda de ressonância magnética nuclear (RMN) contendo ^{31}P . O estudo centrou-se na adsorção de óxido de trimetilfosfina (TMPO) em diferentes zeólitos, com o objetivo de estabelecer um protocolo robusto para a adsorção de TMPO que minimizasse interações indesejadas com moléculas de solvente, bem como interações entre moléculas sonda. Para tal, foram realizadas experiências de RMN de estado sólido, unidimensionais e bidimensionais, em combinação com simulações de dinâmica molecular *ab initio*, de modo a caracterizar a estrutura do zeólito ZSM-5 e a analisar as interações hospedeiro-hóspede (zeólito-TMPO) e hóspede-hóspede (TMPO-TMPO).

Foi possível observar a formação de dímeros $(\text{TMPO})_2\text{H}^+$, raramente considerada, mas com um impacto significativo, tanto na quantificação dos sítios

ácidos, como na distinção entre tipos de acidez, Brønsted e Lewis. Adicionalmente, foram estudados zeólitos com diferentes tamanhos de partícula, o que permitiu identificar as ressonâncias de ^{31}P associadas à interação das moléculas sonda com os sítios ácidos externos e internos do zeólito ZSM-5. A combinação de experiências de RMN multidimensionais, cálculos computacionais e um novo procedimento de adsorção permitiu sugerir uma nova interpretação dos espectros de ^{31}P RMN de zeólitos carregados com TMPO. Os resultados obtidos demonstram que a formação de dímeros $(\text{TMPO})_2\text{H}^+$, bem como a distinção entre superfícies interna e externa, desempenham um papel determinante na interpretação de espectros de ^{31}P RMN e na quantificação dos diferentes tipos de acidez. Esta constatação obriga a uma revisão crítica dos modelos tradicionalmente aplicados à caracterização de sítios ácidos em zeólitos e, por extensão, em outros materiais nanoporosos, e no uso de diferentes moléculas sonda com outras técnicas espectroscópicas.



Autor: Carlos Bornes (CICECO, Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, Portugal)

Orientação: Luís Mafra (CICECO, Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, Portugal); João Rocha (CICECO, Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, Portugal); Carlos Geraldês (Department of Life Sciences e Coimbra Chemistry Center, Faculty of Science and Technology, University of Coimbra, Portugal); CIBIT - Coimbra Institute for Biomedical Imaging and Translational Research, Portugal)

Instituição Conferente do Grau: Universidade de Aveiro

Programa Doutoral: Programa Doutoral em Química

Data: 07/09/2023

Repositório: ria.ua.pt/handle/10773/39616

Os MOFs que Estabelecem as **Redes da Química Sustentável**

>
Luís Cunha-Silva
Salette S. Balula
Luísa A. Neves
Isabel A. A. C. Esteves

MOFs that Establish Sustainable

Chemistry Networks. *The focus of this article is to identify the main areas of action of the Associated Laboratory for Green Chemistry (LAQV) of the Portuguese Network of Chemistry and Technology (REQUIMTE) that are using MOFs as elected materials of choice. Here, MOFs are used effectively in a variety of applications, driving the development of more sustainable chemistry and engineering, which mostly strengthen collaboration networks, and at the same time reconcile distinct objectives and knowledge within LAQV towards sustainable innovation and development.*

O foco deste artigo é identificar as principais áreas de atuação do Laboratório Associado para Química Verde (LAQV) da Rede Portuguesa de Química e Tecnologia (REQUIMTE) que utilizam MOFs como materiais de eleição. Neste contexto, os MOFs são utilizados eficazmente em diversas aplicações, impulsionando o desenvolvimento de uma química e engenharia mais sustentáveis, o que fortalece as redes de colaboração e, simultaneamente, concilia objetivos e conhecimentos distintos no âmbito do LAQV, visando a inovação e o desenvolvimento sustentáveis.

1. Introdução

Os enormes desafios tecnológicos, ambientais e energéticos do século XXI têm incentivado uma profunda investigação por materiais avançados que permitam enfrentar esses desafios, tendo originado descobertas e evoluções notáveis na ciência dos materiais [1,2]. Nos últimos anos, entre as inúmeras classes de materiais que têm sido desenvolvidos, destacam-se as redes metal-orgânicas (em inglês, *Metal-Organic Frameworks*, MOFs), uma classe de compostos que combina precisão estrutural, versatilidade química e funcionalidade adaptável [3-5]. Desde a sua “introdução” nos anos noventa do século XX, os MOFs têm sido considerados uma das inovações mais promissoras na química de materiais, tendo revelado um interesse científico e desenvolvimento tecnológico notáveis, fruto do seu potencial para a resolução de alguns dos maiores desafios da sociedade moderna [6].

Omar M. Yaghi é um químico pioneiro conhecido por desenvolver os MOFs como uma nova classe de materiais porosos cristalinos que permitem uma capacidade de ajuste sem precedentes no tamanho dos poros e na área de superfície, tornando-os “superesponjas” para armazenamento de gases (como o hidrogénio, o metano ou o dióxido de carbono), catálise e separações, trabalho pelo qual partilhou o Prémio Nobel da Química de 2025. O seu trabalho,

iniciado na década de 1990, introduziu o conceito de química reticular, possibilitando o *design* racional destes materiais com porosidade ultraelevada para aplicações em energia, ambiente e medicina, alterando fundamentalmente a química do estado sólido.

Os MOFs são materiais tendencialmente cristalinos formados por centros metálicos (catiões ou *clusters*) interligados por ligandos orgânicos, originando estruturas em redes tridimensionais com porosidade permanente (Figura 1) [7]. A formação dos MOFs baseia-se nos princípios da química reticular, que permite a montagem de estruturas periódicas a partir de blocos pré-definidos. Este tipo de construção modular permite uma engenharia molecular precisa, onde cada componente (centros metálicos e os ligandos) pode ser selecionado e ajustado para conferir estruturas e propriedades específicas ao MOF final [8,9]. Na verdade, o *design* e preparação dos MOFs contrastam claramente com os materiais porosos tradicionais, como zeólitos ou sílicas, que possuem estruturas menos versáteis e menos personalizáveis. Por exemplo, a porosidade dos MOFs pode ser ajustável pela seleção criteriosa dos ligandos e da geometria da rede, bem como a fácil incorporação de grupos funcionais nos ligandos ou nos centros metálicos para conferir propriedades específicas a estes materiais [10].

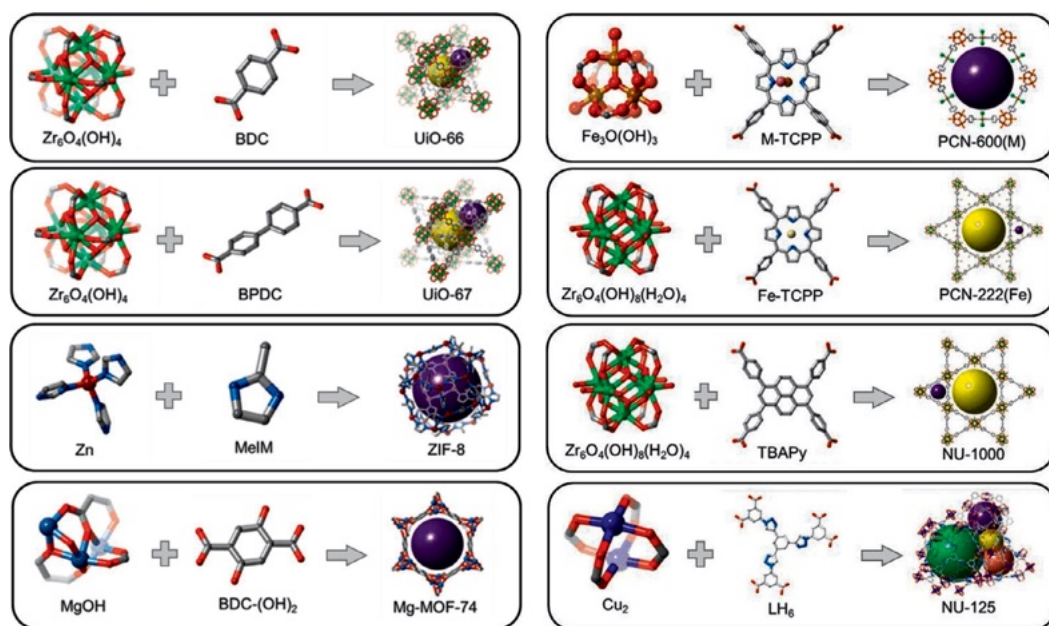


Figura 1 - Representação esquemática da preparação de MOFs distintos, representativos da diversidade estrutural deste tipo de materiais [11].

A elevada versatilidade destes materiais tem estimulado a sua investigação e potencial aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas e estratégicas para o futuro do nosso planeta: sustentabilidade ambiental (por exemplo, na captura de CO_2 , separação de gases e purificação de água) [12]; energia e armazenamento (por exemplo, no armazenamento de hidrogénio, aplicação como componentes de baterias e condensadores) [13]; catálise (por exemplo, como catalisadores heterogéneos em inúmeras reações químicas) [14]; e biotecnologia (por exemplo, na libertação controlada de fármacos e em imagem médica) [15].

De facto, nos últimos anos, a investigação em MOFs tem-se revelado altamente interdisciplinar no sentido de aumentar a sua potencial aplicabilidade, nomeadamente através do desenvolvimento de materiais seus derivados por vários processos, como por exemplo: modificação pós-síntese sem modificação da sua estrutura cristalina; síntese de MOFs híbridos combinando outros materiais/moléculas com os MOFs originais; síntese de MOFs e seus derivados compósitos termicamente modificados [16-18].

Apesar dos avanços notáveis na investigação de MOFs, a sua real aplicação enfrenta ainda alguns desafios importantes, que carecem de investigação contínua num futuro próximo. A estabilidade de muitos MOFs é ainda limitada, balizando a sua utilização em ambientes com condições mais agressivas. A produção destes materiais em larga escala, com qualidade e a custo competitivo, apresenta ainda dificuldades técnicas, e a sua implementação e integração em dispositivos ou sistemas industriais (por exemplo, membranas, sensores ou baterias) requer ainda soluções complexas [19].

A plataforma *Web of Science Core Collection* mostra uma distribuição de publicações muito apreciável dos

investigadores do LAQV com trabalho desenvolvido em MOFs (Figura 2). Considerando apenas os artigos de investigação e de revisão, foram publicados até hoje mais de 150 artigos, com uma produção média no quinquénio 2021-2025 de 16 publicações. As principais áreas de publicação são química-física, ciências dos materiais, química e engenharia química.

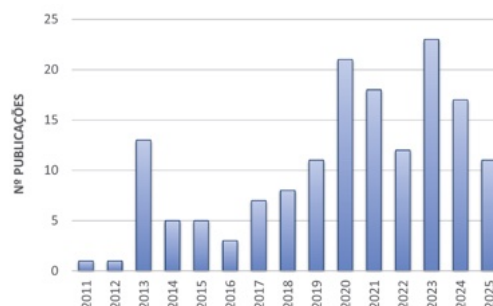


Figura 2 - Publicações do LAQV na área dos MOFs no período de 2011 a 2025, recolhida no *Web of Science Core Collection* (acedido a 8/12/2025).

2. Tecnologias de captura de gases com efeito de estufa

O Acordo de Paris unificou legalmente 195 partes em dezembro de 2015 num tratado internacional sobre mudanças climáticas para limitar o aumento da temperatura da Terra a $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ acima dos níveis pré-industriais. De acordo com a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC), para limitar o aquecimento global a $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, as emissões de gases de efeito de estufa devem atingir o pico antes de 2025, no máximo, e diminuir 43% até 2030 [20]. O tempo está a esgotar-se para atingir essa meta, pois em agosto de 2024, o Observatório Mauna Loa da Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos EUA (NOAA) registou uma média de 423 ppm de

dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, e em agosto de 2025, uma concentração média de 426 ppm, o que representa 52% acima dos níveis pré-industriais [21]. Os dados do último ano ainda são preliminares, mas sugerem um aumento contínuo nas emissões de CO_2 , o que claramente exige ação urgente. Se os níveis atuais de emissões persistirem, há 50% de probabilidade que o incremento de 1,5 °C possa ser ultrapassado em 2029 [22–24].

Assim, a magnitude do aquecimento global que o planeta Terra experimentará depende da quantidade de CO_2 e de outros gases de efeito estufa que forem emitidos nas próximas décadas. As atividades humanas adicionam 41,6 bilhões de toneladas métricas de CO_2 (cerca de 11,3 bilhões de toneladas métricas de carbono) à atmosfera por ano e, como essa quantidade de carbono é superior à capacidade de remoção dos processos naturais, os níveis de CO_2 na atmosfera aumentam anualmente [24]. A descarbonização dos sistemas energéticos, o investimento em energias renováveis e em sistemas de captura, armazenamento e utilização de carbono (CCSU, do inglês *Carbon Capture, Storage and Utilization*) ainda são insuficientes para contrabalançar tanto o crescimento da necessidade global de energia quanto o aumento das emissões globais de carbono e, consequentemente, para limitar o aquecimento global a 1,5 °C. Para isso, é preciso alinhar as atividades humanas aos sistemas naturais disponíveis e promover uma mentalidade transformadora para enfrentar a emergência climática em prol do bem-estar global a longo prazo [25].

Existem diversas tecnologias para a captura, transporte e armazenamento geológico de CO_2 . As tecnologias de captura compreendem pesquisa e desenvolvimento para separar o CO_2 de outros compostos normalmente emitidos por um processo industrial, como em aplicações de pós-combustão, pré-combustão ou oxicomustão. A captura e o armazenamento de carbono (CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*) podem reter entre 85 e 95% de todo o CO_2 produzido [26], mas as reduções líquidas de emissões são da ordem de 72 a 90% devido à energia necessária para separar o CO_2 e às emissões a montante [27]. As técnicas de CCS incluem solventes químicos e físicos, lavagem, captura química em minerais, ciclo químico, membranas, destilação criogénica, absorção e adsorção de gases.

2.1. Separação de gases por processos de adsorção

Além dos materiais tradicionalmente empregados como adsorventes (géis de sílica, carvões ativados e zeólitos), surgiu uma nova classe de materiais adsorventes microporosos, os MOFs [28] e as estruturas orgânicas covalentes (COFs) [29], que são

consideradas alternativas promissoras para processos relacionados à adsorção de gases.

Os processos de adsorção para separação/captura de gases requerem materiais adsorventes altamente eficazes, com elevada capacidade de adsorção das espécies a serem capturadas ou separadas. Tecnologias como a adsorção por modulação de pressão ou o leito móvel simulado são ambientalmente favoráveis, exigem pouca energia e são economicamente viáveis em comparação com outros processos mais tradicionais e consolidados, como o tratamento com aminas. No entanto, o seu desempenho e funcionamento dependem em grande parte do(s) adsorvente(s) sólido(s) selecionado(s). A área de superfície específica e o volume de poros são propriedades críticas para esses materiais, pois existe uma relação direta entre eles e a capacidade de adsorção do adsorvente [30,31].

De forma geral, os MOFs apresentam propriedades físicas e químicas excepcionais, como áreas de superfície específicas muito elevadas (de 500 a, aproximadamente, 7000 m^2/g), porosidade alta (geralmente entre 0,3 e, aproximadamente, 4 cm^3/g), estabilidades térmica e química, condições de síntese suaves e capacidade de serem desenhados à medida da aplicação alvo, i.e. ajustados, na sua composição e forma, de acordo com a aplicação pretendida. Desse modo, esses materiais possuem um enorme potencial como adsorventes para captura/separação de CO_2 de misturas gasosas devido à sua alta seletividade para o CO_2 .

Em virtude das suas propriedades excepcionais, os MOFs também têm sido utilizados em outras áreas de investigação relacionadas com a ciência de materiais avançados, como catálise, refrigeração e libertação controlada de fármacos, entre outras.

Como os MOFs apresentam um alto grau de ajustabilidade, os compósitos à base de MOFs, que conferem propriedades melhoradas, como funcionalidade/estabilidade ou seletividade, foram considerados o próximo passo na investigação destes materiais. Na última década, estratégias de combinação de líquidos iónicos (LIs) com MOFs têm sido consideradas para diversas aplicações, onde o LI é impregnado na estrutura do MOF. Esses compósitos são geralmente nomeados LI@MOF e têm sido utilizados em diversas áreas de estudo, incluindo a separação de gases por adsorção e membranas [30–32].

Os LIs são convencionalmente definidos como sais com baixo ponto de fusão (abaixo de 373 K), compostos por catiões orgânicos assimétricos e aniões orgânicos ou inorgânicos. Os LIs apresentam, geralmente, propriedades físicas e químicas muito interessantes, como baixa pressão de vapor, não inflamabilidade, alta estabilidade eletroquímica e térmica e alta solubilidade de CO_2 . Tal como os MOFs, o elevado nível de ajustabilidade nos LIs relativamente

à estrutura do catião e/ou do anião tem um impacto direto nessas propriedades, tornando-os atrativos em muitas áreas de investigação, como reações químicas e/ou catálise, extração sólido-líquido e separação/absorção de gases, entre outros.

Os investigadores do LAQV iniciaram o trabalho em MOFs em 2010, com estudos teóricos e experimentais sobre a capacidade de adsorção de CH_4 no MOF designado por MIL-53(Al) [33]. Apesar de não se terem sintetizado estes materiais no início dos estudos com MOFs, ensaios experimentais de adsorção-dessorção, que abrangeram uma ampla gama de pressões (0,01-7 MPa) e temperaturas (303-353 K), foram complementados com simulação molecular de Monte Carlo (GCMC, do inglês *Grand Canonical Monte Carlo*).

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção e os calores isostéricos de adsorção previstos pela simulação GCMC, sem qualquer reparametrização dos parâmetros do campo de forças TraPPE-UA considerado, estavam em concordância com as medições experimentais. As simulações moleculares previram que a quantidade de metano adsorvido na estrutura porosa do MIL-53lp(Al) a 298,15 K e 3,5 MPa era de 5,79 mol/kg, resultando numa capacidade de armazenamento de metano de 132,6 v/v (volumes de gás armazenado, medidos em condições padrão, por volume de armazenamento) para um bloco monolítico e 107,2 v/v para o limite teórico de um empacotamento compacto de partículas esféricas uniformes. O MIL-53lp(Al) foi considerado como tendo uma estrutura com uma rede rígida perfeita e onde as interações fluido-fluido e sólido-fluido foram modeladas através do campo de força TraPPE-UA. Para um ciclo de descarga isotérmica (298,15 K) entre 0,136 e 3,5 MPa, a capacidade líquida prevista foi de 114,0 (v/v)_{líquido} para um monólito e 93,1 (v/v)_{líquido} para um leito compactado. Se, no entanto, o sistema de armazenamento for operado a 253 K, a capacidade de armazenamento de um bloco monolítico de MIL-53(Al) aumenta para um valor muito próximo da meta de 150 (v/v)_{líquido} estabelecida pelo Departamento de Energia dos EUA (DOE, do inglês *U. S. Department of Energy*). Esta temperatura aumenta significativamente a capacidade do MOF de armazenamento líquido de metano para a pressão de carga de referência do DOE de 3,5 MPa, tornando-o um forte candidato para aplicações no setor dos transportes, apesar do desempenho inferior a temperaturas mais elevadas, o que demonstrou o potencial do MIL-53(Al) para um armazenamento de gás eficiente e compacto.

A família de MOFs MIL-53, que consiste em tereftalatos de iões metálicos trivalentes (Al, Cr, Fe, Sc, etc.), é uma classe interessante de MOFs. Estes materiais podem apresentar flexibilidade estrutural, ou efeito *breathing*, resultando na transição entre

duas conformações estáveis - uma estrutura de poros estreitos (np, do inglês *narrow pores*) e uma estrutura de poros largos (lp, do inglês *large pores*). [34,35] - cujo volume da célula unitária pode variar até 40% [36]. Esta mudança conformacional pode ser desencadeada pela adsorção de moléculas hospedeiras específicas, como a água [37] ou o CO_2 [34,35], por mudanças de temperatura ou pela ação de pressão mecânica [38]. No primeiro caso, o efeito *breathing* ocorre devido a fortes interações entre os grupos OH da estrutura do MOF e o carbono do CO_2 ou o oxigénio da água, o que pode influenciar a adsorção seletiva de moléculas polares [39].

Em particular, o MIL-53(Al) é constituído por octaedros $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ que partilham vértices, ligados por ligandos 1,4-benzenodicarboxilato (BDC). Esta estrutura possui canais unidimensionais em forma de diamante com cerca de 0,85 nm, nos quais podem ser adsorvidas pequenas moléculas [35,37]. O MIL-53(Al) é extremamente estável a altas temperaturas (até 773 K), uma propriedade invulgar em comparação com os seus materiais análogos.

Neste ponto, o LAQV centrou o seu estudo nas propriedades de equilíbrio de adsorção do MIL-53(Al) para o CO_2 e o nitrogénio (N_2), que são os principais componentes dos gases de combustão [40]. Foram medidos os equilíbrios de adsorção destes dois gases, a temperaturas entre 303 e 353 K e pressões na gama de 0-34 bar. Estudos de equilíbrio de adsorção-dessorção para etano (C_2H_6) a 303 K, 323 K, 353 K e 0-8 bar, e para etileno (C_2H_4) a 323 K, 353 K, 373 K e 0-1,7 bar, foram também interpretados com sucesso utilizando a termodinâmica clássica e a mecânica estatística [41].

Os modelos de previsão de isotérmicas de equilíbrio de Sips e Toth foram ajustados com sucesso aos dados experimentais. A teoria do potencial de adsorção (TPA) foi também empregue para correlacionar os dados de equilíbrio medidos, juntamente com isotérmicas de adsorção de metano (CH_4) previamente medidas em MIL-53(Al) [33]. A capacidade de regeneração (dessorção) do MOF foi também analisada. O metano é o principal constituinte do biogás. Ao aplicar a TPA às isotérmicas de adsorção dos três adsorbatos, foi possível condensar os equilíbrios de adsorção dos principais constituintes dos gases de combustão e do biogás numa única curva característica independente da temperatura. Esta abordagem permitiu a extrapolação de dados de equilíbrio de adsorção a partir de uma quantidade limitada de dados experimentais, o que pode ser útil no projeto de processos de adsorção cíclicos, como a adsorção por modulação de pressão ou o leito móvel simulado em fase gasosa.

A investigação centrada no equilíbrio de adsorção do MIL-53(Al) para o etano e o etileno foi complementada com simulação molecular GCMC, onde o campo de

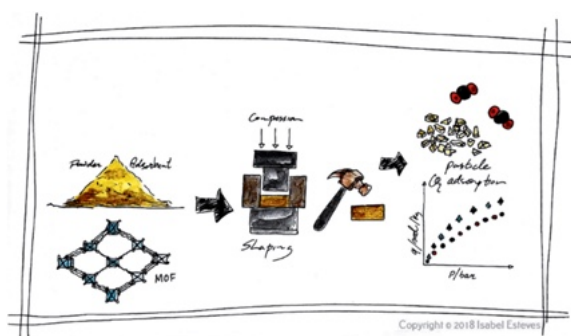


Figura 3 - Esquerda: representação esquemática do protocolo de moldagem sem aglutinantes de MOFs; Direita: partículas (1–2 mm) de ZIF-8 (esquerda) e MIL-53(Al) (direita) preparadas por compressão sem aglutinantes, trituração e peneiração [43].

forças usado foi validado experimentalmente e permitiu a previsão do equilíbrio de adsorção binária de C_2H_6/C_2H_4 no MIL-53(Al). Além disso, o modelo da Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST, do inglês *Ideal Adsorbed Solution Theory*) e a extensão multicomponente do modelo de equilíbrio de adsorção de Toth foram empregues com sucesso para descrever os dados de adsorção binária obtidos por GCMC e demonstraram o comportamento ideal da mistura adsorvida.

A energética e o comportamento de fase do MIL-53(Al) na adsorção de H_2 a baixa temperatura (15–260 K) e em condições sub-atmosféricas foram ainda estudados experimentalmente usando uma técnica volumétrica de adsorção e teoricamente por simulação de Monte Carlo [42]. O comportamento de fase estrutural do MIL-53(Al) durante a dessorção de H_2 , induzida pela temperatura, foi interpretado em termos da teoria termodinâmica osmótica. Para as condições abrangidas nestas experiências, o MIL-53(Al) exibe, no máximo, uma única transição estrutural, e o seu comportamento de fase depende não só da pressão e da temperatura, mas também do histórico térmico do material puro.

Em paralelo, a equipa do LAQV tem desenvolvido também uma linha de formulação/densificação de MOFs e compósitos derivados seguindo técnicas clássicas de compressão mecânica (sem aglutinantes), extrusão mecânica (com aglutinantes), e técnicas mais inovadoras de impressão 3D onde os materiais são manuseados em pasta (a tinta para a impressão) [43,44].

Os MOFs são sintetizados como pós. Assim, apesar do seu grande potencial para aplicação em separações em fase gasosa, a sua aplicação à escala industrial é dificultada pela inexistência de partículas de MOF à escala milimétrica (*pellets* cilíndricos, esferas, grânulos ou monólitos) que possam ser acondicionadas em leitos fixos tradicionais. A utilização de pós gera quedas de pressão inaceitavelmente grandes durante a operação do processo, o que o tornaria impraticável [45]. A formulação e conformação de MOFs em aglomerados



à escala milimétrica ou formas estruturadas (por exemplo, monólitos em favo de mel) são, portanto, imperativas para que estes materiais possam atingir uma elevada resistência mecânica e uma baixa queda de pressão durante a operação do processo e se tornem industrialmente relevantes como alternativa aos materiais carbonosos e zeólitos amplamente utilizados.

Partículas estruturadas de MOF sem aglutinante foram moldadas por compressão mecânica de pós comerciais dos MOFs ZIF-8 e MIL-53(Al). Foram empregues duas pressões de compressão – 62 MPa e 125 MPa – e avaliado o seu impacto nas características mecânicas, estruturais e texturais dos MOFs (Figura 3). Foi também avaliado o impacto na capacidade de adsorção de CO_2 a 303 K [43]. As partículas de MOF moldadas são robustas e capazes de suportar ciclos de pressão semelhantes aos de uma unidade PSA – processo típico cíclico de adsorção por modelação de pressão – até 18 bar. Deste estudo, verificou-se que a compressão mecânica tem um impacto maior nas propriedades cristalinas e texturais do MIL-53(Al) do que nas do ZIF-8; este último apresentou perdas de área superficial e de volume de poros de apenas 7% em relação ao seu pó, enquanto o melhor caso de partículas de MIL-53(Al) moldadas diminuiu a área superficial e o volume de poros em 32 e 24%, respetivamente. Assim, concluiu-se que o processo de formulação realizado teve um impacto mínimo na perda de capacidade de adsorção de CO_2 das partículas de ZIF-8 em comparação com o pó não comprimido, não havendo diferença até 8 bar de pressão de CO_2 e uma perda de capacidade inferior a 7% a 29 bar. Os grânulos de MIL-53(Al) apresentaram maiores perdas de capacidade de adsorção de CO_2 : 24 e 22%, a 15 bar de pressão de CO_2 , para compressões a 62 MPa e 125 MPa, respetivamente. Os resultados aqui apresentados mostram que este método é uma alternativa viável para a preparação de partículas de ZIF-8 e MIL-53(Al) para aplicação em processos de separação em fase gasosa.

Outra área de investigação do LAQV centrou-se no estudo da adsorção de néon (Ne) nas estruturas metal-orgânicas HKUST-1, UiO-66 e $Co_3(ndc)_3$ (dabco) em gamas de pressão e temperatura amplas [46,47]. O Ne é um gás nobre dispendioso e de interesse comercial, razão pela qual os sistemas para armazenamento e

distribuição de Ne são ferramentas úteis para a sua utilização mais eficiente. Embora as tecnologias baseadas em adsorção sejam potenciais candidatas para o desenvolvimento de tais sistemas, poucos estudos se têm centrado no equilíbrio de adsorção de Ne em sólidos porosos. Os MOFs foram estudados para esta aplicação pelas suas características promissoras como materiais porosos para o armazenamento de gases por adsorção. Num destes trabalhos [46], a adsorção de Ne em dois dos MOFs mais conhecidos - HKUST-1 e UiO-66 - foi avaliada experimentalmente em gamas de pressão e temperatura excecionalmente amplas: 0-70 bar e 77-400 K para HKUST-1 e 0-100 bar e 77-500 K para UiO-66. No momento da publicação, do conhecimento dos seus autores, essa foi a primeira vez que a adsorção de Ne em duas das estruturas MOF mais conhecidas foi avaliada em gamas termodinâmicas tão amplas de operação. O HKUST-1 apresentou uma maior capacidade de adsorção de Ne por unidade de massa do que o UiO-66, enquanto que, por unidade de volume, os dois materiais apresentam um desempenho semelhante. Além disso, os calores isotéricos para a adsorção de Ne em HKUST-1 e UiO-66 têm aproximadamente a mesma ordem de grandeza (3-6 kJ/mol).

No outro trabalho desenvolvido pela equipa [47], avaliou-se o equilíbrio de adsorção do Ne no MOF pouco estudado $\text{Co}_3(\text{ndc})_3(\text{dabco})$, em gamas amplas de temperatura e pressão, de 77 a 320 K e de 0 a 100 bar, respetivamente. Considerou-se que as tecnologias baseadas em adsorção apresentam um grande potencial para o armazenamento de gases e podem ser uma opção interessante para aplicações com Ne. O calor isotérico de adsorção determinado mostrou-se praticamente independente da capacidade de adsorção (valor médio de 3,6 kJ/mol). Os dados de equilíbrio de adsorção demonstraram que 6,1 mol/m³ de Ne podem ser armazenados a 1 bar e 300 K se o gás for carregado a 65 bar e 150 K. No entanto, 18,5 mol/m³ de Ne podem ser armazenados nas mesmas condições de descarga se a temperatura de armazenamento for reduzida para 77 K. Em termos de massa, o $\text{Co}_3(\text{ndc})_3(\text{dabco})$ apresenta um desempenho semelhante ao do HKUST-1 para armazenamento de Ne e ligeiramente inferior em termos de volume. A exposição do $\text{Co}_3(\text{ndc})_3(\text{dabco})$ a temperaturas próximas dos 400 K afeta negativamente as suas propriedades de adsorção, apesar dos resultados da análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) mostrarem que a estrutura se degrada apenas a 650 K.

Os MOFs $\text{Co}_3(\text{ndc})_3(\text{dabco})$, $\text{Zn}(\text{dcpa})$ e UiO-66 foram ainda estudados no âmbito da mitigação das emissões de gases com efeito de estufa, nomeadamente CO_2 , CH_4 e N_2 [48-51], de modo a avaliar a *performance* destes materiais como adsorventes em

processos de separação por adsorção. Esta investigação complementou os resultados experimentais, medidos na gama de operação de 273-343 K até 35 bar, com simulações moleculares. Os dados apresentados são essenciais para a modelação de processos baseados na adsorção, nomeadamente os processos de adsorção por modelação de pressão (PSA, do inglês *Pressure Swing Adsorption*) e por modulação de temperatura (TSA, do inglês *Temperature Swing Adsorption*), para a separação de misturas contendo os gases estudados, por exemplo, em aplicações de condicionamento de biogás e captura de CO_2 de gases de combustão.

Em paralelo, a equipa do LAQV apresentou uma solução para o arrefecimento Joule-Thomson (JT), livre de vibrações, utilizando um compressor de sorção para satisfazer as necessidades de futuras missões de observação da Terra relativas à medição da luz no infravermelho, com baixos níveis de microvibração, exigidas pela Agência Espacial Europeia [52]. A solução adotada incluiu um refrigerador JT de ciclo fechado, utilizando N_2 como fluido de trabalho, com uma potência de refrigeração esperada de 1,5 W a 80 K. A circulação do fluido é realizada por ciclos de adsorção/dessorção usando MOFs como um dos materiais adsorventes, nomeadamente o HKUST-1 (ou CuBTC). Este MOF foi considerado o melhor e um compressor de sorção de titânio de um litro foi preenchido com 377 g deste material sendo medida a sua capacidade de adsorção, testada para H_2 . O sistema foi ainda estudado para outros materiais, como carvões ativados e a liga metálica ZrMn_2 que forma hidretos e revela boas propriedades de armazenamento de hidrogénio. O princípio de funcionamento e os parâmetros escolhidos para a refrigeração isenta de vibrações a 80 K foram apresentados com base nos vários requisitos rigorosos (gama de temperatura, desempenho, consumo, etc.). A caracterização e validação de alguns componentes foram realizadas e foram apresentados resultados preliminares para a Agência Espacial Europeia.

A investigação em MOFs do LAQV também incidiu na captura seletiva de gases fluorados pela necessidade de reduzir as suas emissões [53]. Neste trabalho, estudou-se a adsorção de difluorometano (R-32), pentafluoroetano (R-125) e 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) em quatro MOFs: Cu-benzeno-1,3,5-tricarboxilato, zeolítica imidazolato-8, MOF-177 e MIL-53(Al), e um zeólito (ZSM-5). Verificou-se que enquanto a pressões mais baixas o R-125 e o R-134a são adsorvidos preferencialmente em todos os materiais, a pressões mais elevadas não existe seletividade, ou esta desloca-se para a adsorção do R-32. Além disso, a altas pressões, o MOF-177 apresenta a maior capacidade de adsorção para os três gases fluorados. Os resultados potenciam alguns destes materiais para o desenvolvimento de

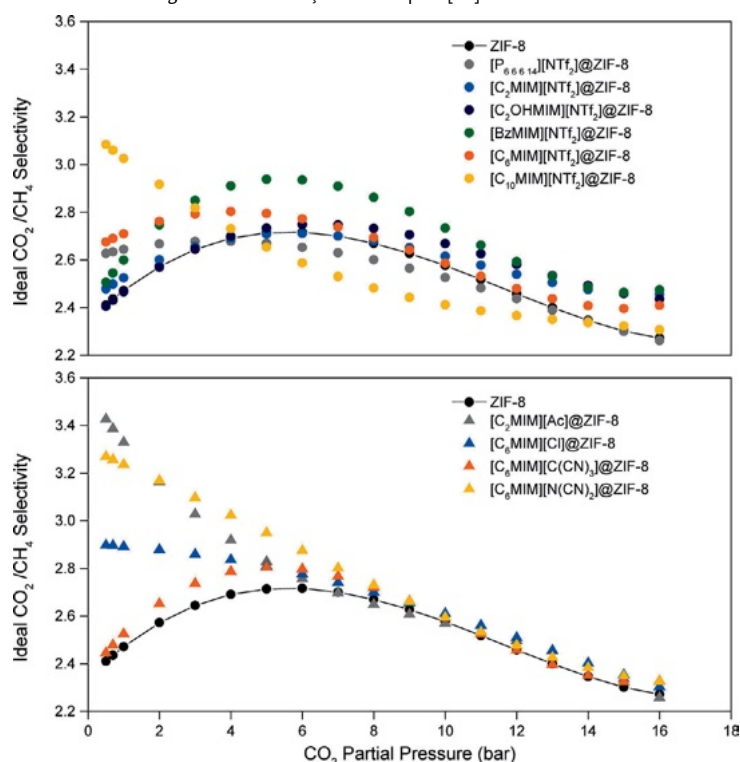
novas abordagens para a separação de gases fluorados em aplicações de refrigeração comercial.

A monitorização de poluentes atmosféricos, especialmente compostos orgânicos voláteis não metânicos (COVNM, do inglês *Non-Methane Volatile Organic Compounds*), é um paradigma importante para garantir um ambiente com uma qualidade do ar adequada. Porém, as tecnologias de detecção de gases existentes enfrentam desafios na detecção seletiva e sensível destes compostos individuais devido à sua baixa concentração em comparação com os principais componentes atmosféricos. Nesta problemática, o LAQV explorou o espaço composicional entre uma estrutura metal-orgânica e líquidos iônicos para ajustar com precisão o sinal e a seletividade de uma camada capacitiva sensora de gases [54]. Em primeiro lugar, ajustando a proporção em peso dos componentes MOF/LI, foram produzidos materiais condutores iônicos, que variam de tintas sólidas porosas a parcialmente porosas. Em segundo lugar, combinando a sensibilidade proveniente das características dielétricas do LI com a seletividade conferida pela porosidade do MOF, obtiveram-se diferentes respostas capacitivas. Por fim, as respostas de 13 sensores para a detecção de vapor de água, etanol, acetona e isopropanol demonstraram que a hibridização MOF/LI oferece um caminho adequado para equilibrar a porosidade, a magnitude da resposta e a seletividade parcial. Além disso, quando as respostas de múltiplos sensores MOF/LI são avaliadas, é alcançada a detecção seletiva cruzada de COVNM individuais. Esta abordagem contribuiu para o ajuste fino do desempenho do sensor MOF/LI não só expandindo as combinações MOF/LI, mas também otimizando o processamento do sensor através de impressão avançada e *design* eletrônico.

Mais recentemente, os investigadores do LAQV têm sintetizado novos materiais compósitos derivados de MOFs, bem como têm realizado várias estratégias de síntese e formulação que procuram melhorar a capacidade de adsorção e/ou a seletividade para com gases de interesse como o CO_2 e o CH_4 , presentes, por exemplo, em correntes gasosas de biogás ou em misturas provenientes de pós-combustão [55-60]. A primeira publicação que impulsionou esta via de investigação surgiu em 2019 [30]. Neste estudo, um conjunto de dez compósitos de MOFs impregnados com líquidos iônicos (LIs) foi produzido por um método de contacto direto para estudar o seu desempenho como sorventes em aplicações de separação de gases. O impacto do anião/catião do LI na capacidade de sorção e na seletividade ótima de CO_2/CH_4 foi detalhado. Foi definida uma metodologia reprodutível e uma caracterização rigorosa para avaliar o impacto do LI no desempenho do LI@ZIF-8. Os resultados mostram que a impregnação com LI foi

bem-sucedida, a estrutura do ZIF-8 é conservada após a incorporação do LI e os compósitos microporosos são termicamente estáveis às temperaturas de trabalho. Os equilíbrios de adsorção-dessorção de CO_2 e CH_4 nos compósitos foram medidos à temperatura de 303 K e até 16 bar de pressão. Os dados obtidos foram depois comparados com os do ZIF-8 puro. A alta pressão, todos os compósitos apresentam uma adsorção de gás reversível, embora inferior (perda total de volume de poros devido à ocupação/bloqueio dos poros pelo LI). A baixa pressão, devido aos efeitos sinérgicos resultantes das interações LI-MOF, um dos compósitos apresenta uma capacidade de adsorção de CO_2 superior à do ZIF-8. Quatro compósitos LI@ZIF-8 apresentam tendências distintas a baixa pressão em relação ao ZIF-8, devido à sua estrutura/tamanho de LI, com um aumento de seletividade que pode ultrapassar os 40% a 0,5 bar (Figura 4).

Figura 4 - Seletividades ótimas de CO_2/CH_4 para o ZIF-8 puro e os compósitos LI@ZIF-8 em função da pressão parcial de CO_2 , determinadas a partir dos ajustes polinomiais das isotérmicas de adsorção-dessorção de componente único, medidas a 303 K e na gama de pressões de 0,5-16 bar. As figuras superior e inferior representam os compósitos LI baseados em $[\text{NTf}_2]^-$ e não baseados em $[\text{NTf}_2]^-$, respetivamente. As linhas servem de guia visual em relação ao ZIF-8 puro [30].



Foi também realizada uma análise sem LI considerando a normalização da adsorção de gás por grama de ZIF-8 nos compósitos, tendo sido demonstrado que os LI têm impacto na capacidade de adsorção dos compósitos. Uma nova abordagem, baseada no volume de poros dos materiais como fator chave,

foi discutida em relação aos dados de sorção dos compósitos LI@ZIF-8. Através do mapeamento dos dados dos compósitos, foi possível compreender o efeito do LI em aplicações de alta e baixa pressão. Os resultados obtidos indicam que os compósitos LI@MOF são potenciais materiais alternativos para a separação de gases a baixa pressão (Figura 5).

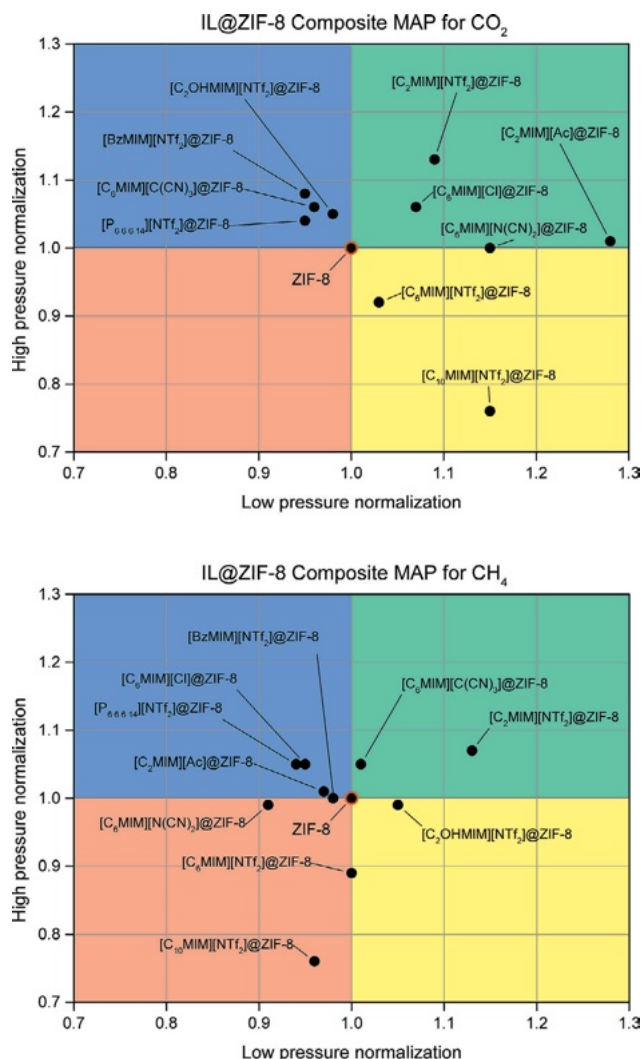


Figura 5 - MAP dos compósitos LI@ZIF-8 para a adsorção de CO₂ e CH₄ a 303 K. O ZIF-8 é a referência de normalização assumida no cálculo do MAP para a normalização a baixa e alta pressão (pressões de referência de 0,5 e 16 bar, respectivamente) [30].

Na sequência deste estudo, e com o objetivo de produzir materiais a partir de MOFs com propriedades adsorventes melhoradas para mitigar as emissões de carbono, foram impregnados cinco LIs magnéticos diferentes no ZIF-8 (Figura 6) [55]. Os compósitos foram produzidos por um método de contacto direto e foi estudado o impacto do anião do LI na capacidade de sorção e nas seletividades ótimas de CO₂/CH₄ e CO₂/N₂, com foco na compreensão da influência do átomo

metálico e do ligando nas propriedades do adsorvente. Os compósitos produzidos apresentaram uma natureza microporosa e estabilidade térmica. As isotérmicas de adsorção-dessorção de CO₂, CH₄ e N₂ foram obtidas a 303 K e entre 0 e 16 bar. A tendência geral nos compósitos é que o aumento da adsorção de gás por volume de poro disponível compensa a perda de volume de poro.

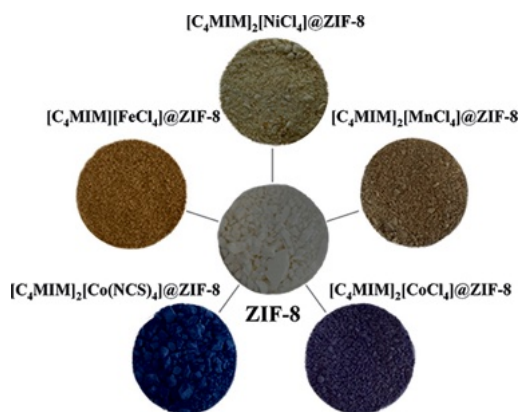


Figura 6 - Amostrinhas de ZIF-8 e materiais em pó magLI@ZIF-8 produzidos [55].

Os dados de adsorção por unidade de massa mostraram que os compósitos apresentam uma sorção reversível, mas uma adsorção de gás inferior em todas as gamas de pressão. Isto deve-se à perda total de volume de poros observada devido à ocupação/bloqueio dos poros pelo líquido iónico. Na maioria dos casos, os compósitos apresentaram um desempenho de seletividade superior em todas as gamas de pressão. Em particular, o compósito [C₄MIM]₂[MnCl₄]@ZIF-8 apresenta uma tendência de seletividade a baixa pressão diferente da do MOF original, com um aumento de 33% na seletividade CO₂/N₂ a 1 bar e um aumento de 19% na seletividade CO₂/CH₄ a 10 bar. Este material demonstra potencial para utilização em aplicações de captura pós-combustão de CO₂, que podem contribuir para a mitigação de gases com efeito de estufa.

Na mesma linha de investigação, a equipa do LAQV sintetizou novos materiais compósitos (LI@MOF) com uma estrutura metal-orgânica ZIF-8 e líquidos iónicos à base de [B(CN)₄]⁻ [56]. A estrutura cristalina e morfologia do ZIF-8 foi mantida e os dados recolhidos da sorção de N₂ a 77 K sugerem que estes materiais LI@ZIF-8 são não porosos, dado que as suas propriedades texturais, como a área superficial específica BET e o volume total de poros, são negligenciáveis. No entanto, inesperadamente, as medições de adsorção/dessorção de CO₂, CH₄ e N₂ nos compósitos LI@ZIF-8 a 303 e 273 K contradizem os dados de N₂ a 77 K, uma vez que as isotérmicas obtidas são claramente do Tipo I, típicas de materiais (micro)porosos. A sua capacidade de adsorção do gás e o volume ultramicroporoso são até

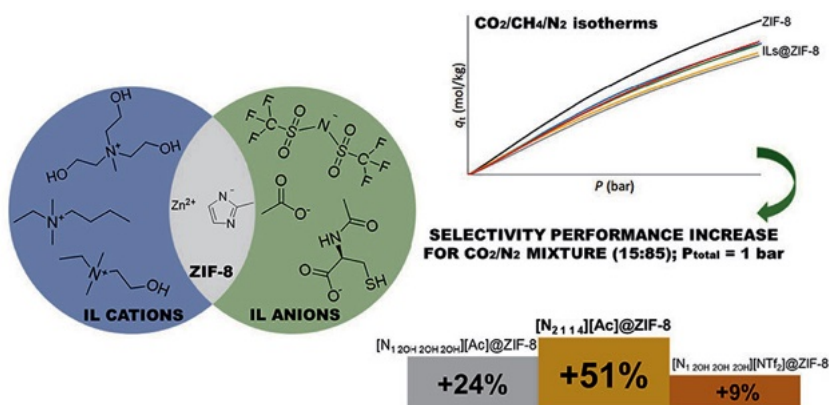
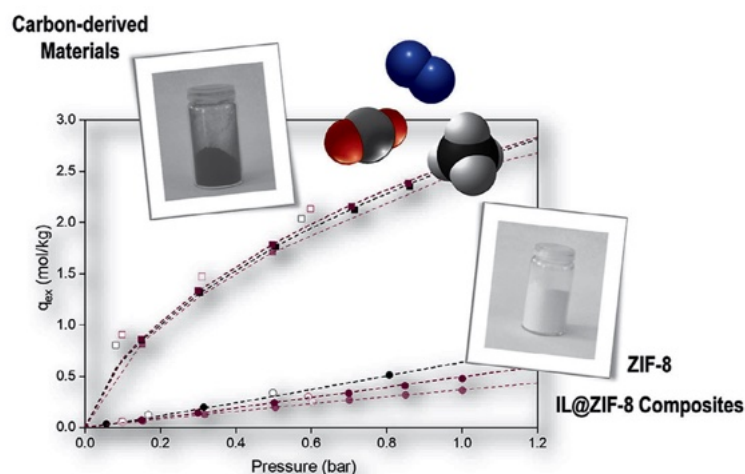


Figura 7 - Esquema de desenvolvimento de compostos biocompatíveis de líquidos iônicos à base de amônio/ZIF-8 para separação de CO₂/CH₄ e CO₂/N₂ [57].

da mesma ordem de grandeza que o ZIF-8 microporoso puro. O caso de estudo do LI [C₆MIM][B(CN)₄] revelou uma elevada afinidade tanto pelo CO₂ como pelo CH₄. Isto comprometeu o desempenho de seletividade do respetivo compósito quando comparado com o ZIF-8 puro. Este trabalho realça a extrema importância da necessidade de medições experimentais precisas do equilíbrio de adsorção/dessorção de gases para caracterizar a capacidade de adsorção e a natureza porosa dos materiais adsorventes.

Seguidamente, pela primeira vez, foram impregnados cinco LIs à base de amônio no ZIF-8 para a mesma aplicação de sorção de gases [57]. Os compostos LI@ZIF-8 produzidos são também termicamente estáveis e de natureza microporosa. As isotérmicas de equilíbrio de sorção-dessorção de diferentes gases, incluindo CO₂, CH₄ e N₂, foram medidas a 303 K para o MOF puro e os compostos. Devido à escolha criteriosa dos LIs, os efeitos dos aniões e dos catiões foram estudados em termos do seu impacto na capacidade de sorção e no desempenho de seletividade de cada compósito. Curiosamente, os compostos à base de acetato apresentaram uma elevada seletividade para o CO₂ quando comparados com o ZIF-8; especificamente, o compósito [N₂][Ac]@ZIF-8 apresentou um aumento de 51%, a 1 bar e em condições de gases de combustão. Devido à boa seletividade CO₂/N₂ dos compostos à base de acetato, as isotérmicas de equilíbrio de sorção-dessorção dos gases mencionados foram medidas a 323 K, juntamente com o ZIF-8. As seletividades ótimas foram então calculadas para estudar o impacto da temperatura no desempenho de seletividade dos materiais. Observou-se que, quanto maior a temperatura, menor a seletividade dos materiais. No entanto, a 323 K e em comparação com o ZIF-8, o compósito [N₂₁₁₄][Ac]@ZIF-8 apresentou um aumento de 56%, a 1 bar e em condições de gases de combustão (Figura 7). Por fim, foram calculados os calores isostéricos de adsorção do ZIF-8 e dos LIs à base de acetato, revelando que todos os gases são fisicamente adsorvidos pelos três materiais.

Figura 8 - Ilustração gráfica do desenvolvimento de carvões a partir do MOF ZIF-8 e dos respetivos compostos LI@ZIF-8 [58].



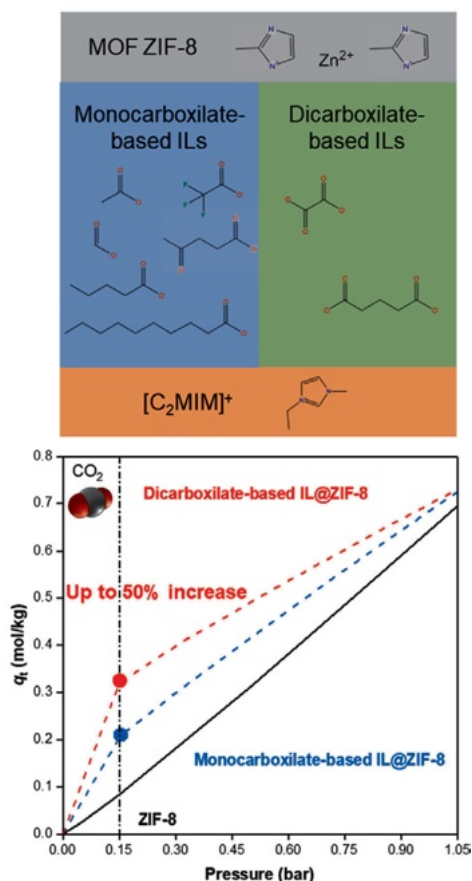
O mesmo grupo de investigação estudou pela primeira vez a capacidade de sorção e a seletividade de MOFs à base de grupos funcionais CN, pré- e pós-carbonizados (LI@ZIF-8 à base de CN) [58]. Estudou-se a viabilidade de produzir carvões a partir de MOFs e compostos LI@MOF para aplicações de separação de gases por adsorção (Figura 8). Foi estudada a influência da quantidade de LI e do número de grupos CN no anião do LI no desempenho de separação por sorção de gases dos materiais.

As isotérmicas de equilíbrio de sorção-dessorção de CO₂, CH₄ e N₂ foram medidas a 303 K no ZIF-8, nos compostos LI@ZIF-8 à base de CN e nos seus materiais derivados de carbono. A quantidade de LI não afetou significativamente a adsorção de gases dos materiais de carbono, enquanto que para os compostos, a sua principal contribuição foi o aumento da seletividade. O número de grupos CN no anião desempenhou um papel fundamental na capacidade de sorção e no desempenho de seletividade, uma vez que afeta diretamente o teor de nitrogénio e as propriedades texturais.

O material de carbono obtido a partir do precursor ZIF-8 (C_ZIF-8) apresentou a melhor capacidade de sorção para todos os gases, sendo apenas ultrapassado pelo carbono C_15%[C₆MIM][B(CN)₄]@ZIF-8 até 1 bar. Em termos de seletividade, os carvões baseados em compósitos [C₆MIM][B(CN)₄]@ZIF-8 mostraram-se tão ou mais seletivos que o C_ZIF-8, com um aumento de até 65% entre 0 e 1 bar, dependendo da mistura. Os compósitos produzidos e os seus respectivos carbonos demonstraram uma aplicação promissora como sorventes para sistemas de separação de CO₂ pós-combustão.

Sendo esta temática de captura/separação de CO₂ pós-combustão considerada uma das principais formas de minimizar o impacto do aquecimento global provocado por este gás com efeito de estufa, a equipa de investigação utilizou oito LIs à base de mono- e dicarboxilatos para impregnar o MOF ZIF-8 [59]. O efeito aniônico foi estudado nestes compósitos LI@MOF, na sua maioria inéditos, para determinar o seu impacto no desempenho de sorção e seletividade de gases. Os resultados da caracterização confirmaram a impregnação dos LIs na estrutura do ZIF-8, juntamente com a conservação da microporosidade e cristalinidade

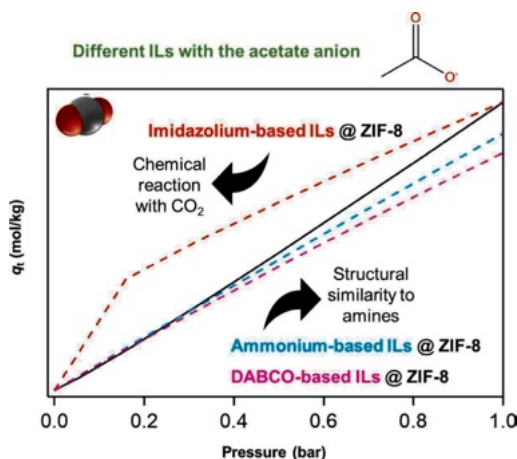
Figura 9 - Esquema ilustrativo do acréscimo de capacidade de sorção de CO₂ dos compósitos LI@ZIF-8 à base de LIs mono- e dicarboxilatos [59].



nos compósitos. Foram realizadas medidas de equilíbrio de sorção-dessorção e obtidas isotérmicas de equilíbrio de CO₂ e N₂ a 303 K para o ZIF-8 e os compósitos LI@ZIF-8. A 0,15 bar, o compósito à base de dicarboxilato [C₂MIM]₂[Glu]@ZIF-8 apresentou a maior sorção de CO₂, demonstrando uma capacidade de sorção 50% superior à dos melhores compósitos à base de monocarboxilato a esta pressão (Figura 9). Os compósitos à base de dicarboxilato também apresentaram uma notável sorção de N₂ na gama de baixas pressões. A seletividade CO₂/N₂ ótima para uma composição típica pós-combustão foi calculada, tendo sido observada uma tendência relacionada com o tamanho da cadeia carbónica aniônica. O compósito [C₂MIM][Cap]@ZIF-8 apresentou uma seletividade quase cinco vezes superior à do ZIF-8 puro a 1 bar de pressão total. Os compósitos à base de dicarboxilato, apesar da sua elevada capacidade de sorção de N₂ a baixa pressão, não foram tão seletivos como os materiais LI@ZIF-8 respetivos à base de monocarboxilato com o mesmo tamanho de cadeia carbonada.

Em 2024, os investigadores do LAQV publicaram outro estudo onde foram utilizados seis LIs à base dos catiões imidazólio, amónio e DABCO, contendo o anião acetato, para impregnar o ZIF-8 [60]. O efeito catiónico foi estudado para determinar como as diferentes famílias de catiões e o tamanho da cadeia alquílica lateral influenciam o desempenho de sorção de gases dos compósitos LI@MOF produzidos. As medições de equilíbrio de sorção-dessorção de CO₂ e N₂ em mono-componentes foram realizadas a 303 K para o ZIF-8 e os materiais LI@ZIF-8. No regime de baixa pressão (0-1 bar), observou-se sinergia para os compósitos à base de imidazólio, especialmente para aquele com a cadeia alquílica lateral longa. A seletividade CO₂/N₂ ótima foi calculada para a composição pós-combustão e, a 1 bar, o [C₁₀MIM][Ac]@ZIF-8 apresentou uma seletividade mais de quatro vezes superior à do ZIF-8,

Figura 10 - Efeito ilustrativo dos compósitos LI@ZIF-8 baseados nos catiões imidazólio, amónio e DABCO [60].



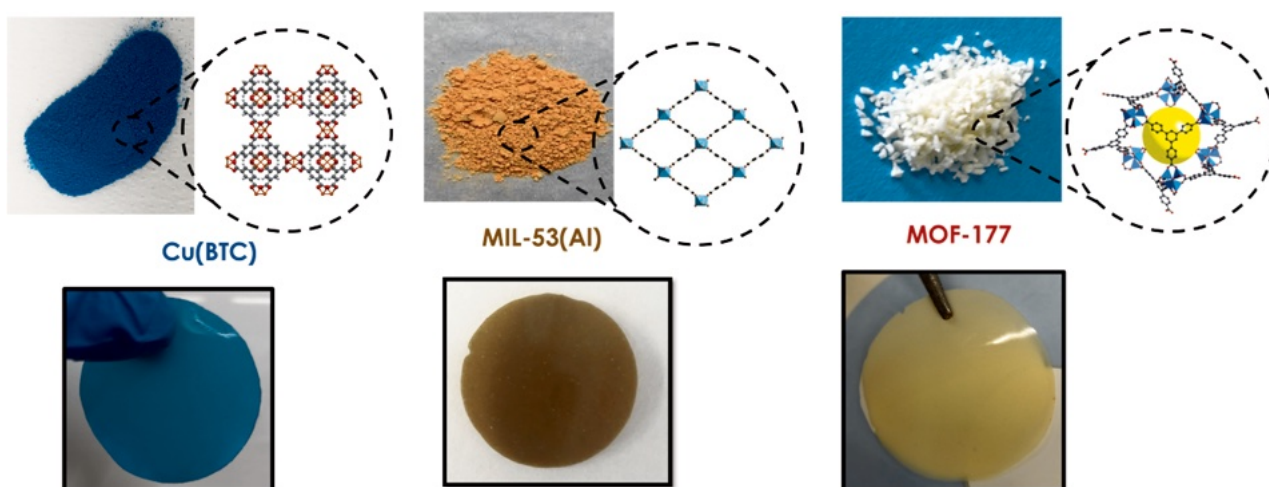


Figura 11 - Exemplos de MMMs.

enquanto a seletividade do $[C_2MIM][Ac]@ZIF-8$, a esta pressão, quase triplicou em comparação com o MOF. Uma reação química entre o CO_2 e os líquidos iônicos de imidazólio explicou os resultados (Figura 10).

Em síntese, este trabalho estudou duas famílias catiónicas ainda não exploradas [60], considerando materiais LI@MOF para sorção de gases. A escolha mais natural para obter efeitos sinérgicos nas pressões de captura/separação de CO_2 pós-combustão é a utilização de cátions com cadeias alquílicas longas, juntamente com átomos de hidrogénio ácidos que, em conjunto com um anião à base de carboxilato, podem promover uma reação com o CO_2 .

No LAQV, a procura de soluções relativas à separação e captura de CO_2 não deixa de ser acompanhada por investigação paralela de procura de soluções e tecnologias de conversão de CO_2 , alguma dela usando MOFs. Um exemplo é a conversão de CO_2 em carbonatos cíclicos via cicloadição com epóxidos [61]. Um novo MOF de Zn(II) rico em nitrogénio, designado por ZnMOF, foi sintetizado a partir de um pró-ligante funcionalizado com amida e tetrazol (H_3L) e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em condições hidrotermais. O ZnMOF foi investigado na reação de cicloadição de CO_2 com vários epóxidos, com conversões que variaram entre 17 a 99%. O catalisador manteve a sua atividade ao longo de múltiplos ciclos de reação, demonstrando a sua estabilidade e reutilização. Foi explorada a influência dos co-catalisadores na reação, tendo o brometo de tetrabutilamónio (TBABr) emergido como o mais eficaz. Um mecanismo de reação plausível foi proposto. Este estudo não só apresenta a síntese e caracterização de um novo MOF de Zn(II) rico em nitrogénio, como também demonstra o seu potencial promissor catalítico na reação de cicloadição de CO_2 com epóxidos. A otimização das condições de reação e a excelente estabilidade fazem deste ZnMOF um candidato notável para futuras explorações em aplicações de catálise verde e sustentável.

2.2. Separação de gases por processos com membranas

Nos últimos anos, a utilização de tecnologia de membranas para a separação de CO_2 presente em correntes de gases pós-combustão, gás de síntese, assim como para a purificação de gás natural ou biogás, tem sido considerada uma das tecnologias mais promissoras como alternativa às já existentes e implementadas em larga escala. No entanto, este processo apresenta algumas limitações relevantes, nomeadamente desde a escolha dos materiais que constituem a membrana de forma a apresentar elevada permeabilidade ao CO_2 e elevada seletividade, até à sua implementação industrial. De polímeros a materiais inorgânicos, incluindo combinações entre ambos, existe uma grande variedade de materiais e configurações que podem ser utilizadas para preparar/desenhar uma membrana para uma aplicação específica. O trabalho desenvolvido pela equipa do LAQV nos últimos anos focou-se no desenvolvimento de membranas de matriz mista (MMM) (Figura 11) para superar as limitações das membranas poliméricas convencionais. A evolução deste campo tem sido

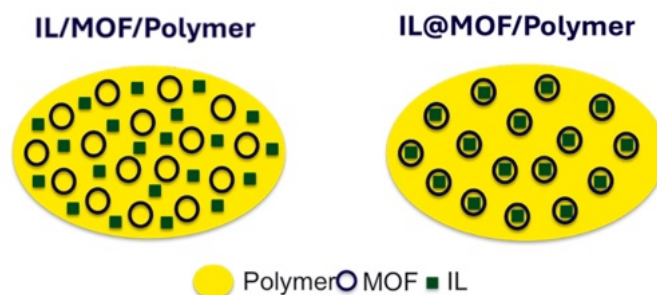


Figura 12 - Representação esquemática do conceito de MMM com o LI e MOF distribuídos de forma aleatória no polímero (esquerda) e MMM preparada com o composto LI@MOF.

marcada pela integração de diferentes classes de materiais – polímeros, líquidos iônicos (LIs), polímeros de líquidos iônicos (PLIs) e MOFs – com o objetivo de combinar as vantagens químicas, mecânicas e adsorptivas de cada componente individual.

Um dos primeiros avanços notórios neste âmbito foi a incorporação de líquidos iônicos diretamente na estrutura tridimensional de MOFs, de forma a obter os compósitos LI@MOF anteriormente definidos, seguido da dispersão dos respectivos compósitos em matrizes poliméricas como Matrimid®5218 ou Polissulfona (PSf) [32,62]. Com este conceito pretendia-se não só melhorar a permeabilidade ao CO₂ ao escolher um MOF ou um LI com elevada capacidade de adsorção e afinidade para o CO₂, respetivamente, mas também poder “manipular” a seletividade em torno de uma separação pelo facto do LI estar dentro da cavidade do MOF ou a obstruir parcialmente a cavidade do MOF, limitando assim o acesso dos gases (Figura 12).

Neste primeiro trabalho, o MOF-5 foi incorporado na matriz polimérica Matrimid®5218 [62]. Os resultados demonstraram que a presença de LIs confinados no MOF-5 não comprometia a sua cristalinidade nem as propriedades adsorptivas do MOF, ao mesmo tempo que se obtiveram membranas com melhores propriedades mecânicas. A combinação LI@MOF incorporada no polímero facilitou uma melhoria simultânea da permeabilidade ao CO₂ e da seletividade CO₂/N₂, ultrapassando limitações intrínsecas das membranas de Matrimid®.

Uma abordagem semelhante foi seguida com o MOF Cu₃(BTC)₂, cujos poros foram preenchidos com líquidos iônicos de reconhecida afinidade para CO₂, como o [EMIM][BF₄] e [EMIM][OTf] [63]. Quando incorporados no polímero Matrimid®5218, estes compósitos não só aumentaram a permeabilidade e a seletividade para CO₂/N₂ e CO₂/CH₄, como permitiram ultrapassar a *performance* de materiais existentes na literatura descritas pela representação de Robeson Upper Bound [64]. A afinidade específica de cada LI para diferentes gases revelou ser determinante: enquanto o [EMIM][OTf] favoreceu a seletividade CO₂/CH₄, a incorporação de [EMIM][BF₄] diminuiu a seletividade devido à sua maior afinidade para CH₄, evidenciando a importância da afinidade molecular LI-gás no desenho de MMMs. O MOF Fe(BTC), um MOF comercialmente disponível (Basolite F300®) e particularmente seletivo para CO₂ foi igualmente incorporado no polímero Matrimid®5218. A sua integração em Matrimid®5218 originou membranas densas, estruturalmente homogêneas e com propriedades mecânicas reforçadas, conforme comprovado por diversas técnicas de caracterização [65]. A seletividade CO₂/N₂ das MMMs aumentou de modo singular com a temperatura – comportamento contrário ao observado para a membrana polimérica pura – atingindo valores capazes de ultrapassar o limite superior de Robeson a

353 K. Este resultado reforçou o potencial de aplicação destas membranas, nomeadamente em correntes pós-combustão, onde são utilizadas temperaturas elevadas. A influência de diferentes LIs incorporados no MOF MIL-101(Cr) foi estudada, demonstrando que, apesar da presença do LI diminuir a capacidade adsorptiva do MOF, a sua integração no polímero Matrimid®5218 melhora as propriedades mecânicas e pode aumentar a sua seletividade, particularmente para 20 wt% de incorporação de MOF [60]. Este estudo sublinha a existência de uma percentagem ótima de incorporação de MOF, acima da qual podem começar a surgir defeitos estruturais e perda de desempenho.

Outros polímeros para além de Matrimid®5218 podem ser selecionados para a preparação de MMMs, nomeadamente polissulfona. Estudos focados na combinação de LIs com o MOF ZIF-8 demonstraram que a seletividade adsorptiva e permeação podem ser significativamente aumentadas quando são utilizados LIs com alta afinidade para o CO₂ [32]. As membranas com compósitos LI@ZIF-8 apresentaram não só melhorias na separação CO₂/CH₄ e CO₂/N₂, mas também maior resistência mecânica e melhor compatibilidade interfacial, especialmente quando concentrações moderadas de compósito foram introduzidas na matriz polimérica. A afinidade molecular do LI revelou ser novamente o fator determinante na evolução do desempenho das MMMs, validando a tendência geral observada nos restantes estudos.

A investigação evoluiu depois para combinações envolvendo (PLIs) e líquidos iônicos “livres” como matriz para a preparação de diferentes MMMs contendo diversos MOFs altamente seletivos para CO₂ [67]. Estes sistemas baseados em PLIs mostraram-se particularmente interessantes pela alta afinidade para certos gases, conferindo elevada estabilidade térmica, mesmo em atmosferas ricas em H₂, como as encontradas em gás de síntese (*syngas*). A adição de MOFs como MIL-53(Al), Cu₃(BTC)₂ ou ZIF-8 permitiu obter aumentos simultâneos de permeabilidade e seletividade CO₂/H₂, sendo que as membranas com ZIF-8 apresentaram os maiores valores de permeabilidade (até 97 Barrer), ao passo que aquelas com MIL-53(Al) exibiram os maiores ganhos de seletividade. De modo consistente, todas ultrapassaram o limite superior de Robeson para CO₂/H₂, demonstrando a eficácia da combinação PLI/LI/MOF. O mesmo tipo de matriz PLI/LI foi explorado com o MOF-5, cuja elevada porosidade favoreceu um aumento muito expressivo da permeabilidade ao CO₂ – até 133% relativamente à membrana sem *filler* – sem comprometer a sua estabilidade térmica [68]. Contudo, devido ao tamanho de poro significativo do MOF-5, observou-se um decréscimo relevante na seletividade CO₂/CH₄, sobretudo nas MMMs com maior concentração, salientando que a simples adição de

materiais altamente porosos nem sempre assegura a seletividade desejada e que a escolha do MOF deve considerar a discriminação molecular exigida.

Paralelamente aos desenvolvimentos experimentais, e devido à elevada possibilidade de combinações possíveis entre polímeros, MOFs e LIs, a literatura recente enfatiza a importância crescente da modelação atomística e de estudos computacionais como ferramentas essenciais para a seleção racional de *fillers*, entendimento das interações polímero-*filler* e previsão de permeação em diferentes condições operatórias [69]. Estes métodos de simulação permitem testar múltiplas combinações potenciais de maneira muito mais eficiente do que a experimentação tradicional, servindo tanto para prever desempenho de materiais emergentes como para compreender fenómenos complexos na interface polímero-*filler*, incluindo defeitos e modificações químicas.

No conjunto, o trabalho realizado converge para uma visão clara: a engenharia de membranas avançadas baseadas em combinações híbridas entre polímeros, LIs, PLIs, e MOFs permite reconfigurar de forma profunda o desempenho de separação de CO₂, ultrapassando limites tradicionais e abrindo novas perspectivas para aplicações industriais. Tanto MMMs clássicas como as membranas PIL-IL demonstram ser plataformas versáteis, cujas propriedades podem ser afinadas através da escolha criteriosa dos seus componentes, das suas interações interfaciais e da otimização das suas microestruturas. O papel dos líquidos iónicos – quer como fases confinadas em MOFs, quer como componentes estruturais da matriz – destaca-se como elemento central na melhoria da seletividade e no controlo da morfologia. Simultaneamente, o uso crescente da modelação molecular reforça a direção atual do campo, em que o *design* fundamentado de materiais torna possível conceber membranas com desempenhos superiores e ajustadas a condições industriais reais.

3. Tratamento de (bio)combustíveis

Os MOFs têm mostrado ser dos materiais mais promissores para a remoção dos principais poluentes de combustíveis fósseis e biocombustíveis, sendo que os principais elementos responsáveis pela formação das chuvas ácidas são o enxofre e o nitrogénio. Os sulfuretos naturais são uma das classes de contaminantes mais abundantes em combustíveis fósseis (entre 1 e 3%). A sua combustão produz espécies de SO_x, que estão associadas a graves problemas ambientais, sendo prejudiciais aos organismos vivos e provocando chuvas ácidas. Por outro lado, os biocombustíveis apresentam elevados teores de componentes de nitrogénio, que apresentam o mesmo carácter nefasto dos constituintes de enxofre. Por esta razão, a produção

de combustíveis ultralimpas tornou-se um desafio primordial para a comunidade científica.

As refinarias de todo o mundo utilizam um método dispendioso e pouco eficiente para a remoção dos hidrocarbonetos cíclicos de enxofre, que opera eficazmente apenas a elevada temperatura e pressão de H₂ – hidrodesulfurização. Assim, outros métodos alternativos ou complementares ao método industrial têm sido desenvolvidos, melhorados e adaptados ao tipo de combustíveis a tratar [70]. Os MOFs têm vindo a desempenhar um papel triunfante nos processos de dessulfurização dos combustíveis fósseis, e também, mais recentemente, na desnitrogenação dos combustíveis fósseis e biocombustíveis. Estes processos baseiam-se, essencialmente, em procedimentos de adsorção, que podem ou não ser conciliados com processos catalíticos de remoção via oxidação (Figura 13). Os componentes oxidados, apresentando um carácter mais polar, são facilmente separados dos (bio)combustíveis, tornando-os menos nefastos para o planeta e para a humanidade. Portanto, os MOFs emergiram como uma classe promissora de materiais para realizar a oxidação de substratos desafiantes, como

Figura 13 – Representação esquemática do processo de dessulfurização catalisada por um POM@MOF. 1-BT, 4-MDBT, DBT e 4,6-DMDBT representam os compostos de enxofre mais difíceis de remover dos combustíveis reais [73].

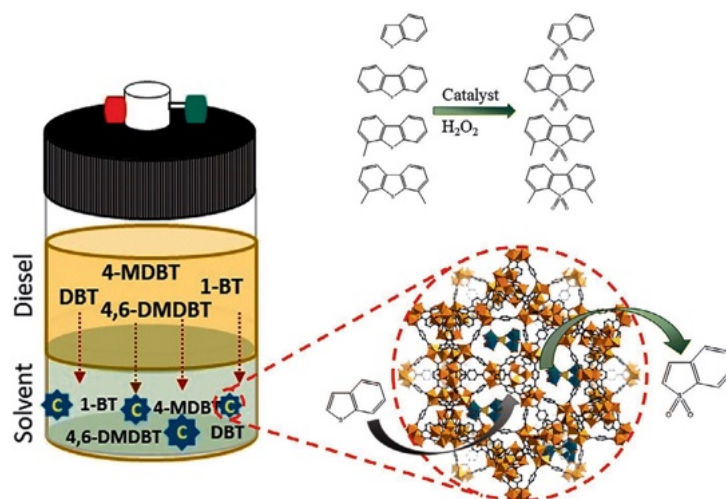
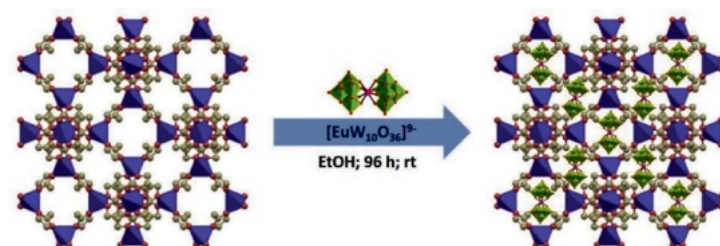


Figura 14 – Representação esquemática da preparação do composto POM@MOF por simples difusão do POM para as cavidades do MOF, sob condições sustentáveis [88].



os compostos derivados de tiofeno e benzotiofeno, os quais não conseguem ser facilmente removidos pelo processo industrial de hidrodessulfurização [71,72].

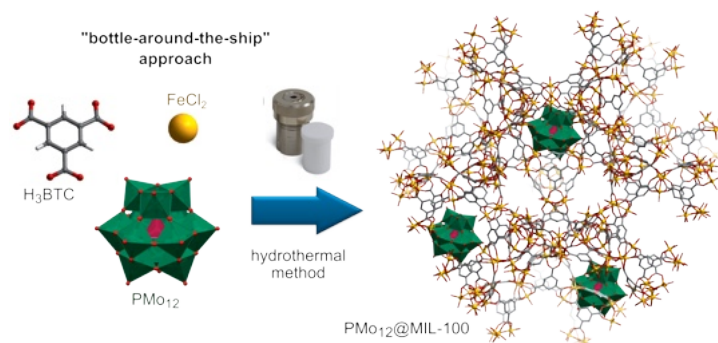
Os investigadores do LAQV têm também delineado várias alterações estruturais dos MOFs, bem como várias estratégias de ativação, que visam melhorar o seu desempenho catalítico oxidativo e adsorativo [74]. O trabalho inicial consistiu na encapsulação de várias compostos de polioxometalato (POM), derivados da estrutura de Keggin $[X_{12}O_{40}]^{n-}$, incorporando diferentes metais de transição e metais alcalinos, cataliticamente ativos em solução (Figura 14) [63,75-87].

A incorporação de estruturas de POM com diferentes dimensões foi ativamente realizada desde 2013 na estrutura do MIL-101, o qual apresenta elevada porosidade (diâmetros entre 2 e 3,5 nm), capaz de acomodar várias unidades de POM nas suas cavidades. O extenso diâmetro dos poros e as elevadas dimensões das janelas de acesso dos poros do MIL-101 (entre 1,2 e 1,6 nm), permitiu que a encapsulação das espécies cataliticamente ativas fosse realizada por simples técnica de difusão, e ao mesmo tempo sustentável através da utilização, muitas vezes, de soluções aquosas [73,75,78,81,83,85,86]. Os compósitos preparados do tipo POM@MIL-101, em reações de catálise oxidativa, mostraram desempenhar um comportamento catalítico muito semelhante aos dos centros ativos POM em meio homogêneo [89]. Este comportamento indicava a não alteração estrutural dos POMs encapsulados nas cavidades do MIL-101, mas também que os POMs imobilizados apresentavam baixa interação com o suporte MIL-101, promovendo assim um desempenho catalítico muito semelhante ao da catálise homogênea, assumindo-se que os seus poros largos seriam encarados como nanorreatores catalíticos. A estabilidade da estrutura do MIL-101 depende fortemente da natureza do metal de transição presente na sua rede cristalina, salientando-se o MIL-101(Cr) com elevada estabilidade e o MIL-101(Al) com baixa estabilidade e fácil conversão em outras estruturas de MOF menos porosas, como o MIL-53(Al) [81]. No entanto, em todos estes casos, a grande abertura das janelas dos poros permitia a ocorrência de alguma lixiviação das espécies incorporadas, o que levou o LAQV a explorar a imobilização dos POMs em outras estruturas com poros e janelas mais pequenas. Numa perspetiva ainda de diminuir ou eliminar a saída de espécies ativas dos poros do MIL-101, funcionalizou-se a sua estrutura com ligandos contendo grupos amina, capazes de coordenar covalentemente ou apenas por interações iónicas os POMs monossustituídos, que incorporam metais de transição com capacidade de coordenação (por exemplo, o $[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]^{5-}$ e $[PW_{11}Fe(H_2O)O_{39}]^{4-}$) [84,90]. Os resultados obtidos não foram os mais promissores, uma vez que a utili-

zação do ácido 2-aminotereftálico originava estruturas menos cristalinas, menos porosas, e os catalisadores que resultavam tinham normalmente uma atividade catalítica menor. Por conseguinte, o foco seguiu na utilização de outras estruturas de MOF, capazes de acomodar as espécies ativas, mas que não permitissem a saída fácil dos mesmos.

Nos últimos anos, o MOF-808 tem mostrado apresentar uma estrutura adequada à encapsulação dos POMs de Keggin, principalmente utilizando-se o metal zircónio na sua rede [73,91]. Na preparação dos compósitos POM@MOF-808 evita-se utilizar estruturas de POMs de maiores dimensões, como os derivados de sanduíche $M_4([XM_9O_{34}]^{p-})_2$ [78] ou compostos em ponte com metais lantanídeo ($Ln[XM_{11}O_{39}]^{q-}$) [81], pois as cavidades do MOF-808(Zr) são menores (entre 1 e 1,6 nm, dependendo do método de síntese utilizado) e aproximadamente ajustada à dimensão do anião de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$. Assim, os métodos de preparação dos compósitos POM@MOF-808 foram modificados e otimizados para procedimentos *in situ*, ou seja, a preparação da rede do MOF é realizada na presença da solução do POM previamente preparada (Figura 15).

Figura 15 – Representação esquemática da preparação do compósito POM@MOF por simples difusão do POM para as cavidades do MOF, sob condições sustentáveis [92].



O mesmo método de preparação tem sido aplicado para a preparação dos compósitos do tipo POM@ZIF-8 e POM@MIL-100(Fe), uma vez que o ZIF-8 e o MIL-100(Fe) apresentam cavidades com diâmetro também muito semelhante ao MOF-808. O ZIF-8 com poros de tamanho na ordem dos 1,2 nm e uma janela de acesso de tamanho muito reduzido ($\approx 0,3$ nm) tem mostrado uma elevada estabilidade para acomodar POM com estruturas mais instáveis na sua interação com oxidantes sustentáveis, como é o caso do H_2O_2 [73,88,93,94]. Ao contrário, o MIL-100(Fe) apresenta poros um pouco superiores, que podem ir até 2,2 nm; no entanto, a presença do Fe na rede deste MOF tem mostrado interagir e decompor ineficientemente o oxidante, diminuindo ligeiramente a eficiência da *performance* catalítica dos catalisadores

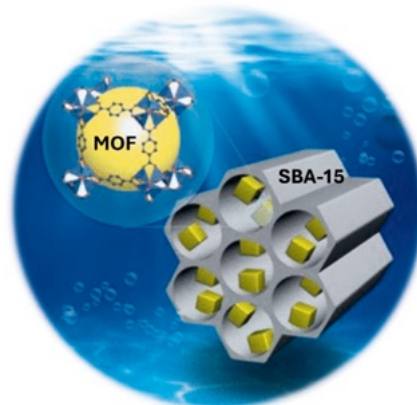
POM@MIL-100(Fe) [95]. Depois da “era” do MIL-101(Cr), os problemas de lixiviação nos compósitos POMs@MOFs têm mostrado ser muito residuais ou ausentes, tendo-se assim alcançado um melhoramento apreciável no desempenho catalítico, principalmente no que se refere à utilização destes catalisadores em vários ciclos consecutivos de reciclagem.

Outra abordagem que tem sido também investigada pelo LAQV para a preparação de MOFs catalíticos por métodos mais sustentáveis, rápidos e eficientes do ponto de vista da atividade e estabilidade do material, é a utilização dos MOFs com defeitos estruturais. Nesta estratégia, não existe a necessidade de incorporação de moléculas ativas nas estruturas dos MOFs porosos, mas sim a criação de pontos não coordenados na sua rede metálica, através de técnicas de modulação química, que geram pontos na rede dos MOFs com elevada capacidade de coordenação e interação com moléculas de reagente, tornando os MOFs só por si catalisadores altamente eficientes. Os chamados MOFs defeituosos têm mostrado ser muitíssimo ativos para a oxidação dos componentes de enxofre e nitrogénio presentes nos combustíveis, constituindo uma nova geração de catalisadores heterogêneos mais seletivos e estáveis [74,96,97]. A estrutura que tem sido mais utilizada é o UiO-66 de Zr e Hf, os quais têm sido preparados pelo método de modulação, sendo capazes de originar um número controlado de ausência de ligandos ou até *clusters* metálicos na estrutura destes MOFs. Os UiO-66 com defeitos estruturais apresentam maior atividade catalítica, provavelmente porque os ligandos expõem um maior número de metais insaturados, os quais formam centros ácidos de Lewis, que atuam como centros ativos primários para reações catalíticas. Por outro lado, os MOFs com defeitos apresentam uma maior porosidade e uma maior área superficial comparativamente aos MOFs sem defeitos, o que melhora apreciavelmente a difusão dos reagentes até aos sítios ativos catalíticos.

Outra via com elevado interesse para a criação de MOFs com defeitos estruturais e área superficial elevada é a preparação de materiais híbridos MOF@silica. O LAQV tem procurado a preparação deste tipo de materiais, que permite a criação de defeitos através da preparação do MOF na presença da sílica mesoporosa previamente preparada (Figura 16). O MOF-808(Zr) anteriormente utilizado como suporte sólido cataliticamente inativo foi ativado para os processos de dessulfurização e desnitrificação, através da sua preparação na presença do bem conhecido SBA-15 [98].

Assim, durante a última década, o LAQV desenvolveu catalisadores com carácter heterogêneo com base em MOFs, introduzindo diferentes estratégias para melhorar a sua estabilidade estrutural e aumentar a sua atividade catalítica para a remoção,

Figura 16 - Representação esquemática do compósito híbrido MOF@SBA-15.



não só do enxofre, mas também do nitrogénio, de combustíveis modelo (contendo as moléculas de remoção mais difícil), presentes nos combustíveis reais (gasóleo, *jet fuel*, fuelóleo, biodiesel, etc.). Resultados surpreendentes foram conseguidos após poucos minutos ou poucas horas, dependendo da combinação POM e MOF utilizada, obtendo-se no final combustíveis mais sustentáveis. Alguns dos estudos mais recentes mostraram a capacidade de alguns destes catalisadores de MOFs poderem ser reutilizados por mais de 10 ciclos de dessulfurização ou de desnitrificação consecutivos [99,100]. O trabalho realizado com combustíveis reais foi apenas possível com a colaboração das empresas petrolíferas nacionais, a refinaria GALP e a biorefinaria IBEROL.

A capacidade catalítica de alguns destes catalisadores, como por exemplo $\text{PMo}_4\text{@MIL-101}$, permitiria a utilização dos mesmos num maior número de ciclos no tratamento de combustíveis. No entanto, a utilização de pós terá sempre inerentes perdas de massa apreciáveis, que ocorrem durante o processo de separação e reutilização. De forma a ultrapassar este obstáculo, o LAQV tem unido esforços de forma a prepararem-se catalisadores de membrana, que representam uma peça única de catalisador onde o MOF catalítico é incorporado numa matriz polimérica (Figura 17). A estratégia mais ganhadora na incorporação das redes de MOFs em membranas segue procedimentos onde o MOF é preparado na solução do polímero [101]. Outras metodologias previamente adotadas com base na dispersão do MOF já preparado na solução do polímero produziu membranas menos permeáveis, menos ativas ou com longos períodos de indução [102].

O *design* de um catalisador ambicioso que pretenda dessulfurizar e desnitrificar, em simultâneo, combustíveis com variadas matrizes e viscosidade, é de facto uma tarefa deveras ambiciosa. No entanto, as possibilidades estruturais dos MOFs são tão ricas

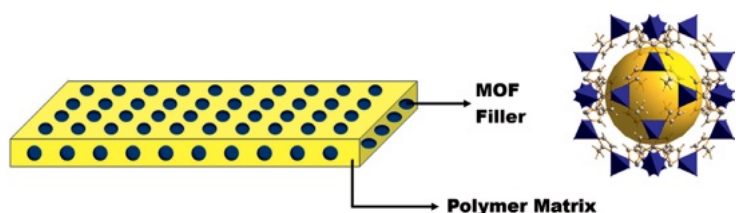


Figura 17 - Representação esquemática de uma membrana catalítica que incorpora MOFs cataliticamente ativos. Adaptado da referência [103].

que permite seguir em variadíssimas direções, a que se associa a panóplia de diferentes alternativas de procedimentos preparativos que estão ainda só agora a ser iniciados pelos investigadores do LAQV. Refira-se, por exemplo: os tratamentos térmicos, que permitem criar estruturas com defeitos, menos cristalinas, mas estruturalmente mais estáveis [92,104]; e a incorporação de propriedades magnéticas nos MOFs através da sua “quase pirólise” ou pela incorporação de nanopartículas magnéticas derivadas de óxidos de ferro [100].

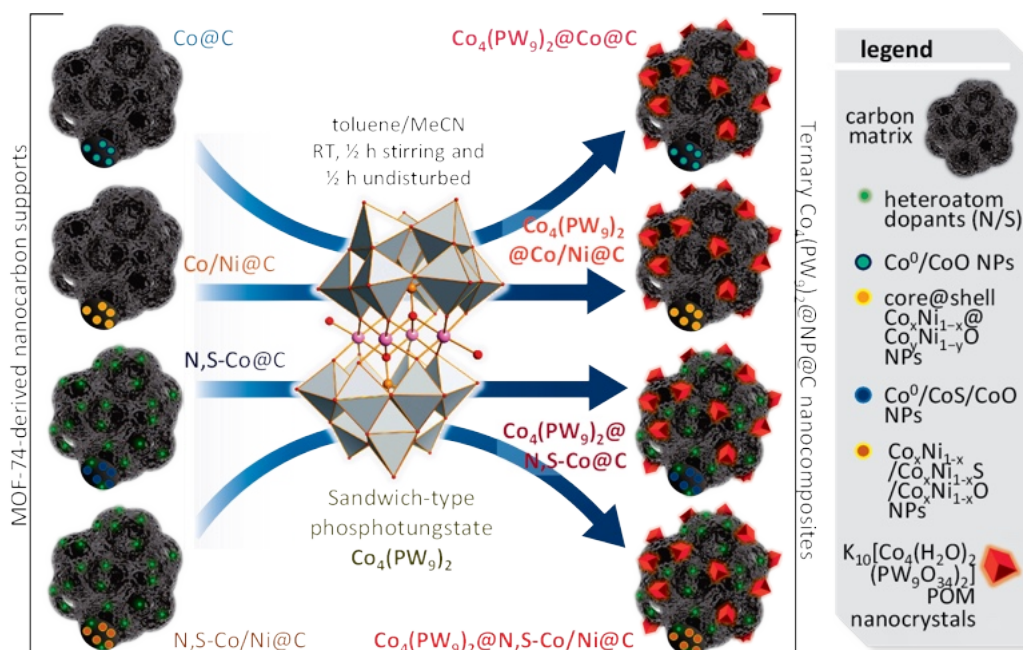
4. Eletrocatalisadores

Nos últimos anos, a pesquisa por sistemas de energia alternativos e ecosustentáveis tem estimulado o desenvolvimento de numerosos (nano)materiais avançados com potencial aplicação como eletrocatalisadores (ECs) para elétrodos de células de combustível / eletrolisadores. Nesse contexto, os MOFs e os POMs são materiais potencialmente complementares que, separadamente, vêm tendo destaque no campo estratégico da eletrocatalise de reações relacionadas com energias mais sustentáveis, como por exemplo eletrólise da água (*water splitting*). Este processo é fundamental pois permite obter hidrogénio a partir da água, considerado um dos vetores energéticos mais

promissores para um futuro sustentável.

No LAQV têm-se explorado novos materiais compostos preparados por incorporação de POMs em MOFs, POM@MOF, como novos eletrocatalisadores [100,105,106]. Em particular, e tendo em conta que o cobalto é um dos metais de transição que se tem revelado mais promissor em relação a esse tipo de reações, foram preparados pela primeira vez (nano) compostos POM@ZIF-67 ricos em Co, através da encapsulação de silicotungstato trissubstituído por cobalto $\{[\text{SiW}_9\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{37}]^{10-}, (\text{SiW}_9\text{Co}_3)\}$ dentro de cavidades de ZIF-67 (contendo cobalto). Verificou-se pela primeira vez, que ao combinar POMs de cobalto com a estrutura ZIF-67, ocorre um efeito sinérgico bidirecional que promove um aumento significativo da eficiência da reação de libertação de oxigénio (OER, do inglês *Oxygen Evolution Reaction*), um processo crucial em tecnologias de energia limpa [107]. Notavelmente, confirmou-se posteriormente que este efeito sinérgico ocorre também com diferentes POMs contendo cobalto, e consideravelmente incrementado com o aumento da quantidade de POM incorporada no MOF de cobalto. Estes materiais nanoestruturados revelaram-se eletrocatalisadores altamente ativos em OER, revelando atividades intrínsecas superiores às dos compostos que são referências comerciais (RuO_2 e IrO_2) [108].

Figura 18 - Esquema da preparação dos eletrocatalisadores usando os nanomateriais de carbono derivados do MOF-74 como suporte do POM $\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$ [110].



Tem-se explorado também outro tipo de estratégia e metodologia distinta no desenvolvimento de eletrocatalisadores para este tipo de reações de energia limpa, baseada na preparação de (nano) materiais de carbono por carbonização de MOFs porosos. Inicialmente, desenvolveu-se uma série de materiais de carbono (nano)estruturados derivados de MOF-74, com diferentes composições metálicas (Co, Ni e Co/Ni) e heteroátomos dopantes distintos, N-, S- e dupla dopagem N/S. Isso permitiu o estudo da influência dos parâmetros mencionados anteriormente na atividade eletrocatalítica da reação de evolução de oxigênio (OER) e da reação de redução de oxigênio (ORR, do inglês *Oxygen Reduction Reaction*) em meio alcalino [109]. Posteriormente, alguns destes materiais de carbono mais promissores foram usados para suporte de um POM de cobalto do tipo sanduíche $\{[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}, \text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\}$ (Figura 18). Verificou-se que com este procedimento foi possível desenvolver eletrocatalisadores com um desempenho melhorado relativamente aos nanomateriais de carbono derivados do MOF-74 [110].

5. Fotocatalisadores

A equipa de investigação do LAQV tem-se dedicado ao desenvolvimento de novos fotocatalisadores a partir de MOFs com eficiência de degradação melhorada para proteger o ambiente aquático [111]. Este estudo sintetizou um fotocatalisador de hidróxido duplo em camadas de NiAl (LDH)/Cu-MOF utilizando um método de impregnação simples envolvendo NiAl-LDH e Cu-MOF. Foram utilizados fotocatalisadores à base de NiAl-LDH, Cu-MOF e NiAl-LDH/Cu-MOF para remover o corante laranja de metilo (LM) da água contaminada. O impacto de diversos fatores foi avaliado, incluindo o pH, a concentração do corante e a quantidade de fotocatalisador, na eficiência da degradação do LM. A atividade antibacteriana foi também avaliada através de testes de sensibilidade antibacteriana com difusão em disco para determinar as concentrações inibitória e bactericida mínimas. Em resumo, o NiAl-LDH/Cu-MOF pode ser útil para diversas aplicações biomédicas e industriais.

Adicionalmente, o LAQV tem vindo a pesquisar um caminho para métodos mais sustentáveis e económicos para o desenvolvimento de fotocatalisadores de heterojunção [112,113]. A separação eficiente de cargas na interface semiconductor/co-catalisador é crucial para fotoelétrodos de alto desempenho, uma vez que influencia diretamente a disponibilidade de cargas superficiais para a oxidação solar da água. No entanto, estabelecer fortes ligações a nível molecular entre estas interfaces para alcançar uma qualidade interfacial superior apresenta desafios significativos. Este estudo introduz um método inovador de corrosão

eletroquímica que gera uma elevada concentração de sítios de vacância de oxigénio em superfícies de BiVO_4 (Ov-BiVO_4), permitindo interações com os ligantes ricos em oxigénio do MOF MIL-101. Isto reduz a energia de formação e promove o crescimento conforme do BiVO_4 . O compósito $\text{Ov-BiVO}_4/\text{MIL-101}$ exibe uma interface semiconductor/co-catalisador ideal, atingindo uma impressionante densidade de fotocorrente de $5,91 \text{ mA cm}^{-2}$ a $1,23 \text{ V}$ de potencial redox de vanádio (VRHE), juntamente com uma excelente estabilidade. Este fotoânodo de alto desempenho permite um dispositivo *tandem* sem polarização com um sistema de células solares $\text{Ov-BiVO}_4/\text{MIL-101-Si}$, atingindo uma eficiência de conversão de energia solar em hidrogénio de 4,33%. A integração a nível molecular atenua os estados de superfície e aumenta o campo elétrico interno, facilitando a migração das lacunas fotogeradas para a camada superior de MIL-101. Este processo ativa sítios catalíticos de Fe altamente eficientes, que adsorvem as moléculas de água de forma eficaz, reduzindo a barreira energética para a oxidação da água e melhorando a cinética interfacial. Estudos adicionais confirmam a ampla aplicabilidade do crescimento epitaxial molecular induzido por vacâncias de oxigénio em diversos MOFs, oferecendo informações valiosas sobre a engenharia de defeitos para otimizar interfaces e aumentar a atividade fotocatalítica.

Nesta área de atividade, outros materiais à base de MOFs têm sido investigados para desenvolver catalisadores avançados visando alcançar uma produção eficiente de hidrogénio [112]. Um fotocatalisador de heterojunção do tipo S, denominado MgAl LDH/Zn-MOF, foi sintetizado através da nucleação *in situ* de nanoestruturas de Zn-MOF em nanofolhas de MgAl LDH, com base nas suas excelentes propriedades eletrónicas e potencial de superfície oposto. O fotocatalisador MgAl LDH/Zn-MOF exibiu uma atividade fotocatalítica de libertação de hidrogénio melhorada (129 mmol g^{-1}) em comparação com o Zn-MOF e o MgAl LDH isoladamente. Adicionalmente, isotérmicas de equilíbrio de adsorção de CO_2 do MgAl LDH/Zn-MOF revelaram uma capacidade de CO_2 de $129,7 \text{ mg g}^{-1}$ (a 298 K e 40 bar) e um desempenho de adsorção cíclica estável. Estes resultados demonstram o potencial dos MOFs e LDHs para o desenvolvimento de catalisadores avançados para a produção eficiente de hidrogénio e realçam a importância do *design* de heterojunções.

6. Conclusões

Este artigo reúne um conjunto de trabalhos científicos publicados pela equipa de investigação do LAQV (laqv.requimte.pt) que se dedica à síntese e caracterização de MOFs e seus compósitos, desde 2010, nas áreas de desenvolvimento de tecnologias de captura de gases com efeito de estufa, nomeadamente na separação

de gases por processos de adsorção e processos de permeação em membranas, tratamento de (bio)combustíveis, eletrocatalisadores e fotocatalisadores. Estas áreas de ação são relevantes para a missão do LAQV de enfrentar os desafios sociais, económicos e ambientais da vida moderna, contribuindo para a inovação e o desenvolvimento sustentáveis, sendo o LAQV o Centro Português de Investigação em Química Sustentável e um dos principais contribuintes para a inovação científica e um parceiro fundamental na promoção do desenvolvimento sustentável da nossa sociedade.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado por fundos nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito dos projetos UID/50006/2025 e LA/P/0008/2020 do Laboratório Associado para a Química Verde - LAQV REQUIMTE. Mais detalhes podem ser encontrados em laqv.requimte.pt/a/74-funding.

Referências

- [1] S. A. Matlin, S. E. Cornell, K. Kümmerer, P. G. Mahaffy, G. Mehta, *RSC Sustain.* **2025**, 3, 804–821. DOI: 10.1039/D4SU00576G.
- [2] E. S. Beach, Z. Cui, P. T. Anastas, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 1038–1049. DOI: 10.1039/B904997P.
- [3] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, 73, 3–14. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.03.034.
- [4] S. L. Qiu, G. S. Zhu, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2891–2911. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.07.020.
- [5] S. Kaushal, G. Kaur, J. Kaur, P. P. Singh, *Mater. Adv.* **2021**, 2, 7308–7335. DOI: 10.1039/D1MA00719J.
- [6] P. Silva, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, F. A. A. Paz, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6774–6803. DOI: 10.1039/C5CS00307E.
- [7] B. Li, H.-M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 8819–8860. DOI: 10.1002/adma.201601133.
- [8] Z. J. Chen, K. O. Kirlikovali, P. Li, O. K. Farha, *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 579–591. DOI: 10.1021/acs.accounts.1c00707.
- [9] V. Guillerme, M. Eddaoudi, *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 3298–3312. DOI: 10.1021/acs.accounts.1c00214.
- [10] S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 970–1000. DOI: 10.1021/cr200179u.
- [11] A. J. Howarth, A. W. Peters, N. A. Vermeulen, T. C. Wang, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 26–39. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02626.
- [12] V. Manikandan, J. V. Kumar, D. Elango, V. Subash, P. Jayanthi, S. Dixit, S. Singh, *Chem. Rec.* **2015**, 25, e202400257. DOI: 10.1002/tcr.202400257.
- [13] H. L. Wang, Q.-L. Zhu, R. Q. Zou, Q. Xu, *Chem* **2017**, 2, 52–80. DOI: 10.1016/j.chempr.2016.12.002.
- [14] Y.-S. Kang, Y. Lu, K. Chen, Y. Zhao, P. Wang, W.-Y. Sun, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 378, 262–280. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.02.009.
- [15] H. D. Lawson, S. P. Walton, C. Chan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 7004–7020. DOI: 10.1021/acsami.1c01089.
- [16] K. Boukayouht, L. Bazzi, S. El Hankari, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 478, 214986. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214986.
- [17] W. Yang, X. Li, Y. Li, R. Zhu, H. Pang, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1804740. DOI: 10.1002/adma.201804740.
- [18] E. R. Kearns, R. Gillespie, D. M. D'Alessandro, *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9, 27252–27270. DOI: 10.1039/D1TA08777K.
- [19] Z. Li, X. Yang, C. Ju, T. Tian, J. Hou, Z. Hu, J. Zou, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **2026**, 167, 101123. DOI: 10.1016/j.mser.2025.101123.
- [20] UN General Assembly, United Nations Framework Convention on Climate Change: resolution / adopted by the General Assembly, A/RES/48/189, 20 January 1994, refworld.org/legal/resolution/unga/1994/en/26583 (accedido a 07/11/2025).
- [21] National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA): gml.noaa.gov/ccgg/trends (accedido a 07/11/2025).
- [22] 2024 European State of the Climate (ESOTC) report, Copernicus Climate Change Service (C3S) and the World Meteorological Organization (WMO): climate.copernicus.eu/esotc/2024 (accedido a 07/11/2025).
- [23] X. Lan, P. Tans, K. W. Thoning: Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements: DOI: 10.15138/9NOH-ZH07 (accedido a 07/11/2025).
- [24] P. Friedlingstein, M. O'Sullivan, M. W. Jones, R. M. Andrew, D. C. E. Bakker, J. Hauck, P. Landschützer, C. Le Quééré, H. Li, I. T. Lujikx, G. P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, C. Schwingshackl, S. Sitch, J. G. Canadell, P. Ciais, K. Aas, S. R. Alin, P. Anthoni, L. Barbero, N. R. Bates, N. Bellouin, A. Benoit-Cattin, C. F. Berghoff, R. Bernardello, L. Bopp, I. B. M. Brasika, M. A. Chamberlain, N. Chandra, F. Chevallier, L. P. Chini, N. O. Collier, T. H. Colligan, M. Cronin, L. Djeutouang, X. Dou, M. P. Enright, K. Enyo, M. Erb, W. Evans, R. A. Feely, L. Feng, D. J. Ford, A. Foster, F. Fransner, T. Gasser, M. Gehlen, T. Gkritzalis, J. G. De Souza, G. Grassi, L. Gregor, N. Gruber, B. Guenet, Ö. Gürses, K. Harrington, I. Harris, J. Heinke, G. C. Hurtt, Y. Iida, T. Ilyina, A. Ito, A. R. Jacobson, A. K. Jain, T. Jarníková, A. Jersild, F. Jiang, S. D. Jones, E. Kato, R. F. Keeling, K. K. Goldewijk, J. Knauer, Y. Kong, J. I. Korsbakken, C. Koven, T. Kunimitsu, X. Lan, J. Liu, Z. Liu, Z. Liu, C. Lo Monaco, L. Ma, G. Marland, P. C. McGuire, G. A. McKinley, J. Melton, N. Monacci, E. Monier, E. J. Morgan, D. R. Munro, J. D. Müller, S.-I. Nakaoka, L. R. Nayagam, Y. Niwa, T. Nutz, A. Olsen, A. M. Omar, N. Pan, S. Pandey, D. Pierrot, Z. Qin, P. A. G. Regnier, G. Rehder, L. Resplandy, A. Roobaert, T. M. Rosan, C. Rödenbeck, J. Schwinger, I. Skjelvan, T. L. Smallman, V. Spada, M. G. Sreesh, Q. Sun, A. J. Sutton, C. Sweeney, D. Swingedouw, R. Séférian, S. Takao, H. Tatebe, H. Tian, X. Tian, B. Tilbrook, H. Tsubino, F. Tubiello, E. van Oijen, G. van der Werf, S. J. van de Velde, A. Walker, R. Wanninkhof, X. Yang, W. Yuan, X. Yue, J. Zeng, *Earth Syst. Sci. Data Discuss.* **2025**, 1–139. DOI: 10.5194/essd-2025-659.
- [25] W. J. Ripple, C. Wolf, M. E. Mann, J. Rockström, J. W. Gregg, C. Xu, N. Wunderling, S. E. Perkins-Kirkpatrick, R. Schaeffer, W. J. Broadgate, T. M. Newsome, E. Shuckburgh, P. H. Gleick, *BioScience* **2025**, 75, 1016–1027. DOI: 10.1093/biosci/biaf149.
- [26] IPCC, Special report on carbon dioxide capture and storage. B. Metz, O. Davidson, H. C. De Coninck, M. Loos, L. A. Meyer (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, pp. 442, **2005**. ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srrcs_wholereport-1.pdf.
- [27] P. Viebahn, J. Nitsch, M. Fischedick, A. Esken, D. Schüwer, N. Supersberger, U. Zuberbühler, O. Edenhofer, *Int. J. Greenh. Gas Control* **2007**, 1, 121–133. DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00024-2.
- [28] C. A. Trickett, A. Helal, B. A. Al-Maythaly, Z. H. Yamani, K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2, 17045. DOI: 10.1038/natrevmats.2017.45.
- [29] H. Li, A. Dilipkumar, S. Abubakar, D. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 6294–6329. DOI: 10.1039/D2CS00465H.
- [30] T. J. Ferreira, R. P. L. Ribeiro, J. P. B. Mota, L. P. N. Rebelo, J. M. S. S. Esperança, I. A. A. C. Esteves, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2, 7933–7950. DOI: 10.1021/acsanm.9b01936.
- [31] Isabel Esteves, *Gas separation processes by integrated adsorption and permeation technologies*, Tese de Doutoramento em Engenharia Química, NOVA FCT, **2005**. hdl.handle.net/10362/29990.
- [32] P. Ortiz-Albo, T. J. Ferreira, C. F. Martins, V. Alves, I. A. A. C. Esteves, L. Cunha-Silva, I. Kumakiri, J. Crespo, L. A. Neves, *Membranes* **2022**, 12, 13. DOI: 10.3390/membranes12010013.
- [33] A. Lyubchik, I. A. A. C. Esteves, F. J. A. L. Cruz, J. P. B. Mota, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 20628–20638. DOI: 10.1021/jp207326d.

- [34] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2246–2251. DOI: 10.1002/adma.200602645.
- [35] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526. DOI: 10.1021/ja0276974.
- [36] A. Boutin, F.-X. Coudert, M.-A. Springuel-Huet, A. V. Neimark, G. Férey, A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22237–22244. DOI: 10.1021/jp108710h.
- [37] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382. DOI: 10.1002/chem.200305413.
- [38] A. V. Neimark, F.-X. Coudert, C. Triguero, A. Boutin, A. H. Fuchs, I. Beurroies, R. Denoyel, *Langmuir* **2011**, *27*, 4734–4741. DOI: 10.1021/la200094x.
- [39] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214. DOI: 10.1039/B618320B.
- [40] B. C. R. Camacho, R. P. P. L. Ribeiro, I. A. A. C. Esteves, J. P. B. Mota, *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *141*, 150–159. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.11.040.
- [41] R. P. P. L. Ribeiro, B. C. R. Camacho, A. Lyubchik, I. A. A. C. Esteves, F. J. A. L. Cruz, J. P. B. Mota, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2016**, *230*, 154–165. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.05.006.
- [42] J. P. B. Mota, D. Martins, D. Lopes, I. Catarino, G. Bonfait, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24252–24263. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06861.
- [43] R. P. P. L. Ribeiro, C. L. Antunes, A. U. Garate, A. F. Portela, M. G. Plaza, J. P. B. Mota, I. A. A. C. Esteves, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2019**, *275*, 111–121. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.08.002.
- [44] O. Sulim, C. Antunes, A. Garate, M. Plaza, P. Duarte, I. Ferreira, J. Mota, R. Ribeiro, I. Esteves, *Design of structured adsorbents for applications in gas adsorption processes – conventional shaping vs 3D-printed formulation*, poster paper 117, Separations Technology IX: New Frontiers in Media, Techniques, and Technologies, 5–10 março 2017, Albufeira, Portugal. [dc.engconfintl.org/separations_technology_ix/8](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.008).
- [45] S. Ergun, A. A. Orning, *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 1179–1184. DOI: 10.1021/ie50474a011.
- [46] J. Barreto, M. D. G. Xavier, R. P. P. L. Ribeiro, D. Martins, I. A. A. C. Esteves, M. Branco, T. Tirolen, J. P. B. Mota, G. Bonfait, *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 5407–5414. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00606.
- [47] R. P. P. L. Ribeiro, J. Barreto, M. D. G. Xavier, D. Martins, I. A. A. C. Esteves, M. Branco, T. Tirolen, J. P. B. Mota, G. Bonfait, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2020**, *298*, 110055. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110055.
- [48] R. P. P. L. Ribeiro, J. P. B. Mota, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 2411–2423. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09362.
- [49] R. P. P. L. Ribeiro, I. A. A. C. Esteves, J. P. B. Mota, *Energies* **2021**, *14*, 5598. DOI: 10.3390/en1485598.
- [50] J. M. M. Maia, R. P. P. L. Ribeiro, J. P. B. Mota, *Crystals* **2023**, *13*, 1523. DOI: 10.3390/cryst13101523.
- [51] R. P. P. L. Ribeiro, J. P. B. Mota, *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *25*, 9951. DOI: 10.3390/ijms25189951.
- [52] J. Barreto, D. Martins, M. B. C. Branco, R. P. P. L. Ribeiro, I. A. A. C. Esteves, J. P. B. Mota, J. B. Branco, A. P. Gonçalves, T. Tirolen, G. Bonfait, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2020**, *755*, 012016. DOI: 10.1088/1757-899X/755/1/012016.
- [53] J. E. Sosa, C. Malheiro, P. J. Castro, R. P. P. L. Ribeiro, M. M. Piñeiro, F. Plantier, J. P. B. Mota, J. M. M. Araújo, A. B. Pereira, *Global Chall.* **2023**, *7*, 2200107. DOI: 10.1002/gch2.202200107.
- [54] B. F. Gonçalves, E. Fernández, A. Valverde, M. Gaboardi, H. Salazar, V. Petrenko, J. M. Porro, L. P. Cavalcanti, K. Urriaga, J. M. S. S. Esperança, D. M. Correia, F. Fernandez-Alonso, S. Lanceros-Mendez, R. Fernández de Luis, *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 14595–14607. DOI: 10.1039/D4TA00959B.
- [55] T. J. Ferreira, A. T. Vera, B. A. de Moura, L. M. Esteves, M. Tariq, J. M. S. S. Esperança, I. A. A. C. Esteves, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 590191. DOI: 10.3389/fchem.2020.590191.
- [56] T. J. Ferreira, L. M. Esteves, J. M. S. S. Esperança, I. A. A. C. Esteves, *Processes* **2022**, *10*, 247. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr10020247>.
- [57] T. J. Ferreira, B. A. de Moura, L. M. Esteves, P. M. Reis, J. M. S. S. Esperança, I. A. A. C. Esteves, *Sustain. Mater. Technol.* **2023**, *35*, e00558. DOI: 10.1016/j.susmat.2022.e00558.
- [58] L. M. Esteves, T. J. Ferreira, A. Keba, J. M. S. S. Esperança, I. A. A. C. Esteves, **2023**, *22*, 100353. DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100353.
- [59] T. J. Ferreira, T. O. Carvalho, J. Pais, L. M. Esteves, L. P. C. Silva, P. M. Reis, J. M. S. S. Esperança, I. A. A. C. Esteves, *CCST* **2024**, *13*, 100282. DOI: 10.1016/j.ccst.2024.100282.
- [60] T. J. Ferreira, C. Cabral, T. O. Carvalho, J. Pais, L. M. Esteves, L. P. C. Silva, P. M. Reis, J. M. S. S. Esperança, I. A. A. C. Esteves, *Sustain. Mater. Technol.* **2024**, *42*, e01122. DOI: 10.1016/j.susmat.2024.e01122.
- [61] A. Paul, I. M. Garazade, A. Karmakar, R. A. Khan, M. F. C. Guedes da Silva, Ana V. M. Nunes, A. J. L. Pombeiro, *Catalysts* **2024**, *14*, 6. DOI: 10.3390/catal14010006.
- [62] B. Monteiro, A. R. Nabais, F. A. A. Paz, L. Cabrita, L. C. Branco, I. M. Marrucho, L. A. Neves, C. C. L. Pereira, *Energy Technol.* **2017**, *5*, 2158–2162. DOI: 10.1002/ente.201700228.
- [63] B. Monteiro, A. R. Nabais, M. H. Casimiro, A. P. S. Martins, R. O. Francisco, L. A. Neves, C. C. L. Pereira, *Membranes* **2018**, *8*, 93. DOI: 10.3390/membranes8040093.
- [64] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 390–400. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.04.030.
- [65] A. R. Nabais, R. P. P. L. Ribeiro, J. P. B. Mota, V. D. Alves, I. A. A. C. Esteves, L. A. Neves, *Sep. Purif. Technology* **2018**, *202*, 174–184. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.03.028.
- [66] I. C. Ferreira, T. J. Ferreira, A. D. S. Barbosa, B. de Castro, R. P. P. L. Ribeiro, J. P. B. Mota, V. D. Alves, L. Cunha-Silva, I. A. A. C. Esteves, L. A. Neves, *Sep. Purif. Technology* **2021**, *276*, 119303. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119303.
- [67] A. R. Nabais, A. P. S. Martins, V. D. Alves, J. G. Crespo, I. M. Marrucho, L. C. Tomé, L. A. Neves, *Sep. Purif. Technology*, **2019**, *222*, 168–176. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.04.018.
- [68] A. M. Sampaio, A. R. Nabais, L. C. Tomé, L. A. Neves, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 308–317. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b04206.
- [69] P. Ortiz-Albo, H. Takaba, I. Kumakiri, J. G. Crespo, L. A. Neves, *J. Membr. Sci. Res.* **2022**, *8*, 549436. DOI: 10.22079/jmsr.2022.549436.1536.
- [70] R. G. Faria, D. Silva, F. Mirante, S. Gago, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Catalysts* **2024**, *14*, 137. DOI: 10.3390/catal14020137.
- [71] B. N. Bhadra, S. H. Jhung, *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, *259*, 118021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118021.
- [72] Y. Pan, W. Huang, Z. H. Liu, Z. Z. Yang, J. J. Tan, B. M. Xu, *Sep. Purif. Rev.* **2025**, *54*, 128–148. DOI: 10.1080/15422119.2024.2367646.
- [73] Y. Gao, C. M. Granadeiro, L. Cunha-Silva, J. Zhao, S. S. Balula, *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13*, 4785–4801. DOI: 10.1039/D3CY00467H.
- [74] R. G. Faria, D. Julião, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Compounds* **2021**, *1*, 3–14. DOI: 10.3390/compounds1010002.
- [75] S. S. Balula, C. M. Granadeiro, A. D. S. Barbosa, I. C. M. S. Santos, L. Cunha-Silva, *Catal. Today* **2013**, *210*, 142–148. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.12.003.
- [76] A. D. S. Barbosa, D. Julião, D. M. Fernandes, A. F. Peixoto, C. Freire, B. de Castro, C. M. Granadeiro, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Polyhedron* **2017**, *127*, 464–470. DOI: 10.1016/j.poly.2016.10.032.
- [77] Y. Gao, F. Mirante, B. de Castro, J. Zhao, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Molecules* **2020**, *25*, 5494. DOI: 10.3390/molecules25235494.
- [78] C. M. Granadeiro, A. D. S. Barbosa, S. Ribeiro, I. C. M. S. Santos, B. de Castro, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1416–1425. DOI: 10.1039/C3CY00853C.
- [79] C. M. Granadeiro, A. D. S. Barbosa, P. Silva, F. A. A. Paz, V. K. Saini, J. Pires, B. de Castro, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Appl. Catal. A-Gen.* **2013**, *453*, 316–326. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.12.039.
- [80] C. M. Granadeiro, M. Karmaoui, E. Correia, D. Julião, V. S. Amaral, N. J. O. Silva, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 4175–4183. DOI: 10.1039/C4RA10498F.
- [81] C. M. Granadeiro, L. S. Nogueira, D. Julião, F. Mirante, D. Ananias, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1515–1522. DOI: 10.1039/C5CY01110H.
- [82] C. M. Granadeiro, P. Silva, V. K. Saini, F. A. Almeida Paz, J. Pires, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Catal. Today* **2013**, *218*, 35–42. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.03.042.
- [83] D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, L. Cunha-Silva, B. de Castro, I. S. Gonçalves, S. S. Balula, *Fuel Process. Technol.* **2015**, *131*, 78–86. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.10.030.
- [84] D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, R. Valença, J. C. Ribeiro, B. de Castro, I. S. Gonçalves, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *5114*–5122. DOI: 10.1002/ejic.201600442.
- [85] S. Ribeiro, A. D. S. Barbosa, A. C. Gomes, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Fuel Process. Technol.* **2013**, *116*, 350–357. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.07.011.
- [86] S. Ribeiro, C. M. Granadeiro, P. Silva, F. A. A. Paz, F. F. de Biani, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2404–2414. DOI: 10.1039/C3CY00287J.
- [87] I. C. M. S. Santos, S. S. Balula, M. M. Q. Simões, L. Cunha-Silva, M. G. P. M. S. Neves, B. de Castro, A. M. V. Cavaleiro, J. A. S. Cavaleiro, *Catal. Today* **2013**, *203*, 87–94. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.03.071.
- [88] S. Fernandes, D. Flores, D. Silva, I. Santos-Vieira, F. Mirante, C. M. Granadeiro, S. S. Balula, *Nanomaterials* **2022**, *12*, 2887. DOI: 10.3390/nano12162887.
- [89] D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, L. Cunha-Silva, B. de Castro, I. S. Gonçalves, S. S. Balula, *Fuel Proc. Technol.* **2015**, *131*, 78–86. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.10.030.
- [90] D. Julião, A. D. S. Barbosa, A. F. Peixoto, C. Freire, B. de Castro, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4219–4226. DOI: 10.1039/C7CE00528H.
- [91] S. C. Fernandes, A. M. Viana, B. de Castro, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Sustain. Energy Fuels* **2021**, *5*, 4032–4040. DOI: 10.1039/D1SE00522G.
- [92] R. G. Faria, F. Mirante, D. F. Silva, O. S. G. P. Soares, I. Santos-Vieira, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Next Mater.* **2025**, *9*, 101228. DOI: 10.1016/j.nxmate.2025.101228.
- [93] D. F. Silva, A. M. Viana, I. Santos-Vieira, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Molecules* **2022**, *27*, 1711. DOI: 10.3390/molecules27051711.
- [94] A. M. Viana, F. Leonardes, M. C. Corvo, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Materials* **2023**, *16*, 3133. DOI: 10.3390/ma16083133.
- [95] D. F. Silva, R. G. Faria, I. Santos-Vieira, L. Cunha-Silva, C. M. Granadeiro, S. S. Balula, *Catal. Today* **2023**, *423*, 114250. DOI: 10.1016/j.cattod.2023.114250.
- [96] C. M. Granadeiro, S. O. Ribeiro, M. Karmaoui, R. Valença, J. C. Ribeiro, B. de Castro, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13818–13821. DOI: 10.1039/C5CC03958D.

- [97] A. M. Viana, S. O. Ribeiro, B. de Castro, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Materials* **2019**, *12*, 3009. DOI: 10.3390/ma12183009.
- [98] S. C. Fernandes, P. Leo, I. Santos-Vieira, B. de Castro, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *ChemCatChem* **2024**, *16*, e202400355. DOI: 10.1002/cctc.202400355.
- [99] Y. Gao, C. M. Granadeiro, L. Cunha-Silva, J. S. Zhao, S. S. Balula, *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13*, 4785–4801. DOI: 10.1039/d3cy00467h.
- [100] H. Kargar, M. Ghahramaninezhad, M. N. Shahrak, S. S. Balula, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2021**, *317*, 110992. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.110992.
- [101] R. G. Faria, L. A. Neves, I. Santos-Vieira, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *RSC Sustain.* **2025**, *3*, 5123–5127. DOI: 10.1039/D5SU00231A.
- [102] F. Mirante, R. F. Mendes, R. G. Faria, L. Cunha-Silva, F. A. A. Paz, S. S. Balula, *Molecules* **2021**, *26*, 2404. DOI: 10.3390/molecules26092404.
- [103] A. Guo, Y. Ban, K. Yang, W. Yang, *J. Membr. Sci.* **2018**, *562*, 76–84. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.05.032.
- [104] C. E. S. Ferreira, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Compounds* **2024**, *4*, 315–337. DOI: 10.3390/compounds4020017.
- [105] D. M. Fernandes, A. D. S. Barbosa, J. Pires, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, C. Freire, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 13382–13390. DOI: 10.1021/am4042564.
- [106] P. M. P. de Sousa, R. Grazina, A. D. S. Barbosa, B. de Castro, J. J. G. Moura, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 853–859. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.09.099.
- [107] V. K. Abdelkader-Fernández, D. M. Fernandes, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, C. Freire, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 2925–2934. DOI: 10.1021/acsaem.0c00009.
- [108] V. K. Abdelkader-Fernández, D. M. Fernandes, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, C. Freire, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 13509–13521. DOI: 10.1039/D0TA03898A.
- [109] V. K. Abdelkader-Fernández, D. M. Fernandes, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, M. J. Pérez-Mendoza, F. J. López-Garzón, M. F. Pereira, C. Freire, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 1854–1867. DOI: 10.1021/acsaem.8b02010.
- [110] V. K. Abdelkader-Fernández, D. M. Fernandes, L. Cunha-Silva, A. J. S. Fernandes, C. Freire, *Electrochim. Acta* **2021**, *389*, 138719. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138719.
- [111] I. Batool, S. Aroob, F. Anwar, M. B. Taj, D. F. Baamer, A. Almasoudi, O. M. Ali, R. H. Aldahiri, F. M. H. Alsulami, M. I. Khan, A. Nawaz, I. Maseeh, M. K. Nazir, S. A. C. Carabineiro, A. Shanableh, J. Fernandez-Garcia, *Catalysts* **2024**, *14*, 719. DOI: 10.3390/catal14100719.
- [112] I. Maseeh, F. Anwar, S. Aroob, T. Javed, I. Bibi, A. Almasoudi, A. Raheel, M. A. Javid, S. A. C. Carabineiro, M. B. Taj, *Mater. Adv.* **2024**, *5*, 5080–5095. DOI: 10.1039/D4MA00038B.
- [113] Y. Xin, J. Tian, X. Xiong, C. Wu, S. A. C. Carabineiro, X. Yang, Z. Chen, Y. Xia, Y. Jin, *Adv. Mater.* **2025**, *37*, 2417589. DOI: 10.1002/adma.202417589.

>

Isabel A. A. C. Esteves

LAQV REQUIMTE, Departamento de Química, NOVA School of Science and Technology | NOVA FCT.

Isabel A. A. C. Esteves é Professora Auxiliar e investigadora no LAQV REQUIMTE – Campus de Lisboa, na NOVA FCT. O seu trabalho centra-se na I&D de novos materiais adsorventes com alta capacidade de sorção e/ou seletividade para uso em processos de separação/captura de gases de interesse. Estes materiais incluem MOFs, COFs, seus compósitos, carvão ativado de biomassa, etc., onde LIs e a própria biomassa podem ser agregados. O foco primário é mitigar emissões de CO₂ e condicionar fontes renováveis de energia como biogás, promovendo uma economia circular, transição energética e sustentabilidade. i.esteves@fct.unl.pt
ORCID.org/0000-0002-2242-6016

>

Luís Cunha-Silva

LAQV REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Luís Cunha-Silva é Investigador Auxiliar no LAQV REQUIMTE – Campus do Porto, na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Tem desenvolvido o seu trabalho de investigação centrado na preparação, desenvolvimento e caracterização de MOFs e materiais derivados de MOFs para várias aplicações, incluindo catálise heterogênea, eletrocatalise, captura e separação de gases, sensores, entre outras. Nos últimos anos publicou mais de 70 artigos envolvendo MOFs e seus derivados. l.cunha.silva@fc.up.pt
ORCID.org/0000-0001-9229-1412

>

Luísa A. Neves

LAQV REQUIMTE, Departamento de Química, NOVA School of Science and Technology | NOVA FCT.

Luísa A. Neves é Professora Auxiliar e investigadora no LAQV REQUIMTE – Campus de Lisboa, na NOVA FCT. O seu trabalho de investigação centra-se no desenvolvimento e caracterização de novas membranas utilizando líquidos iónicos, sistemas eutéticos, MOFs e COFs, para processos de separação de gases. O seu trabalho tem-se estendido à preparação de biomateriais usando uma abordagem mais sustentável e amiga do ambiente. luisa.neves@fct.unl.pt
ORCID.org/0000-0002-9620-6286

>

Salette S. Balula

LAQV REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Salette S. Balula é Investigadora Principal no LAQV REQUIMTE – Campus do Porto, na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. O seu trabalho de investigação tem sido dedicado ao desenvolvimento de processos catalíticos sustentáveis para a energia e o ambiente. Os MOFs têm sido um dos seus materiais eleitos para o desenvolvimento de novos catalisadores, com mais de 50 artigos a eles dedicados, onde se potenciam as suas propriedades e a sua funcionalidade, na valorização de resíduos industriais e na eliminação de poluentes de (bio)combustíveis. sbalula@fc.up.pt
ORCID.org/0000-0002-8984-0473

Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs) e Polímeros de Coordenação (PCs) no Instituto Superior Técnico: Síntese e Aplicações Atuais

>
Alexander M. Kirillov*
Tiago A. Fernandes
Rosana V. Pinto
Marta Bordonhos
Abeer Mohtar
Moisés L. Pinto*

Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Coordination Polymers (CPs) at Instituto Superior Técnico: Synthesis and Current Applications. *This article highlights over a decade of research at Instituto Superior Técnico (IST, ULisboa), carried out by the groups of Moisés L. Pinto (CERENA) and Alexander Kirillov (CQE), focusing on the tailored design of metal-organic frameworks (MOFs) and coordination polymers. The materials developed demonstrate significant potential in gas separation, air purification, and medical applications, including the controlled release of therapeutic gases and antimicrobial properties. These examples illustrate how precise control over the structure of these materials enables solutions to current challenges, paving the way for technologies with the potential to transform the industry, the environment, and healthcare.*

Este artigo destaca mais de uma década de investigação no Instituto Superior Técnico (IST, ULisboa), conduzida pelos grupos de Moisés L. Pinto (CERENA) e Alexander Kirillov (CQE), com foco no design personalizado de estruturas metal-orgânicas (MOFs) e polímeros de coordenação (PCs). Os materiais desenvolvidos revelam um enorme potencial na separação de gases, purificação do ar e em aplicações biomédicas, incluindo a libertação controlada de gases terapêuticos e propriedades antimicrobianas. Estes exemplos ilustram como o controlo preciso da estrutura destes materiais permite criar soluções para desafios atuais, abrindo caminho a tecnologias que podem transformar a indústria, o ambiente e a saúde.

1. Introdução

Os polímeros de coordenação (PCs) representam uma classe de compostos de coordenação formados por nós metálicos e ligandos dispostos numa estrutura polimérica que se pode estender em uma, duas ou três dimensões [1,2]. As estruturas Metal-Orgânicas (MOFs, do inglês *Metal-Organic Frameworks*) são uma subclasse dos polímeros de coordenação, mas neste caso, com porosidade. Esta porosidade é da ordem de grandeza de alguns nanómetros apenas, ou seja, da mesma ordem de grandeza de muitas moléculas, podendo ser usados como materiais adsorventes para gases ou líquidos. Os PCs e os MOFs emergiram como uma importante classe de compostos, que possuem grande diversidade de tipos estruturais e têm aplicações extraordinárias em muitos campos diferentes da química moderna e da ciência dos materiais. O grande interesse atual nos PCs e nos MOFs pode ser explicado pelas características estruturais únicas (cristalinidade, nanoporosidade, enorme área superficial e estabilidade) e pelas diversas propriedades

funcionais destes compostos e materiais derivados. A título de exemplo, Wilmer, Hernandez e Farha definiram os polímeros de coordenação e os MOFs como “Os Plásticos do Século XXI”, no qual destacam o seu papel significativo no momento atual e no futuro na vida quotidiana, acompanhando a evolução dos polímeros orgânicos no século XX [3].

A relevância dos MOFs e dos PCs pode também ser atestada pela atribuição do Prémio Nobel da Química de 2025 a Kitagawa, Robson e Yaghi, bem como pelo crescente número de publicações, patentes e *startups* nesta área [4]. Grandes empresas multinacionais, tais como a BASF, a Merck e a Strem Chemicals, têm vindo a investir fortemente na área dos MOFs e dos PCs. Os polímeros de coordenação e os seus materiais derivados funcionais estão já a revolucionar diferentes indústrias, tais como as de armazenamento e de separação de gases, a química dos materiais e a nanociência, além de contribuírem para a lista das 10 principais inovações segundo a IUPAC [5]. De facto,

um excelente exemplo destas inovações diz respeito à utilização de polímeros de coordenação porosos para a recolha de água do ar, extremamente útil em regiões áridas, secas e com baixos recursos hídricos [6]. Outras tecnologias importantes, como a adsorção de CO₂ [7] e poluentes [8], a dessalinização da água utilizando materiais poliméricos de coordenação porosos [9], bem como a oxidação eletrocatalítica da água [10] estão a emergir e contribuem para a Agenda 2030 da ONU para o Desenvolvimento Sustentável [11]. Os MOFs e os seus compósitos estão também a contribuir para um impulso na área biomédica com materiais funcionais avançados em aplicações de imagiologia, monitorização e observação, libertação de fármacos e bioatividade [12].

O presente trabalho destaca alguns exemplos selecionados da investigação envolvendo MOFs ou PCs que tem vindo a ser desenvolvida no Instituto Superior Técnico, nos centros de investigação CERENA e CQE, e que ilustram bem a versatilidade destes materiais avançados em múltiplas áreas.

2. Avanços na síntese e no *design* de MOFs e PCs

Uma importante linha de investigação em MOFs e PCs diz respeito à procura de novos blocos de construção orgânicos que sejam versáteis e que possam ser aplicados no *design* de novas estruturas com características desejáveis e propriedades funcionais notáveis. Apesar do progresso considerável nesta área, a síntese de MOFs e de PCs de forma previsível nem sempre é simples, uma vez que depende de vários fatores, tais como a natureza e as propriedades de coordenação dos centros metálicos, as geometrias de coordenação e o tipo de blocos de construção orgânicos, as condições de reação, a estequiometria e os efeitos dos moduladores ou ligandos secundários.

Os ácidos policarboxílicos aromáticos representam a classe de ligandos mais importante e amplamente explorada para o *design* de MOFs e PCs. Entre estes blocos de construção, os ligandos flexíveis que contêm núcleos de bifenil e fenil-piridina com um número e posição variáveis de grupos carboxílicos, bem como locais distintos de funcionalidade *N*-piridil, têm atraído um interesse especial. Este interesse pode ser justificado pela possibilidade de os dois anéis fenólicos e/ou piridina adjacentes poderem rodar em torno da ligação simples C-C e, assim, se adaptarem para a coordenação aos nós metálicos. A presença de vários grupos carboxílicos com diferentes graus de desprotonação, juntamente com uma funcionalidade *N*-piridil opcional e outros grupos funcionais, pode também fornecer múltiplos e distintos locais de coordenação, levando a diferentes modos de coordenação e resultando no *design* de compostos estruturalmente diversos. Dependendo do grau de desprotonação e do arranjo do empacotamento

cristalino, os ligantes policarboxilatos aromáticos podem comportar-se como bons aceptadores e doadores de ligações de hidrogénio, proporcionando assim uma estabilização adicional às estruturas metalo-orgânicas e facilitando também a sua cristalização.

A via sintética selecionada para a produção de MOFs e PCs é determinante para a cristalinidade, porosidade, densidade de defeitos, morfologia e estabilidade dos materiais obtidos. Estes fatores, por sua vez, influenciam também o desempenho dos MOFs e PCs em aplicações específicas, a possível escalabilidade para utilização industrial e o respetivo impacto ambiental da sua produção. A capacidade de controlar e otimizar os procedimentos sintéticos é fundamental para o avanço tanto da investigação básica como das aplicações destes materiais. Parâmetros como o sistema de solventes utilizado, a temperatura, o tempo de reação, o controlo do pH e a presença de mediadores de cristalização ou agentes moduladores podem alterar significativamente a estrutura final obtida. Os principais métodos para sintetizar MOFs e PCs incluem protocolos de automontagem, síntese hidrotermal/solvotermal, métodos mecanoquímicos, síntese assistida por micro-ondas, ultrassons e métodos eletroquímicos (Tabela 1). Cada abordagem oferece vantagens específicas em termos de ajustabilidade, escalabilidade, impacto ambiental e qualidade do produto, mas apresenta igualmente certas limitações, sobretudo no que respeita à reprodutibilidade, pureza, controlo de defeitos e processabilidade. A automontagem modulada e a modificação pós-sintética constituem ferramentas extremamente úteis para o ajuste das propriedades dos MOFs, enquanto os métodos de síntese verde são essenciais para uma eventual utilização industrial em larga escala [13,14].

Em particular, o método de automontagem é uma das abordagens mais comuns para a síntese de MOFs e PCs, em que iões ou *clusters* metálicos são coordenados espontaneamente por ligandos orgânicos para formar estruturas extremamente ordenadas. Este processo é regido pelos princípios da química de coordenação e é altamente sensível às condições de reação. As suas vantagens incluem a simplicidade, o ajuste do tamanho e da estrutura dos poros (através do uso dos ligandos ou modeladores) e o potencial para a obtenção de diversas morfologias. As principais limitações dizem respeito à sensibilidade quanto às condições da reação (solvente, pH, rácios metal-ligando), aos longos tempos de reação, bem como à escalabilidade mantendo a reprodutibilidade [15,16].

A síntese hidrotermal (ou solvotermal), comum para a obtenção de MOFs e PCs, recorre a reatores selados (que são operados a temperaturas e pressões elevadas). Em particular, a síntese hidrotermal oferece várias vantagens significativas em relação a outros métodos comuns de preparação de MOFs/PCs,

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens dos principais métodos de síntese de MOFs/PCs.

Método Sintético	Vantagens	Limitações	Escalabilidade	Impacto Ambiental	Qualidade e Controle do Produto
Automontagem (Modulada)	Estrutura, tamanho de poro e defeitos ajustáveis; morfologias diversas; simplicidade.	Sensível às condições; necessidade de solventes orgânicos; formação de defeitos; desafios de reprodutibilidade e de aumento de escala.	Moderada	Variável	Elevada (se controlado)
Hidrotermal/ Solvotermal	Elevada cristalinidade; pureza de fase; uso de água no método hidrotermal; amplamente utilizado.	Tempos de reação longos; utilização de solventes orgânicos no solvotermal; problemas de escalabilidade e reprodutibilidade.	Baixa a moderada	Variável	Elevada
Assistido por Micro-ondas	Síntese rápida; eficiência energética; engenharia de defeitos.	Complexidade no aumento de escala; controle de uniformidade e defeitos; utilização de solventes orgânicos.	Moderada	Boa	Elevada (se otimizado)
Mecanoquímico	Processo verde/sem solvente; rápido; boa escalabilidade.	Cristalinidade e pureza de fase dependentes das condições; controle de defeitos.	Elevada	Excelente	Moderada a elevada
Fluxo Contínuo/ Microfluidico	Uniformidade; elevada produtividade; controle preciso; boa escalabilidade.	Complexidade do equipamento; custo inicial; limitado a determinados MOFs/PCs.	Elevada	Boa	Elevada
Eletroquímico/ Induzido por Laser	Método verde; condições suaves; controle da morfologia.	Limitado a substratos condutores; formação incompleta de filmes; método ainda emergente.	Moderada	Excelente	Moderada a elevada

nomeadamente: (i) elevada reatividade dos reagentes e condições sintéticas únicas resultantes da combinação específica de temperatura e pressão; (ii) obtenção de monocristais ou fases microcristalinas de elevada qualidade, sem necessidade de etapas de processamento ou purificação adicionais; (iii) possibilidade de controlar reações em solução ou na interface, permitindo a formação de estruturas metaestáveis exclusivas que não podem ser obtidas por outras vias; (iv) utilização de água como meio de reação verde e isento de solventes orgânicos, que pode também favorecer a cristalização ao fornecer coligandos H_2O lábeis para completar o ambiente de coordenação dos centros metálicos; e (v) relativa simplicidade do equipamento necessário.

Ao longo dos últimos anos, Kirillov *et al.* têm vindo a explorar principalmente os métodos de síntese por automontagem e hidrotermal/solvotermal, resultando na publicação e depósito de mais de 400 novas estruturas cristalinas de polímeros de coordenação/MOFs na *Cambridge Structural Database*. Estes compostos baseiam-se em diferentes nós metálicos (por exemplo, Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Ln) e em ligandos multifuncionais de ácidos carboxílicos com núcleos de benzeno, fenilpiridina ou bifenilo. Alguns destes PCs e MOFs encontraram aplicações relevantes em diferentes áreas, incluindo catálise (por exemplo,

funcionalização de hidrocarbonetos [17,18], acoplamento C-C [19] e reações eletrocatalíticas [20]), e como compostos bioativos [21-23], incluindo materiais com efeitos antibacterianos, antifúngicos, antivirais e citotóxicos promissores.

3. Algumas aplicações atuais

3.1. Separação de gases

A separação de misturas gasosas em larga escala é um tópico que tem desencadeado bastante interesse por parte da comunidade científica. Um exemplo é a separação de dióxido de carbono (CO_2) de nitrogénio (N_2) com origem em gases de combustão industriais, ou a separação de CO_2 de metano (CH_4) para a purificação de gás natural ou biogás. A captura de CO_2 nestes contextos representa um passo importante na mitigação das emissões deste gás de efeito de estufa, identificado como um dos principais responsáveis pelo aquecimento global [24]. Tipicamente, a captura de CO_2 é feita por processos de absorção com aminas ou água. No entanto, no primeiro caso, as aminas são corrosivas e tóxicas para o ambiente e a remoção do CO_2 absorvido nestes compostos requer quantidades substanciais de calor, o que acarreta custos elevados [25], enquanto no segundo caso são necessárias quan-

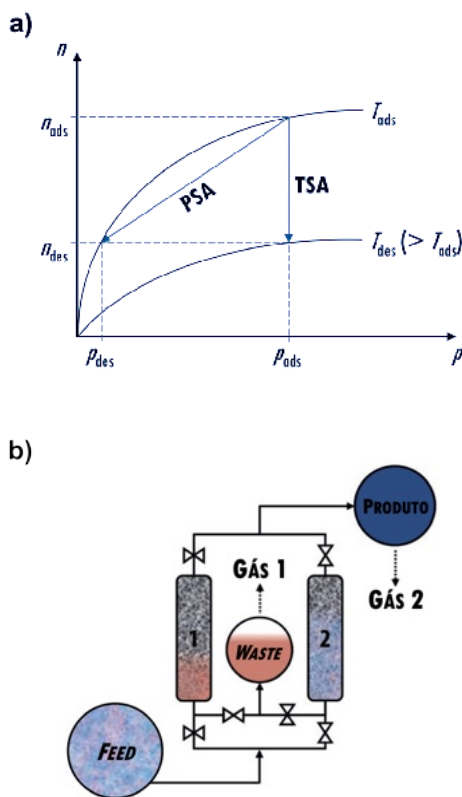
tidades substanciais de água [26]. Outro exemplo é a separação de hidrocarbonetos leves, como a separação de etano (C_2H_6) e etileno (C_2H_4), este último uma das matérias-primas base da indústria química [27]. A separação destes dois gases é feita, tipicamente, por destilação criogénica a altas pressões, uma vez que ambos os compostos têm propriedades físico-químicas semelhantes (nomeadamente o ponto de ebulição), sendo por isso uma das separações energeticamente mais exigentes da indústria química [25].

Processos de separação cíclicos por adsorção como PSA ou TSA (do inglês *pressure* ou *temperature swing adsorption*, ou adsorção por modelação de pressão ou de temperatura) são alternativas simples e viáveis, quer para a captura de CO_2 , quer para a purificação de olefinas [27,28]. Nestes processos, a mistura gasosa a separar é pressurizada e alimentada a uma coluna de adsorção, previamente preenchida com um material poroso, como os MOFs, que irá adsorver seletivamente um dos componentes da mistura gasosa. Ao avançar pela coluna, a mistura gasosa vai ficando cada vez mais rica no componente menos adsorvido, produzindo assim um efluente purificado neste componente. Posteriormente, o material poroso é regenerado através da redução da pressão (PSA) ou aumento da temperatura (TSA) da coluna (Figura 1a), o que promove a dessorção do gás mais adsorvido, permitindo não só a sua recuperação bem como a reutilização do material num novo ciclo de adsorção. A utilização de duas (ou mais) colunas possibilita a operação contínua e cíclica neste tipo de processos, com uma coluna a operar na fase de adsorção e a outra na fase de regeneração, conforme ilustrado na Figura 1b [29].

No caso da captura de CO_2 , quer de gases de combustão industriais (separação CO_2/N_2), quer no contexto da purificação de gás natural/biogás (separação CO_2/CH_4), o CO_2 é normalmente o gás mais adsorvido, uma vez que as suas propriedades físico-químicas (em particular, o seu momento quadrupolar) promovem interações mais fortes com a superfície porosa dos materiais adsorventes [28]. Em ambos os casos, o CO_2 recuperado pode depois ser armazenado (em formações geológicas ou aquíferos salinos), ou gerar retorno financeiro ao ser utilizado em técnicas avançadas de extração de petróleo (mais conhecidas por EOR, do inglês *enhanced oil recovery*), ou na indústria química e alimentar [30]. Na purificação de gás natural/biogás, a produção direta de uma corrente refinada de CH_4 durante a fase de adsorção do ciclo é o cenário económico mais vantajoso numa separação por PSA, i.e., quando o componente menos adsorvido é o de maior valor comercial.

No caso da purificação de etileno (separação C_2H_6/C_2H_4), a dupla ligação entre os dois átomos de

Figura 1 - Representação ilustrativa de (a) isotérmicas de adsorção e da sua relação com os processos de PSA e TSA e (b) um processo de PSA/TSA com duas colunas a funcionar em ciclos de adsorção/regeneração opostos.



carbono do etileno promove uma maior seletividade para este gás na maioria dos materiais adsorventes. Uma vez que para recuperar o etileno (o componente de maior valor nesta mistura) é necessário regenerar o material, este cenário é menos vantajoso do ponto de vista económico. O desafio nesta separação consiste em encontrar materiais que sejam mais seletivos para o etano, o que permitiria produzir correntes purificadas de etileno durante a fase de adsorção do ciclo (Figura 1b), reduzindo os custos da separação por quantidade de etileno purificado.

Os adsorventes tipicamente utilizados nestas separações incluem materiais clássicos, como zeólitos, e materiais à base de carbono, como carvões ativados ou CMS (do inglês *carbon molecular sieves*). Os materiais híbridos mais recentes, como os MOFs, têm tido cada vez mais destaque na comunidade científica, muito graças à sua versatilidade, propriedades estruturais e desempenho [26-28]. Nos últimos 10 anos, o grupo de investigação de Moisés L. Pinto tem participado no desenvolvimento de estudos experimentais e computacionais focados na aplicação de MOFs para a captura de CO_2 e para a purificação de etileno [31-35]. Como exemplo recente, o MIL-160(Al) (MIL é o acrónimo de *Matériaux de l'Institut Lavoisier*), um MOF à base de alumínio, foi investigado para a captura

de CO₂ por PSA/VPSA no contexto da purificação de biogás [31]. Os resultados de simulações de processo à escala industrial para a separação CO₂/CH₄ por PSA e VPSA com MIL-160(Al) revelaram que a regeneração por vácuo (VPSA), apesar de consumir mais energia, aumenta a recuperação de CH₄ purificado em 30% face ao processo de PSA, com um retorno económico estimado de cerca de 725 €/t_{biogás purificado} [31]. O estudo conduzido noutro MOF à base de alumínio, o MIL-120(Al), revelou uma alta seletividade para a separação CO₂/N₂ [32]. Em relação à mistura C₂H₆/C₂H₄, um estudo [33] realizado numa série de MOFs isorreticulares à base de zinco revelou que no IRMOF-8, um MOF seletivo para o etano [34], a interpenetração estrutural é responsável pela maior capacidade de adsorção de etano a baixas pressões, com a estrutura interpenetrada a revelar maior seletividade para o etano face à estrutura não-interpenetrada [33]. O mesmo estudo revelou ainda uma baixa seletividade deste MOF para a separação CO₂/CH₄ [33]. A purificação de etileno foi também o ponto de partida para outro estudo, onde se investigou uma série de MOFs à base de zircónio com estruturas do tipo UiO-66(Zr) (UiO é o acrónimo de *Universitet i Oslo*) e MIL-140(Zr), com diferentes ligandos orgânicos (BDC, do ácido benzeno-1,4-dicarboxílico, NDC, do ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, e Fum, do ácido fumárico) e grupos funcionais no ligando orgânico (BDC-Br e BDC-2CF₃) [35]. Os resultados deste estudo revelaram que a dimensão e tipo de poros têm maior influência na seletividade do que a aromaticidade do ligando, com a combinação da topologia UiO-66(Zr) e utilização de BDC como ligando a resultar numa maior seletividade para o etano [35]. Quanto à funcionalização, o estudo revelou que a funcionalização do UiO-66(Zr) com grupos -CF₃, apesar de levar a uma diminuição das quantidades adsorvidas de ambos os gases, provoca um aumento na seletividade para o etano face ao UiO-66(Zr) base [35]. No geral, a investigação que tem sido desenvolvida nos últimos anos tem atestado o tremendo potencial dos MOFs para fazer face ao desafio da separação de gases à escala industrial.

3.2. Descontaminação do ar interior

A deficiente qualidade do ar interior (IAQ, do inglês *Indoor Air Quality*) é conhecida por provocar diversos efeitos na saúde, geralmente designados por Síndrome do Edifício Doente (SBS, do inglês *Sick Building Syndrome*). O controlo da IAQ torna-se ainda mais crítico quando está em causa a preservação de património cultural, pois ao contrário dos seres humanos, os artefactos patrimoniais não possuem um sistema imunitário que os proteja contra ataques externos, e um único ataque pode induzir alterações irreversíveis que conduzem à sua perda total. Diversos

estudos têm sido realizados para monitorizar a IAQ no interior de museus. Uma parte significativa dos poluentes do ar interior identificados corresponde a compostos orgânicos voláteis (COVs). Entre os COVs polares, os ácidos orgânicos, como o ácido acético, são reconhecidos como dos mais nocivos para a conservação de artefactos do património cultural, podendo induzir corrosão em metais, provocar eflorescências em materiais calcários e/ou atuar como catalisadores na degradação química de polímeros, como o caso do acetato de celulose [36]. Foram identificadas diferentes fontes de emissão, principalmente madeira, tintas e silicones de cura ácida. Frequentemente, os próprios artefactos e obras de arte emitem COVs, o que torna a remoção completa das fontes de emissão extremamente desafiante.

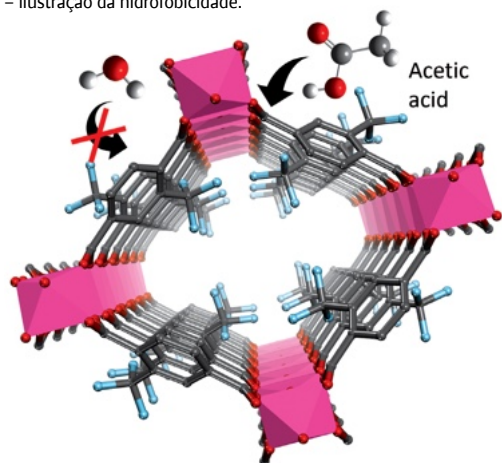
A presença de água representa um enorme desafio para a remoção eficaz de COVs altamente polares por adsorventes, uma vez que a água compete com as moléculas orgânicas pela ocupação dos poros do adsorvente. Além disso, a água está presente no ar em concentrações várias ordens de grandeza superiores às concentrações dos COVs (que normalmente se encontram ao nível de partes por milhão (ppm) a partes por bilião (ppb)). A simples conceção de adsorventes porosos hidrofóbicos não é, em geral, suficiente para remover eficazmente COVs polares, devido à fraca afinidade superficial por estes compostos, que se encontram presentes em concentrações muito mais baixas. Para fins de conservação, em algumas situações, recomenda-se a redução da temperatura para valores inferiores a 5 °C ou a utilização de sistemas HVAC com elevadas taxas de renovação do ar (conjunto de tecnologias que regulam a temperatura, ventilação e qualidade do ar num espaço (a sigla em inglês forma o termo HVAC – *Heating, Ventilation, and Air Conditioning*)). Contudo, estas estratégias conduzem a um elevado consumo energético e, no caso de armazenamento a frio, dificultam o cumprimento dos requisitos de conforto térmico necessários para os visitantes dos museus.

No IST, tem-se trabalhado com vários tipos de MOFs, explorando diferentes estratégias para enfrentar o desafio de captar COVs em níveis de ppm/ppb na presença de humidade. Este trabalho começou com a funcionalização do MOF UiO-66 com grupos hidrofóbicos -CF₃, de modo a torná-lo mais hidrofóbico [37]. O comportamento promissor dos MOFs na conservação deu origem ao projeto europeu NEMOSINE (Horizon EU 2018-2022, GA 760801) [38]. No âmbito do projeto NEMOSINE, a primeira abordagem considerou o MIL-53. Trata-se de um 1,4-benzenodicarboxilato de alumínio constituído por cadeias de octaedros AlO₆ partilhados nos vértices, interligados por ligandos tereftalatos, que resulta em canais microporosos

unidimensionais em forma de losangos. A flexibilidade desta estrutura é normalmente induzida pela alteração do conteúdo dos poros, levando a estrutura a alternar entre a forma de poro largo (LP, do inglês *large pore*) e a forma de poro estreito (NP, do inglês *narrow pore*), dependendo das interações hospedeiro-hóspede. A funcionalização com grupos $-\text{CF}_3$ reforçou as interações entre o MOF e as moléculas adsorvidas, o que, em combinação com o ambiente microporoso (efeito de confinamento), aumentou a afinidade global para o ácido acético. Demonstrou-se, através de uma combinação de trabalho experimental e computacional, que a introdução de um único grupo $-\text{CF}_3$ por ligando tereftalato no MIL-53(Al) permite: (i) alcançar um carácter fortemente hidrofóbico; (ii) obter interações ótimas ácido acético/anfitrião, associadas a um ambiente poroso único com canais hidrofóbicos semelhantes; e (iii) atingir uma eficiência excepcional na captura de ácido acético mesmo sob elevadas taxas de humidade relativa (40 a 60% H. R.).

Por fim, foi estabelecida a produção em maior escala de MIL-53(Al)- CF_3 (estrutura mostrada na Figura 2) através de uma via de síntese verde a pressão ambiente, e também foi demonstrado o desempenho de adsorção para outros COVs típicos de diferentes famílias.

Figura 2 - Estrutura de MIL-53(Al)- CF_3 – ilustração da hidrofobicidade.



A segunda abordagem desenvolvida apresentou um novo paradigma na captura de COVs, e consistiu num tipo de MOF capaz de adsorver seletivamente COVs polares em condições de humidade atmosférica, independentemente da necessidade de hidrofobicidade ou de efeito de confinamento (Figura 3) [39]. Nesta abordagem, o adsorvente deve ser um MOF que possua um número suficiente de fortes sítios ácidos de Lewis, de modo a alcançar uma afinidade superior para COVs polares em comparação com a água. Evitando a necessidade de conceber MOFs fluorados complexos e dispendiosos, esta estratégia abre caminho à utilização de MOFs de referência, mais

económicos e escaláveis, para a remoção ambiental de COVs polares. O material selecionado foi um MOF anfílico (composto por uma parte hidrofílica e por uma parte hidrofóbica) que apresenta um grande número de fortes sítios ácidos (até 3,6 mmol g^{-1}), o MIL-100(Fe). Este MOF mesoporoso de carboxilato de ferro(III) é constituído por trímeros de octaedros Fe(III) que partilham um vértice comum $\mu_3\text{-O}$ e estão ligados por unidades de 1,3,5-tricarboxilato de benzeno (BTC), dando origem a supertetraedros híbridos que formam gaiolas mesoporosas com aberturas livres de 25 e 29 Å, acessíveis através de janelas microporosas de 5,5 e 8,6 Å. A elevada seletividade deste MOF para COVs polares na presença de humidade resultou em afinidades várias ordens de grandeza superiores (na região de interesse de baixas concentrações de COVs) relativamente a adsorventes clássicos.

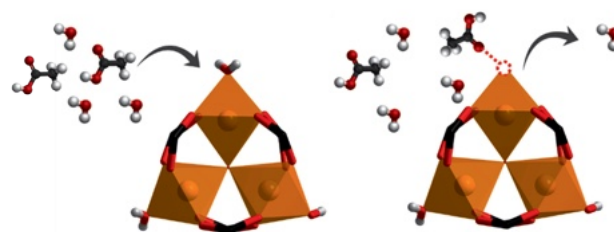


Figura 3 - Esquema onde se ilustra a interação preferencial de um centro ácido de Lewis com um vapor polar ácido em ambiente húmido, o que resulta numa competição favorável em relação à água.

Para possibilitar a aplicação de MOFs em contextos reais de conservação, foi desenvolvido e validado um modelo híbrido baseado numa combinação de modelação *ab initio* e aprendizagem automática (*machine learning*), para fornecer previsões sobre a quantidade de MOF e as taxas de substituição necessárias ao longo do tempo. Esta ideia levou à obtenção de expectativas de vida útil equivalentes para filmes de cinema armazenados à temperatura ambiente com MIL-100(Fe), em comparação com o armazenamento a frio (5 °C) sem MOF [40]. As previsões demonstraram que 5% de MIL-100(Fe), com uma taxa de substituição de 10 anos, é suficiente para produzir as mesmas expectativas de vida útil que o armazenamento a frio. Por outro lado, foi conduzida uma avaliação do ciclo de vida destes dois cenários, que provou que a solução com MOF reduz em 50% a pegada de CO_2 [41].

Atualmente, estamos a coordenar o projeto SIMIACCI (Horizon EU 2025-2028, GA 101178095) [42], cujo objetivo é introduzir tecnologias inovadoras para transformar a gestão da qualidade do ar interior, permitindo uma poupança de 30-50% no consumo energético, com foco em:

- **Materiais Avançados:** Utilização de MOFs para capturar poluentes nocivos como COVs, NO_x e H_2S através de estruturas altamente porosas à escala nanométrica;

- **Modelos Preditivos e Sensores:** Desenvolvimento de ferramentas para monitorizar e prever níveis de contaminantes, otimizando a qualidade do ar ao mesmo tempo que se minimiza o consumo de energia e de materiais.

3.3. Aplicações biomédicas

O interesse médico nos MOFs tem crescido significativamente devido à necessidade de materiais capazes de integrar, num único sistema, elevada capacidade de armazenamento de moléculas bioativas, libertação controlada dessas moléculas, versatilidade estrutural, biocompatibilidade e funções bioativas adicionais [43,44].

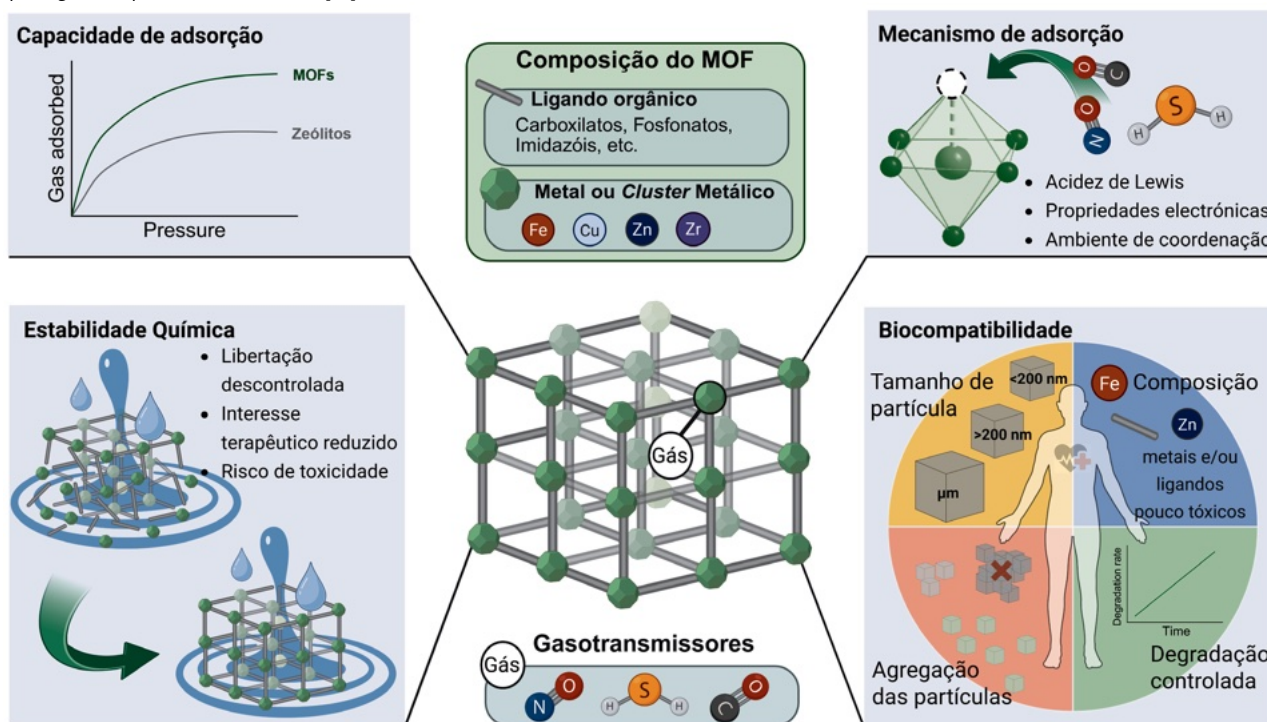
Estas características raramente são encontradas em materiais como as sílicas mesoporosas, polímeros funcionais ou nanopartículas inorgânicas, os quais inevitavelmente apresentam áreas superficiais inferiores, flexibilidade química reduzida, cinéticas de libertação difíceis de controlar e capacidade limitada para modular interações com biomoléculas.

A combinação única das propriedades dos MOFs tem impulsionado o seu uso em múltiplas áreas terapêuticas [45,46], de diagnóstico [47,48] e de ação antibacteriana [49]. Destacam-se as aplicações em libertação controlada de fármacos e gases terapêuticos, bioimagem, regeneração de tecidos, terapias e diagnósticos integrados, além de sistemas antimicrobianos e dispositivos médicos.

3.3.1. Libertação controlada de gases medicinais

Nos últimos anos, o IST tem trabalhado em conjunto com outros laboratórios nacionais e internacionais para ultrapassar as limitações dos sistemas convencionais de entrega de fármacos, em particular das moléculas gasosas bioativas [50-52]. Para isso, tem-se apostado nos MOFs como plataformas de libertação, uma vez que permitem armazenar maiores quantidades desses gases e controlar de forma muito mais precisa a sua libertação. Estas moléculas gasosas, designadas por gasotransmissores – com destaque para o óxido nítrico (NO) – desempenham papéis essenciais na sinalização e modulação de funções fisiológicas, tais como a regulação da vasodilatação, resposta imunológica, proliferação e migração celular, cicatrização de tecidos e defesa antimicrobiana [52]. O desenvolvimento de sistemas eficazes para terapias baseadas em gasotransmissores tem sido particularmente desafiante, uma vez que os seus efeitos terapêuticos são altamente dependentes da dose e podem facilmente tornar-se tóxicos se a dosagem de gás libertada não for adequada. Isto exige a seleção de MOFs cuja arquitetura reúna um conjunto de características essenciais para assegurar um controlo rigoroso da libertação. Na Figura 4 apresentam-se os critérios principais a considerar na escolha da estrutura, que incluem elevadas capacidade de armazenamento e estabilidade química, um mecanismo de adsorção que favoreça a retenção do gás no interior do poro e, adicionalmente, biocompatibilidade elevada.

Figura 4 - Propriedades dos MOFs necessárias para uma entrega de gasotransmissores mais controlada e prolongada. Adaptado de R. V. Pinto *et al.* [52].



A compreensão sobre o *design* dos MOFs para terapias gasosas evoluiu significativamente ao longo dos anos, reforçando a importância de selecionar a estrutura adequada e avaliar cuidadosamente todos os parâmetros desde a fase inicial, de modo a reduzir riscos nas etapas pré-clínicas. Com esta abordagem, foram identificados e desenvolvidos novos MOFs capazes de libertar NO de forma controlada ao longo de diferentes escalas temporais. O MIP-177(Ti) (MIP é o acrônimo de *Matériaux de l'Institut des Matériaux Poreux de Paris*), um MOF de titânio-carboxilato biocompatível e quimicamente estável, permite uma libertação sustentada durante 2 h através de um novo mecanismo de adsorção que envolve a formação de nitritos na sua estrutura [51]. Por outro lado, o MIP-210(Fe), um MOF de ferro-bisfosfonato ultramicroporoso, apresenta uma libertação de NO sem precedentes, superior a 70 h em meio biológico, um desempenho que nunca tinha sido alcançado com materiais convencionais [50]. Esta libertação prolongada resulta da combinação entre a sua elevada estabilidade química, a arquitetura de poros muito pequenos e um mecanismo de adsorção distinto, no qual o NO se coordena preferencialmente aos centros Fe(III) em detrimento da água, impulsionado pelas restrições espaciais impostas pelas moléculas de H₂O livres e pelos grupos P–OH presentes nos poros.

Como estratégia adicional para aumentar a aplicabilidade de MOFs promissores para a terapia baseada em gases, mas cuja libertação é demasiado rápida e pouco controlada, como acontece no MIL-100(Fe) e no MIL-127(Fe), bastante estudados na administração de fármacos, mas limitados pela sua fraca estabilidade em meios biológicos, optou-se por incorporá-los em matrizes hidrofóbicas de policaprolactona (PCL), o que permitiu obter filmes compósitos flexíveis (publicação em breve). Esta integração prolongou significativamente a libertação de NO até 8 h e melhorou a estabilidade química dos MOFs em ambientes biológicos. Além disso, a possibilidade de ajustar a espessura dos filmes e o teor de MOF nesses compósitos permite modular com precisão a dosagem e a duração da libertação de NO, facilitando a sua adaptação a diversas aplicações terapêuticas e a diferentes vias de administração, incluindo pensos para feridas, revestimentos de implantes e dispositivos para aplicação cutânea.

Resumindo, estes MOFs permitem ajustar as janelas de biodisponibilidade de NO, desde algumas horas até vários dias, de acordo com a necessidade clínica. Resultados biológicos preliminares mostraram que o NO libertado por estes MOFs é capaz de modular respostas celulares essenciais na cicatrização, tais como a migração celular e a angiogénese, reforçando o seu potencial na medicina regenerativa [50,51].

3.3.2. Aplicações antimicrobianas

Uma outra abordagem terapêutica que tem sido desenvolvida no IST, trata-se do desenvolvimento de novas estruturas com atividade antimicrobiana e capacidade de prevenir a formação de biofilmes. Com o rápido desenvolvimento da investigação em PCs e MOFs, o *design* de compostos bioativos (bioPCs e bioMOFs) tem também vindo a emergir nos últimos anos [53]. O crescente interesse em bioPCs e bioMOFs é impulsionado pelas suas propriedades estruturais e funcionais únicas que, juntamente com a combinação de nós metálicos biocidas, blocos de construção orgânicos bioativos ou moléculas hospedeiras, determinam o seu enorme potencial para diversas aplicações biomédicas e de consumo [54,55].

Trabalhos de investigação anteriores demonstraram que estes materiais podem constituir excelentes candidatos a agentes antimicrobianos e antibiofilme devido às seguintes características: (i) estruturas cristalinas bem definidas, contendo nós metálicos com atividade biocida e/ou ligandos bioativos incorporados, (ii) nanoporosidade intrínseca e elevada afinidade para interações supramoleculares hospedeiro-hóspede, (iii) biodegradabilidade e estabilidade controladas, (iv) baixa toxicidade e boa biocompatibilidade, (v) possibilidade para a formação de nanopartículas, e (vi) facilidade de obtenção de materiais híbridos e compósitos baseados em bioCPs.

Apesar da utilização médica e cosmética bastante comum de diferentes formulações tópicas à base de nanopartículas de prata (Ag-NPs), sulfadiazina de prata e nitrato de prata (AgNO₃), estas apresentam várias limitações em termos de concentração excessiva de prata, curto prazo de validade, fotoestabilidade e sensibilidade à humidade. Neste sentido, os bioPCs/bioMOFs representam uma classe promissora de materiais contendo prata para tratamentos antibacterianos tópicos, especialmente considerando as suas características superiores em termos de concentrações inibitórias mínimas (CIMs). Alguns bioPCs podem apresentar valores de CIM até 10 vezes inferiores em comparação com o AgNO₃ de referência, permitindo uma redução significativa do teor de prata usado. De entre outras vantagens dos bioPCs/bioMOFs é de destacar o efeito sinérgico de diferentes componentes, conferindo melhor estabilidade à luz, solubilidade em água ajustável e a combinação de diferentes mecanismos de ação antimicrobiana.

Em contraste com os antimicrobianos convencionais, que geralmente dependem de um único mecanismo, os bioPCs/bioMOFs podem exibir múltiplos modos de ação, e frequentemente sinérgicos. Exemplos importantes destes mecanismos incluem a libertação de iões ou lixiviação de metais, a libertação de ligandos antibacterianos, armazenamento e libertação de

moléculas hospedeiras, a terapia com gases, a catálise que mimetiza enzimas e os tratamentos fototérmicos e fotodinâmicos. A capacidade de os bioPCs/bioMOFs integrarem diferentes modos antimicrobianos numa só plataforma ajustável posiciona-os como candidatos muito promissores para terapias antimicrobianas da próxima geração contra bactérias resistentes a medicamentos e biofilmes.

Por exemplo, Kirillov *et al.* reportaram que a combinação de ligandos de ácido carboxílico (incluindo ácidos carboxílicos bioativos) com precursores de prata simples (tais como AgNO_3 , Ag_2O) e ligandos auxiliares opcionais são uma estratégia versátil e bem-sucedida para a geração de uma ampla diversidade de bioPCs/bioMOFs com potente atividade antibacteriana, antifúngica e antiviral, principalmente através dos mecanismos de libertação de íons metálicos e de ligandos. Em particular, a utilização dos ácidos piro-melítico (H_4pma) ou trimésico (H_3tma) como ligandos comuns no *design* de MOFs, resultou em dois novos bioMOFs 3D de prata(I) que foram gerados pelo método de automontagem utilizando *N,N'*-dimetiletanolamina como modulador (Figura 5a), e com as formulações $[\text{Ag}_4(\mu_8\text{-H}_2\text{pma})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (**Ag1**) e $[\text{Ag}_5(\mu_6\text{-H}_{0,5}\text{tma})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**Ag2**) [56]. A estrutura cristalina do composto **Ag1** revela uma rede 3D complexa impulsionada por ligantes $\mu_8\text{-H}_2\text{pma}^{2-}$, com topologia flu (fluorite). Em comparação com o **Ag1**, o composto **Ag2** apresenta uma estrutura 3D mais complexa devido à presença de três centros Ag(I) distintos, juntamente com um ligando $\mu_6\text{-H}_{0,5}\text{tma}^{2,5-}$ e várias interações argentofílicas $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$. Podem ser identificados motivos de cadeia tripla 1D, que são mantidos unidos pelos ligandos $\mu_6\text{-H}_{0,5}\text{tma}^{2,5-}$, formando um intrincado MOF 3D com topologia tcj/hc (Figura 5a). Outros exemplos relacionados de bioPCs de prata(I) incluem estruturas 2D em $[\text{Ag}_2(\mu_6\text{-hfa})]_n$ (**Ag3**) e $[\text{Ag}_2(\mu_4\text{-nda})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**Ag4**), com topologias 3,6L64 e sql, que foram automontadas a partir de óxido de prata(I), ligandos de ácido homoftálico (H_2hfa) ou ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (H_2nda) e 2-dimetilaminoetanol como modulador [57].

Os bioMOFs/bioPCs **Ag1-Ag4** obtidos apresentaram atividade antibacteriana contra as quatro estirpes bacterianas testadas (Figura 5b). Para todos estes compostos de prata(I), a *E. coli* foi a espécie menos suscetível, seguida pela *S. aureus*. Por outro lado, *P. aeruginosa* e a *S. epidermidis* foram as espécies mais suscetíveis [56,57].

Inspirada pela elevada atividade antibacteriana dos bioPCs/bioMOFs obtidos, foi pensada a sua incorporação como dopantes bioativos em materiais biopoliméricos híbridos, acompanhando uma tendência no desenvolvimento de materiais biopoliméricos renováveis e biodegradáveis com diversas aplicações (e.g., dispositivos médicos, consumíveis plásticos,

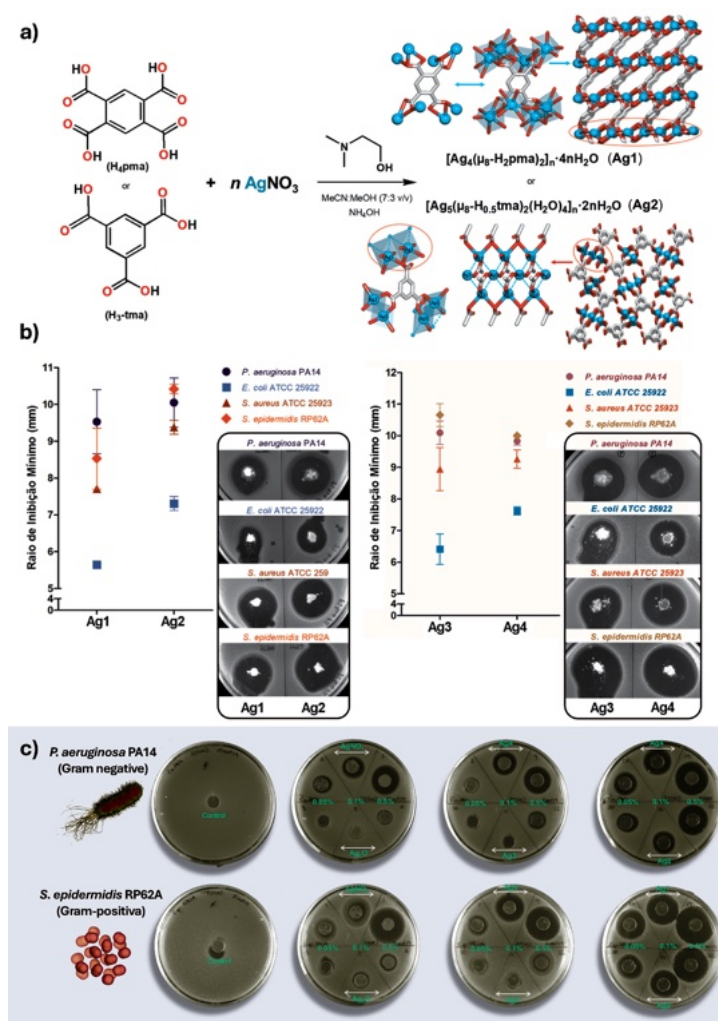


Figura 5 - a) Síntese por automontagem e estruturas cristalinas de polímeros de coordenação de prata bioativos (exemplos **Ag1** e **Ag2**) [56]. b) Atividade antibacteriana normalizada para BioPCs de prata (**Ag1-Ag4**) contra bactérias Gram-negativas (*P. aeruginosa* e *E. coli*) e Gram-positivas (*S. aureus* e *S. epidermidis*). Raio mínimo de inibição (média \pm DP); exemplos de halos de inibição obtidos [56,57]. c) Efeito antimicrobiano dos filmes de biopolímeros derivados de soja dopados com bioPCs no ensaio de difusão em ágar. Biopolímeros dopados com **Ag1-Ag4**, bem como os controlos positivos com AgNO_3 e Ag_2O . Adaptado de Fernandes *et al.* [56,57].

superfícies de alto contacto e embalagens). Os filmes biopoliméricos constituídos por um componente antimicrobiano e derivados de precursores naturais de base biológica (e.g., óleo de soja, amido de batata e microcelulose) podem ter grande relevância nestas áreas. Ao contrário dos complexos solúveis discretos ou dos sais de prata, a libertação de íons de prata a partir de filmes à base de bioPCs/bioMOFs é significativamente mais lenta, representando uma vantagem destes materiais em termos de estabilidade relativa e possível utilização a longo prazo. Exemplos de ensaios de atividade antibacteriana contra *P. aeruginosa* e *S. epidermidis* (Figura 5c), com filmes de $[\text{SBO}]_n$ (óleo de soja) dopados com 0,05%, 0,1% ou 0,5%

de **Ag1-Ag4**, revelam grandes halos de inibição do crescimento bacteriano em vários casos, superiores aos dos controlos com $\text{AgNO}_3@[\text{SBO}]_n$ e $\text{Ag}_2\text{O}@[\text{SBO}]_n$. Destaca-se assim a vantagem importante dos bioMOFs/bioPCs e dos materiais biopoliméricos derivados pela: (1) utilização de óleo de soja e amido de batata baratos como precursores para biopolímeros, (2) pronunciada atividade antimicrobiana dos filmes obtidos apesar de uma carga muito baixa de bioPCs (0,05–0,5%), (3) geração simples dos compostos **Ag1-Ag4** a partir de reagentes disponíveis comercialmente e (4) possibilidade de aplicar os filmes biopoliméricos para inibir o crescimento de biofilmes bacterianos.

4. Perspetivas sobre a comercialização e desafios ainda por ultrapassar

A comercialização de MOFs encontra-se em fase de viragem, marcada pela passagem da escala laboratorial para a produção industrial. Empresas como MOFapps, Numat, NovoMOF, Nuada, Framergy e Promethean Particles já produzem MOFs clássicos como Al-fum, HKUST-1 (HKUST é o acrónimo de *Hong Kong University of Science and Technology*), MIL-100(Fe), MIL-127(Fe), PCN-250(Fe) (PCN é o acrónimo de *porous coordination network*), UiO-66(Zr), ZIF-8 (ZIF é o acrónimo de *zeolitic imidazolate framework*) e ZIF-67 à escala multiquilograma. O avanço industrial é também ilustrado por exemplos como o CALF-20(Zn) (CALF é o acrónimo de *Calgary Framework*), atualmente produzido pela BASF em larga escala, bem como pelos progressos na captura de CO_2 e em tecnologias de descontaminação e armazenamento de gases impulsionados por HIF Global, Baker Hughes e Numat.

Apesar destes avanços, persistem desafios que limitam a disseminação e utilização dos MOFs. Entre os mais relevantes estão a redução dos custos de produção, a garantia de processos escaláveis reprodutíveis, a demonstração de estabilidade dos MOFs a longo prazo e o cumprimento de exigências regulatórias e de certificação, particularmente rigorosas para aplicações no sector biomédico. Neste âmbito, alguns trabalhos de investigação desenvolvidos no IST nos últimos anos focaram-se ou incluíram abordagens de análise tecno-económicas detalhadas dos custos de produção, considerando possíveis processos industriais, para três MOFs muito relevantes para aplicações em larga escala – MIL-160(Al) [58], MIL-120(Al) [32] e MIL-100(Fe) [59] – com custos de produção estimados de 13–30 \$/kg para uma produção anual de 1 kt/ano. Contudo, comprovar o desempenho superior dos MOFs em contexto real e garantir a sua integração eficaz em processos, dispositivos ou sistemas existentes continua a ser fundamental para revelar todo o seu potencial comercial. Só assim se conseguirá demonstrar a vantagem económica em aplicar MOFs em processos industriais,

em vez de outros materiais adsorventes mais clássicos, como os zeólitos, sílica-aluminas, ou carvões ativados.

O futuro da síntese e produção industrial de MOFs certamente residirá na integração dos princípios da química verde, num aprofundado conhecimento dos mecanismos e em métodos de preparação escaláveis. A monitorização *in situ* e o *design* computacional permitirão também uma síntese preditiva e reprodutível. Abordar os desafios atuais em termos de estabilidade, escalabilidade e manufatura irá abrir portas para que os MOFs e PCs alcancem todo o seu potencial nas mais diversas áreas. Será também relevante nos próximos anos o desenvolvimento de análises do ciclo de vida destes materiais, para ajudar não apenas na avaliação da sua pegada ambiental, mas também para assistir a comunidade académica e as empresas a definir as melhores estratégias de síntese/produção e uma comparação mais abrangente dos benefícios e danos dos diferentes tipos de MOFs que têm vindo a ser descobertos.

5. Conclusões

Os MOFs e PCs são materiais altamente versáteis que podem ser adaptados para aplicações tão diversas como a purificação de ar, a separação de gases, a catálise, em sistemas terapêuticos e até como materiais antimicrobianos. Os avanços obtidos pelos grupos de investigação do IST evidenciam claramente a importância do *design* personalizado de MOFs/PCs para definir aplicações distintas e têm contribuído significativamente para o avanço do conhecimento, tanto ao nível fundamental, como na investigação do potencial de aplicação. A chave para o sucesso está na forma como se conseguirá controlar cada componente para ajustar as suas propriedades, criando soluções à medida de cada necessidade. O futuro destes materiais abre novas fronteiras: integração em dispositivos funcionais (filmes, membranas, compósitos), combinação de múltiplas funções num único material, aperfeiçoamento da estabilidade e fabrico mais sustentável, permitindo alcançar o seu máximo potencial nas mais diferentes aplicações.

Mais do que compostos químicos, os MOFs e os PCs representam uma forma de conceber materiais de forma flexível, inteligente e orientada para soluções reais, abrindo caminho para tecnologias que podem transformar a indústria, a saúde e o ambiente. Com a atual perspetiva de produção de alguns destes materiais em larga escala, para aplicações industriais, ir-se-á assistir, nos próximos anos, a impactos reais em processos produtivos na indústria e à sua integração em produtos de uso comum. Os resultados até agora obtidos indicam potenciais vantagens, não apenas económicas, mas também ambientais e sociais, esperando-se que possam contribuir de forma decisiva para o cumprimento dos objetivos de desenvolvimento sustentável.

Agradecimentos

Agradecemos a todos os coautores das publicações citadas pelas suas diversas contribuições. Agradecemos também o apoio da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal: UID/PRR/100/2025, LA/P/0056/2020, UID/00100/2025,

UIDB/04028/2025 e UIDP/04028/2025), do Centro de Química Estrutural, do MINDlab: *Molecular Design & Innovation Laboratory* (MINDlab.pt) e do Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA). RVP agradece à FCT pelo contrato CEEC IND6ed (DOI: 10.54499/2023.05972.CEECIND/CP2830/CT0009).

Referências

- [1] L. Öhrström, F. M. Amombo Noa, "Metal-Organic Frameworks", American Chemical Society: Washington, DC, USA, **2021**. DOI: 10.1021/acs.infocus.7e4004.
- [2] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724. DOI: 10.1351/PAC-REC-12-11-20.
- [3] C. E. Wilmer, B. Hernandez, O. K. Farha, "You've Probably Never Heard of MOFs, but...", *scientificamerican*, 18/10/2018. scientificamerican.com/blog/observations/youve-probably-never-heard-of-mofs-but.
- [4] A. M. Wright, M. T. Kapelewski, S. Marx, O. K. Farha, W. Morris, *Nat. Mater.* **2025**, *24*, 178–187. DOI: 10.1038/s41563-024-01947-4.
- [5] F. Gomollón-Bel, *Chem. Int.* **2019**, *41*, 12–17. DOI: 10.1515/ci-2019-0203.
- [6] H. Kim, S. R. Rao, E. A. Kapustin, L. Zhao, S. Yang, O. M. Yaghi, E. N. Wang, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1191. DOI: 10.1038/s41467-018-03162-7.
- [7] J.-B. Lin, T. T. Nguyen, R. Vaidyanathan, J. Burner, J. M. Taylor, H. Durekova, F. Akhtar, R. K. Mah, O. Ghaffari-Nik, S. Marx, N. Fylstra, S. S. Iremonger, K. W. Dawson, P. Sarkar, P. Hovington, A. Rajendran, T. K. Woo, G. K. H. Shimizu, *Science* **2021**, *374*, 1464–1469. DOI: 10.1126/science.abi7281.
- [8] S. J. Datta, A. Mayoral, N. M. S. Bettahalli, P. M. Bhatt, M. Karunakaran, I. D. Carja, D. Fan, P. G. M. Mileo, R. Semino, G. Maurin, O. Terasaki, M. Eddaoudi, *Science* **2022**, *376*, 1080–1087. DOI: 10.1126/science.abe0192.
- [9] S. Dutta, R. F. de Luis, J. Goscińska, A. Demessence, R. Ettl, S. Wuttke, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2304790. DOI: 10.1002/adfm.202304790.
- [10] K. Yue, R. Lu, M. Gao, F. Song, Y. Dai, C. Xia, B. Mei, H. Dong, R. Qi, D. Zhang, J. Zhang, Z. Wang, F. Huang, B. Y. Xia, Y. Yan, *Science* **2025**, *388*, 430–436. DOI: 10.1126/science.ads1466.
- [11] The Sustainable Development Goals. sdgs.un.org/goals.
- [12] A. Wang, M. Walden, R. Ettl, F. Kiessling, J. J. Gassensmith, T. Lammers, S. Wuttke, Q. Peña, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2308589. DOI: 10.1002/adfm.202308589.
- [13] U. Ryu, S. Jee, P. C. Rao, J. Shin, C. Ko, M. Yoon, K. S. Park, K. M. Choi, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *426*, 213544. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213544.
- [14] M. Y. Zorainy, H. M. Titi, S. Kaliaguine, D. C. Boffito, *Dalt. Trans.* **2022**, *51*, 3280–3294. DOI: 10.1039/D1DT04222J.
- [15] R. S. Forgan, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4546–4562. DOI: 10.1039/D0SC01356K.
- [16] D. Biswal, P. G. Kusalik, *ACS Nano* **2017**, *11*, 258–268. DOI: 10.1021/acsnano.6b05444.
- [17] G. A. Correia, C. H. J. Franco, M. V. Kirillova, A. Pradal, G. Poli, F. Gallou, A. M. Kirillov, *RSC Sustain.* **2025**, *3*, 3396–3406. DOI: 10.1039/D5SU00009B.
- [18] I. F. M. Costa, M. V. Kirillova, V. André, T. A. Fernandes, A. M. Kirillov, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 14491–14503. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01268.
- [19] Y. Chen, X. Fan, H. Wang, J. Gu, M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 17960–17971. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c03114.
- [20] Y. Zhou, R. Abazari, J. Chen, M. Tahir, A. Kumar, R. R. Ikreedeegh, E. Rani, H. Singh, A. M. Kirillov, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *451*, 214264. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214264.
- [21] T. A. Fernandes, F. Macedo, R. G. Cabral, T. Guiu, C. H. J. Franco, P. Jorge, A. C. Sousa, V. André, N. Cerca, A. M. Kirillov, *RSC Appl. Interfaces* **2024**, *1*, 98–109. DOI: 10.1039/D3LF00123G.
- [22] K. I. Trusau, P. Jorge, A. C. Sousa, T. A. Fernandes, V. André, M. V. Kirillova, A. I. Usevich, N. Cerca, A. M. Kirillov, *RSC Sustain.* **2023**, *1*, 866–875. DOI: 10.1039/D2SU00150K.
- [23] S. W. Jaros, M. Florek, B. Bażanów, J. Panek, A. Krogul-Sobczak, M. C. Oliveira, J. Król, U. Śliwińska-Hill, D. S. Nesterov, A. M. Kirillov, P. Smoleński, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 13411–13421. DOI: 10.1021/acsami.3c15606.
- [24] "Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change"; Core Writing Team, H. Lee, J. Romero, Eds.; Geneva, Suíça, **2023**. DOI: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
- [25] D. S. Sholl, R. P. Lively, *Nature* **2016**, *532*, 435–437. DOI: 10.1038/532435a.
- [26] L. Paz, S. Gentil, V. Fierro, A. Celzard, *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, *12*, 114870. DOI: 10.1016/j.jece.2024.114870.
- [27] L. Zhang, Y. Wang, Y. Chen, Z. Wu, J. Tan, J. Li, B. Chen, L. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2025**, *544*, 216974. DOI: 10.1016/j.ccr.2025.216974.
- [28] C. Wu, Q. Huang, Z. Xu, A. T. Sipra, N. Gao, L. P. de S. Vandenberghe, S. Vieira, C. R. Soccol, R. Zhao, S. Deng, S. K. S. Boetcher, S. Lu, H. Shi, D. Zhao, Y. Xing, Y. Chen, J. Zhu, D. Feng, Y. Zhang, L. Deng, G. Hu, P. A. Webley, D. Liang, Z. Ba, A. Mlonka-Medrała, A. Magdziarz, N. Miskolczy, S. Tomasek, S. S. Lam, S. Y. Foong, H. S. Ng, L. Jiang, X. Yan, Y. Liu, Y. Ji, H. Sun, H. Yang, X. Zhang, M. Sun, D. C. W. Tsang, J. Shang, C. Muller, M. Rekhina, M. Krödel, A. H. Bork, F. Donat, L. Liu, X. Jin, W. Liu, S. Saqline, X. Wu, Y. Xu, A. L. Khan, Z. Ali, H. Lin, L. Hu, J. Huang, R. Singh, K. Wang, X. He, Z. Dai, S. Yi, A. Konist, M. H. S. Baqain, Y. Zhao, S. Sun, G. Chen, X. Tu, A. Weidenkaff, S. Kawi, K. H. Lim, C. Song, Q. Yang, Z. Zhao, X. Gao, X. Jiang, H. Ji, T. E. Akinola, A. Lawal, O. S. Otitoju, M. Wang, G. Zhang, L. Ma, B. C. Sempuga, X. Liu, E. Oko, M. Daramola, Z. Yu, S. Chen, G. Kang, Q. Li, L. Gao, L. Liu, H. Zhou, *Carbon Capture Sci. Technol.* **2024**, *11*, 100178. DOI: 10.1016/j.cccst.2023.100178.
- [29] F. Bauer, T. Persson, C. Hultheberg, D. Tamm, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2013**, *7*, 499–511. DOI: 10.1002/bbb.1423.
- [30] M. Bui, C. S. Adjiman, A. Bardow, E. J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P. S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L. A. Hackett, J. P. Hallett, H. J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G. C. Maitland, M. Matuszewski, I. S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D. M. Reiner, E. S. Rubin, S. A. Scott, N. Shah, B. Smit, J. P. M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox, N. Mac Dowell, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1062–1176. DOI: 10.1039/c7ee02342a.
- [31] M. Bordonhos, M. I. S. Neves, A. Marandi, F. Nouar, M. Jorge, J. R. B. Gomes, C. Serre, M. L. Pinto, *Chem. Eng. J.* **2025**, *524*, 169276. DOI: 10.1016/j.cej.2025.169276.
- [32] B. Chen, D. Fan, R. V. Pinto, I. Dovgaliuk, S. Nandi, D. Chakraborty, N. García-Moncada, A. Vimont, C. J. McMonagle, M. Bordonhos, A. Al Mohtar, I. Cornu, P. Florian, N. Heymans, M. Daturi, G. De Weireld, M. Pinto, F. Nouar, G. Maurin, G. Mouchaham, C. Serre, *Adv. Sci.* **2024**, *11*, 2401070. DOI: 10.1002/advs.202401070.
- [33] R. S. Pillai, M. L. Pinto, J. Pires, M. Jorge, J. R. B. Gomes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 624–637. DOI: 10.1021/am506793b.
- [34] J. Pires, J. Fernandes, A. C. Fernandes, M. Pinto, *Sep. Sci. Technol.* **2017**, *52*, 51–57. DOI: 10.1080/01496395.2016.1243130.
- [35] J. Pires, J. Fernandes, K. Dedeker, J. R. B. Gomes, G. Pérez-Sánchez, F. Nouar, C. Serre, M. L. Pinto, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 27410–27421. DOI: 10.1021/acsami.9b07115.
- [36] A. Al Mohtar, S. Nunes, J. Silva, A. M. Ramos, J. Lopes, M. L. Pinto, *ACS Omega* **2021**, *6*, 8028–8037. DOI: 10.1021/acsomega.0c05438.
- [37] K. Dedeker, R. S. Pillai, F. Nouar, J. Pires, N. Steunou, E. Dumas, G. Maurin, C. Serre, M. L. Pinto, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 13886–13894. DOI: 10.1021/acsami.8b02930.
- [38] Projeto NEMOSINE. nemosineproject.eu
- [39] M. I. Severino, A. Al Mohtar, C. Vieira Soares, C. Freitas, N. Sadovnik, S. Nandi, G. Mouchaham, V. Pimenta, E. Nouar, M. Daturi, G. Maurin, M. L. Pinto, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202211583. DOI: 10.1002/anie.202211583.
- [40] A. Al Mohtar, M. L. Pinto, A. Neves, S. Nunes, D. Zappi, G. Varani, A. M. Ramos, M. J. Melo, N. Wallaszkovits, J. I. Lahoz Rodrigo, K. Herlt, J. Lopes, *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 16074. DOI: 10.1038/s41598-021-95373-0.
- [41] A. Al Mohtar, M. I. Severino, P. Tignol, L. Ranza, A. Neves, F. Nouar, V. Pimenta, J. Lopes, A. M. Ramos, J. I. L. Rodrigo, M. J. Melo, N. Wallaszkovits, M. L. Pinto, A.-L. Dupont, C. Serre, B. Lavédrine, *J. Cult. Herit.* **2024**, *66*, 236–243. DOI: 10.1016/j.culher.2023.11013.
- [42] Projeto SIMIACCI. simiacci.eu
- [43] J. Yang, Y. W. Yang, *Small* **2020**, *16*, 1906846. DOI: 10.1002/smll.201906846.
- [44] X. Ma, M. Lepoitevin, C. Serre, *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 5573–5594. DOI: 10.1039/D1QM00784J.
- [45] H. D. Lawson, S. P. Walton, C. Chan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 7004–7020. DOI: 10.1021/acsami.1c01089.
- [46] A. Benny, S. D. K. R. Pai, D. Pinheiro, S. J. Chundattu, *Results Chem.* **2024**, *7*, 101414. DOI: 10.1016/j.rechem.2024.101414.
- [47] Q. Wu, Y. Feng, M. Lepoitevin, M. Yu, C. Serre, J. Ge, Y. Huang, *Adv. Sci.* **2025**, *12*, 2416302. DOI: 10.1002/advs.202416302.

- [48] H. Bunzen, D. Jiráč, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 50445–50462. DOI: 10.1021/acsami.2c10272.
- [49] Y. Tian, B. Wang, Z. Zhang, T. Kai, P. Wu, P. Ding, *RSC Adv.* **2025**, *15*, 26710–26727. DOI: 10.1039/d5ra02955d.
- [50] R. V. Pinto, C. C. Cao, P. Lyu, I. Dovgaliuk, W. Shepard, E. Rivière, C. Y. Su, G. Maurin, F. Antunes, J. Pires, V. André, C. Henriques, A. Tissot, M. L. Pinto, C. Serre, *Small* **2024**, *20*, 2405649. DOI: 10.1002/sml.202405649.
- [51] R. V. Pinto, S. Wang, S. R. Tavares, J. Pires, F. Antunes, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, G. Maurin, C. Serre, M. L. Pinto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5135–5143. DOI: 10.1002/anie.201913135.
- [52] R. V. Pinto, M. L. Pinto, C. Serre, *Adv. Healthcare Mater.* **2025**, *14*, 2404553. DOI: 10.1002/adhm.202404553.
- [53] N. Rabiee, P. Makvandi, "Logic for Metal–Organic Framework Selection: MOFs for Biomedical Applications", N. Rabiee, P. Makvand (eds.), ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, DC, **2024**; Vol. 1463. DOI: 10.1021/bk-2024-1463.
- [54] D. Ruiz-Molina, F. Novio, C. Roscini, "Bio- and Bioinspired Nanomaterials", Wiley, **2014**.
- [55] A. Muñoz-Bonilla, M. Cerrada, M. Fernández-García. "Polymeric Materials with Antimicrobial Activity: From Synthesis to Applications", **2013**. DOI: 10.1039/9781782624998.
- [56] T. A. Fernandes, I. F. M. Costa, P. Jorge, A. C. Sousa, V. André, N. Cerca, A. M. Kirillov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 12836–12844. DOI: 10.1021/acsami.0c19446.
- [57] T. A. Fernandes, I. F. M. Costa, P. Jorge, A. C. Sousa, V. André, R. G. Cabral, N. Cerca, A. M. Kirillov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 25104–25114. DOI: 10.1021/acsami.2c03010.
- [58] M. I. Severino, E. Gkaniatsou, F. Nouar, M. L. Pinto, C. Serre, *Faraday Discuss.* **2021**, *231*, 326–341. DOI: 10.1039/D1FD00018G.
- [59] M. I. Severino, C. Freitas, V. Pimenta, F. Nouar, M. L. Pinto, C. Serre, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2025**, *64*, 2708–2718. DOI: 10.1021/acs.iecr.4c02618.

>

Abeer Mohtar

CERENA: Centro de Recursos Naturais e Ambiente, IST, ULisboa.

É Investigadora Júnior e Vice-Presidente do CERENA, Professora Auxiliar convidada do Departamento de Engenharia Química do IST, Universidade de Lisboa. A sua investigação centra-se no controlo da qualidade do ar interior, processos de separação de gases, scale-up e simulações de processos em larga escala, Dinâmica de Fluidos Computacional e aprendizagem automática.

abeer.mohtar@tecnico.ulisboa.pt

ORCID.org/0000-0002-9212-1269

>

***Alexander M. Kirillov**

MINDlab: Molecular Design & Innovation Laboratory.

Centro de Química Estrutural, Institute of Molecular Sciences, IST, ULisboa.

É Professor Associado do Departamento de Engenharia Química do IST e Coordenador do MINDlab (MINDlab.pt) do Centro de Química Estrutural. Desenvolve o seu trabalho de investigação nas

áreas de design molecular, química de coordenação, (bio)materiais funcionais, catálise e funcionalização C–H.

kirillov@tecnico.ulisboa.pt

ORCID.org/0000-0002-2052-5280

>

Marta Bordonhos

CERENA: Centro de Recursos Naturais e Ambiente, IST, ULisboa.

É estudante de Doutoramento em Engenharia Química no IST-ULisboa, onde estuda a captura de CO₂ por processos de adsorção cíclicos com materiais híbridos, sob a orientação científica do Prof. Moisés L. Pinto (CERENA, IST-ULisboa) e a coorientação científica do Dr. José R. B. Gomes (CICECO, U Aveiro). marta.bordonhos@tecnico.ulisboa.pt

ORCID.org/0000-0002-3738-5886

>

***Moisés L. Pinto**

CERENA: Centro de Recursos Naturais e Ambiente, IST, ULisboa.

É Professor Catedrático do DEQ-IST e tem

focado a sua investigação, nos últimos 20 anos, em materiais adsorventes e aplicações relacionadas com adsorção gás/sólido, com particular destaque em processos para separação/purificação de gases, preservação do património cultural, e aplicações terapêuticas.

moises.pinto@tecnico.ulisboa.pt

ORCID.org/0000-0003-3061-9632

>

Rosana V. Pinto

CERENA: Centro de Recursos Naturais e Ambiente, IST, ULisboa.

Investigadora Júnior, é doutorada em Química (2022) pelo Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, centrando a sua investigação no design de estruturas metalo-orgânicas para a libertação controlada de agentes terapêuticos e para diversas aplicações ambientais.

rosana.pinto@tecnico.ulisboa.pt

ORCID.org/0000-0002-8523-5479

>

Tiago A. Fernandes

MINDlab: Molecular Design & Innovation Laboratory.

Centro de Química Estrutural, Institute of Molecular Sciences, IST, ULisboa.

Departamento de Ciências e Tecnologia (DCEt), Universidade Aberta.

É Professor Auxiliar no Departamento de Ciências e Tecnologia da Universidade Aberta (UAb) e leciona cursos relacionados com Química, Sustentabilidade e Ciências Ambientais. É membro do MINDlab (MINDlab.pt) do Centro de Química Estrutural e desenvolve o seu trabalho de investigação no design de estruturas metal-orgânicas, polímeros de coordenação e compósitos multifuncionais para aplicações antimicrobianas. tiago.fernandes@uab.pt

tiago.a.fernandes@tecnico.ulisboa.pt

ORCID.org/0000-0002-3374-612X

Química Reticular em Aveiro - MOFs, Polímeros de Coordenação e COFs: do Desenho Molecular à Aplicação

>

João Rocha*

Filipe A. Almeida Paz

Paula Brandão

Reticular Chemistry in Aveiro - MOFs, Coordination Polymers, and COFs: From Molecular Design to Function. *This review summarizes the past decade of research by the Porous Materials and Nanosystems Group at CICECO - Aveiro Institute of Materials, Chemistry Department, University of Aveiro, focusing on the reticular chemistry of MOFs, COFs, and organic-inorganic hybrid systems. It outlines strategies for molecular design, post-synthetic modification, and translation into thin films. The article surveys luminescent and conductive MOFs, PSM-based photocatalysts, functional textiles, hierarchical porosity, atmospheric water harvesting, biomedical reticular materials, metal-nitrosyl photoferroelectric frameworks, and COFs, consistently emphasizing that reticular design allows function to be tuned without compromising structural stability.*

Este artigo resume a última década de investigação do Grupo de Materiais Porosos e Nanossistemas do CICECO - Instituto de Materiais de Aveiro, Departamento de Química da Universidade de Aveiro, com foco na química reticular de MOFs, COFs e sistemas híbridos orgânico-inorgânico. Apresentam-se estratégias de desenho molecular, modificação pós-síntese e transposição destes materiais para filmes. O texto percorre MOFs luminescentes e condutores, fotocatalisadores, têxteis funcionais, porosidade hierárquica, captação de água do ar, materiais biomédicos, redes fotoferroelétricas e COFs, sublinhando sempre que o desenho reticular permite ajustar a função sem comprometer a estabilidade.

1. Introdução

Este artigo de revisão reúne exemplos selecionados do Grupo de Materiais Porosos e Nanossistemas do CICECO - Instituto de Materiais de Aveiro e do Departamento de Química. Destaca o contributo deste grupo para a química reticular aplicada a materiais porosos funcionais, com foco em *metal-organic frameworks* (MOFs, redes metalo-orgânicas), e sistemas relacionados, nomeadamente polímeros de coordenação, *covalent organic frameworks* (COFs, redes orgânicas covalentes), e híbridos orgânico-inorgânico fotoferroelétricos. Cobre apenas os últimos 10 anos de atividade (ver ref. [1] para trabalhos anteriores do grupo). O objetivo é mostrar, de forma integrada, como o *design* molecular e estrutural, ao nível do nó metálico, do ligando orgânico e da arquitetura da rede, permite “programar” propriedades óticas, eletrônicas, catalíticas e de separação, preservando porosidade, estabilidade e processabilidade. Para os fundamentos da química reticular de MOFs e COFs, remetemos o leitor para o artigo deste volume do *Química*, dedicado ao Prémio Nobel da Química de 2025.

Três ideias principais estruturam este artigo. Pri-

meira ideia, regras de estrutura-função: pequenas variações no empilhamento aromático, nas energias dos estados excitados, na dimensionalidade da rede ou no ambiente de coordenação podem amplificar o desempenho (emissões ratiométricas mais robustas, condução eletrônica e iônica mais eficaz, sítios fotoativos mais duráveis). Segunda ideia, estratégias modulares: a modificação pós-síntese (*post-synthetic modification*, PSM) para introduzir funções sem ter de sintetizar de novo o esqueleto; dopagem controlada nos poros para ajustar portadores de carga; co-engenharia de vias eletrônicas e protônicas; e incorporação parcimoniosa de radicais para acrescentar graus de liberdade spintrônicos e redox. Terceira ideia, a passagem do pó à plataforma: *spray-drying* para fabrico de nanotermómetros luminescentes escaláveis; ALD/MLD para filmes finos cristalinos compatíveis com microfabricação; interfaces MOF-fibra para têxteis funcionais; e blocos de construção secundários (*secondary building blocks*, SBBs) supermoleculares para redes robustas com aplicações ambientais.

O artigo segue o seguinte fio condutor. Começa

com MOFs luminescentes, explorando três arquiteturas ratiométricas (transferência Tb para Eu controlada por composição e dimensão de partícula; retro-transferência para ligando em Eu sob excitação visível; e acoplamento excímero-lantanídeo em canais fosfônicos). Seguem-se a engenharia de emissão de centros de lantanídeos por PSM, MOFs com radicais (MORFs) que aliam fotônica, eletrônica e magnetismo, e filmes de Eu-MOF por deposição por camadas atômicas/moleculares (*Atomic Layer Deposition* / *Molecular Layer Deposition*, ALD/MLD). Avançamos para MOFs condutores (tetraiafulvaleno-fosfonato com condução mista; perileno dopado com iodo e transporte através do espaço) e para cátodos de coordenação (antraquinona-dissulfonato), onde a dimensionalidade e a hidratação determinam o desempenho. Discutimos PSM dirigida à fotocatalise (Cr^{3+} , nanopartículas de Ag), interfaces MOF-fibra para têxteis funcionais, captação cooperativa de íons urânio por porosidade hierárquica e SBBs para colheita de água do ar. Incluímos polímeros de coordenação antibacterianos, $\text{Ag}(\text{I})$ -tiolato, e redes fotoferroelétricas metal-nitrosilo. Encerramos com COFs obtidos por síntese concertada a três componentes, incluindo filmes orientados para optoeletrônica.

2. MOFs luminescentes

2.1. Termômetros ratiométricos

Um termômetro ratiométrico é um sensor que estima a temperatura a partir da razão entre duas emissões independentes (e.g., bandas de um íon ou ligando), tornando a leitura insensível a variações de intensidade, quantidade de material ou geometria de excitação. Temos usado três estratégias complementares para codificar a temperatura em sinais ratiométricos [2]. Primeira, a secagem por atomização (*spray-drying*) produz nanopartículas de $[(\text{Tb}_{0,914}\text{Eu}_{0,086})_2(\text{PDA})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDA – ácido (1,4-fenileno)diacético) à escala da grama com rendimento quântico superior ao do material macroscópico ($0,25 \pm 0,03$ vs. $0,16 \pm 0,02$ sob excitação a 370 nm). A emissão do ligando é suprimida, o que simplifica a leitura ratiométrica da transferência $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ entre 10–325 K. O nanotermômetro atinge uma sensibilidade relativa criogênica S_{rel} de $5,96 \pm 0,04\% \text{ K}^{-1}$ a 25 K, com uma reprodutibilidade superior a 97% a 300 K, e uma incerteza de temperatura muito baixa, 0,02 K, a 25 K, em linha com a retro-transferência $\text{Tb}^{3+} \rightarrow$ ligando ativada termicamente, que compete com a transferência $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (Figura 1) [3].

Numa segunda estratégia, a série isoestrutural $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_3[\text{Eu}_3(\text{FDC})_4(\text{NO}_3)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu, Gd, Tb; H_2FDC = ácido 9-fluorenona-2,7-dicarboxílico) proporciona um termômetro excitável no Eu por luz visível (450 nm). A pequena diferença de energia entre o tripleto do ligando ($17,794 \text{ cm}^{-1}$) e o nível $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} ($17,241 \text{ cm}^{-1}$) permite a retro-transferência do

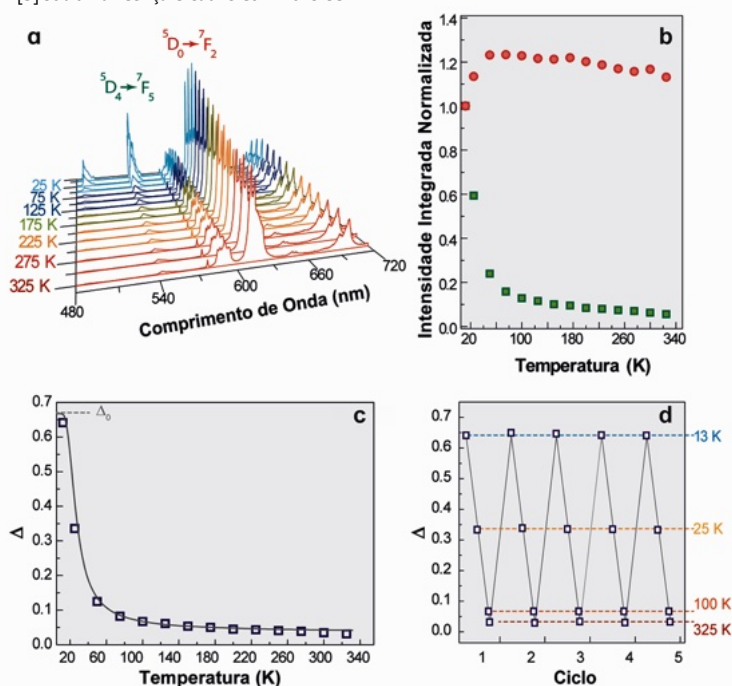
íon para o ligando ativada termicamente: a banda do ligando mantém-se praticamente constante enquanto a emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} é atenuada entre 12–320 K. Este trabalho constitui o primeiro exemplo de um termômetro MOF contendo um único lantanídeo, que opera desde o regime criogénico até ao fisiológico sob excitação visível, evitando radiação ultravioleta [4].

A terceira estratégia é exemplificada pela estrutura $[\text{Ln}(\text{H}_5\text{btp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H_5btp – ácido [1,1'-bifenil]-3,3',5,5'-tetraquis(fosfónico)), a qual forma canais com secção losangular em que o empacotamento cristalino alinha dois grupos bifenilo, gerando um excímero estável. No análogo contendo térbio, dá-se a co-emissão da fluorescência do excímero e das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} , originando um termômetro ratiométrico à temperatura ambiente com uma sensibilidade relativa $S_{\text{rel}} = 1,26\% \text{ K}^{-1}$ e uma incerteza mínima de 0,75 K a 319 K. A mesma rede proporciona ainda um par ratiométrico independente (ligando $S_{2,1} \rightarrow S_0$ vs. Tb^{3+}) permitindo a validação interna [5].

2.2. Engenharia da emissão de MOFs: centros de Ln pós-sintéticos e hospedeiros radicais

Em paralelo às abordagens em que a própria rede funciona como termômetro, o IRMOF-3 foi modificado após a síntese (ácido cloroacético, ácido glioxílico e amina redutiva, (etoximetilideno)malonato de dietilo e vapor de cetona metilvinílica) com o propósito

Figura 1 – a) Espectros de emissão (excitados a 377 nm, 10–325 K) do MOF preparado por atomização (*spray-drying*); b) Áreas integradas I_1 (verde) e I_2 (vermelho); c) curva de calibração ($\Delta = I_1/I_2$); d) o ciclo de temperatura entre 13 e 325 K revela reprodutibilidade superior a 99%. Adaptado de [3] sob uma licença Creative Commons CC BY.



de introduzir grupos quelantes pendentes, posteriormente coordenados com Eu^{3+} e Nd^{3+} para gerar emissão no visível e no infravermelho próximo (Nd: 1064 e 1330 nm). Este estudo generaliza o conceito de “antena” no interior de poros estáveis, oferecendo assim uma plataforma modular para engenharia de sítios lantanídeos por modificação PSM quando a síntese direta é impraticável [6].

Da engenharia de sítios Ln por PSM avançamos para uma outra estratégia: redes radicalares combinando fotônica, eletrônica e magnetismo no mesmo esqueleto. O *design* e a síntese de redes MOF contendo radicais (materiais conhecidos como MORFs) luminescentes são desafiantes, tendo sido usada a abordagem seguinte. Foi construída uma rede a partir de Zn(II) e de ácido perclorotriphenilmetilo tricarboxílico, que incorpora na mesma estrutura em folhas ligandos de camada aberta (radicais) e de camada fechada, formando canais microporosos (ca. $15 \text{ \AA} \times 24 \text{ \AA}$). A diluição topológica isola os radicais emissores, preservando a fluorescência à temperatura ambiente. A microscopia de força por sonda Kelvin revela um potencial de superfície bimodal, e as medições magnéticas e de voltametria em estado sólido confirmam que as propriedades paramagnéticas e redox do cristal se mantêm. O material apresenta ainda “respiração” (*breathing*) reversível e fotoluminescência modulada pelo solvente (aumentada em etanol), oferecendo uma via para acoplar respostas fotônicas, eletrônicas e magnéticas num único hospedeiro [7].

2.3. Dos pós às plataformas: filmes fotônicos de Eu-MOF

Procurando “levar a ótica ao *chip*”, foi investigado um processo de ALD/MLD numa etapa única, a 180°C , em que se fez reagir $\text{Eu}(\text{thd})_3$ (thd – ácido 2-aminobenzeno-1,4-dicarboxílico) com ácido 2-aminotereftálico sobre um substrato de Si/SiO_2 , com pulsos de $\text{Eu}(\text{thd})_3$ (3,0 s) e de $\text{NH}_2\text{-BDC}$ (0,5–3,0 s) intercalados por purgas de N_2 (1–5 s). Os filmes cristalinos de $\text{Eu-NH}_2\text{-BDC}$ obtidos (espessura ca. $22 \mu\text{m}$) têm a estrutura do MOF UiO-66: a indexação por XRD e AFM/SEM revelam uma cobertura lisa e com poucos defeitos; ATR-FTIR confirma a coordenação do ligando; XPS valida a presença de Eu^{3+} . Ao contrário de vias a vapor anteriores, que geravam camadas amorfas exigindo cristalização em autoclave (em meio ácido acético), esta rota é totalmente isenta de solvente e direta, o que a torna compatível com linhas de microeletrônica [8].

3. MOFs condutores elétricos

Depois de mostrar como a rede emite e permite medir temperatura, passamos a casos em que a mesma arquitetura molecular transporta carga, *i.e.*, MOFs com condução eletrônica e protônica (e, em alguns casos, mista protônica) [9].

3.1. Condutividade iônica-eletrônica mista em MOFs de tetratiafulvaleno-fosfonato

Um MOF construído a partir de um ligando fosfônico de tetratiafulvaleno (TTF) forma colunas de TTF parcialmente oxidadas (contactos $\text{S}\cdots\text{S}$ curtos), que permitem o salto de elétrons (*hopping*) (condutividade eletrônica à temperatura ambiente ca. $7,2 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e integra grupos -POH livres que estabelecem percursos para os prótons através de pontes de hidrogénio (condutividade protônica ca. $4,9 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 95% de humidade). Cálculos de DFT-HSE06 sugerem um mecanismo de *hopping* eletrónico e transporte protónico do tipo Grotthuss com energia de ativação baixa [10].

3.2. Condutividade ajustável via empacotamento de perileno e dopagem com iodo

Após captação de iodo, um MOF baseado em perileno aumenta a condutividade duas a três ordens de grandeza (até ca. $1 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ em monocristais). Espectroscopia e cálculos DFT atribuem o aumento de condutividade à oxidação parcial (catiões radicais de perileno/poli-iodeto) e ao *hopping* eletrónico ao longo de um empacotamento em espinha-de-peixe com contactos curtos entre perilenos. Isto mostra que contactos $\pi\text{-}\pi$ próximos, combinados com oxidantes dentro dos poros, podem converter uma rede isolante num semicondutor [11].

3.3. Materiais de cátodo para armazenamento de íões lítio e sódio

Os polímeros de coordenação de antraquinona-dissulfonato evidenciam três fatores-chave para cátodos de alto desempenho: a dimensionalidade da rede, o ambiente de coordenação do metal e o estado de hidratação. Uma rede tridimensional anidra contendo sódio supera sistematicamente os análogos bidimensionais hidratados de Mg/Cu no armazenamento de Li^+/Na^+ e na ciclagem. Como o transporte eletrónico permanece dominado pelo ligando (grandes hiatos de banda – *band gaps*), a aproximação à condução mista requer compressão do empilhamento π (distâncias interplanares mais curtas) e dopagem *p* para aumentar a densidade dos portadores de carga [12].

4. Modificação pós-sintética de MOFs

4.1. Fotocatalisadores

Da condução eletrônica e protônica passamos à orquestração da reatividade. A modificação após a síntese do ligando (PSM) permite ajustar a absorção de luz e o encaminhamento de carga na interface sem sintetizar de novo o esqueleto Ti-MOF nem comprometer a estrutura: instalam-se centros de Cr(III) redox-ativos (vias de lacunas) ou geram-se nanopartículas de Ag (sumidouros de elétrons).

Neste contexto, a exposição do MOF NH_2 -MIL-125 a vapor de acetilacetona gera variantes acetiladas e iminadas mantendo a cristalinidade. A coordenação subsequente de Cr^{3+} aos fragmentos quelantes reduz a largura da banda ótica de 2,58 eV (NH_2 -MIL-125) para 2,21 eV (Cr -MIL-125-AC), indicando a presença de $\text{Cr}(\text{III})$ por XPS. Mecanicamente, as lacunas migram da banda de valência do MOF para estados do crômio, alongando os tempos de vida dos portadores e aumentando a foto-oxidação do azul de metileno sob luz visível, sem perda da integridade estrutural, permanecendo elevada a área BET (ca. $1074 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

O tratamento da rede modificada com AgOAc em acetilacetona gera nanopartículas de Ag embebidas e à superfície (maioritariamente de dimensão 5-10 nm; espaçamento reticular 0,23 nm para $\text{Ag}(111)$) sem picos de $\text{Ag}(0)$ detetáveis por difração de raios-X. O material exibe um desvio para o vermelho induzido por plasmão (hiato 2,09 eV) e acelera a degradação do azul de metileno sob luz diurna simulada ao longo de, pelo menos, cinco ciclos, com lixiviação de Ag negligenciável, em linha com a captação de elétrons e o reforço do campo local nas nanopartículas de Ag [13].

A fotocatalise em MOFs pode ser afinada incorporando cromóforos que absorvem radiação em regiões específicas do UV-Vis. Um exemplo é a porfirina 5,10,15,20-tetraquis(ácido 4-fenilfosfónico)porfirina (H_9TPPA): a sua reação com sais de lantanídeos (140°C por 72 h) gera, de forma sistemática, materiais nanométricos não porosos de fórmula $[\text{Ln}(\text{H}_9\text{TPPA})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{Cl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [$x+y=7$; $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ e Y^{3+}] [14]. Estes polímeros de coordenação mostraram-se eficazes na degradação oxidativa sob luz azul de uma molécula modelo do gás mostarda (sulfureto de bis(2-cloroetilo)), atingindo meias-vidas inferiores a 15 min e podendo ser reutilizados em ciclos sucessivos.

4.2. Incorporação de K^+ nos poros de um MOF

Em muitos casos, o material que sai da síntese não é ainda o material mais interessante. Foi o que sucedeu com o sistema $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{pptd})] \cdot x\text{Solvente}$ (em que Ln^{3+} é um íon lantanídeo e H_3pptd o ligando tripodal rígido ácido 5'-(4-fenilfosfónico)-[1,1':3',1''-terfenil]-4,4''-di-il)difosfónico). A estrutura é porosa e robusta, mas as propriedades iniciais de condução e separação de gases eram pouco expressivas (Figura 2) [15]. O MOF é estruturalmente robusto, permitindo uma reação ácido-base nos poros substituindo grupos PO-H por pares iónicos $\text{P-O}^- \text{K}^+$. Esta pós-modificação melhorou de forma substancial as propriedades do material: i) a sequestração de CO_2 nos canais aumentou significativamente, mesmo à temperatura ambiente; ii) o material contendo K^+ passou a separar C_2H_2 de CO_2 em misturas ternárias CH_4 , CO_2 e C_2H_2 ; iii) a inclusão

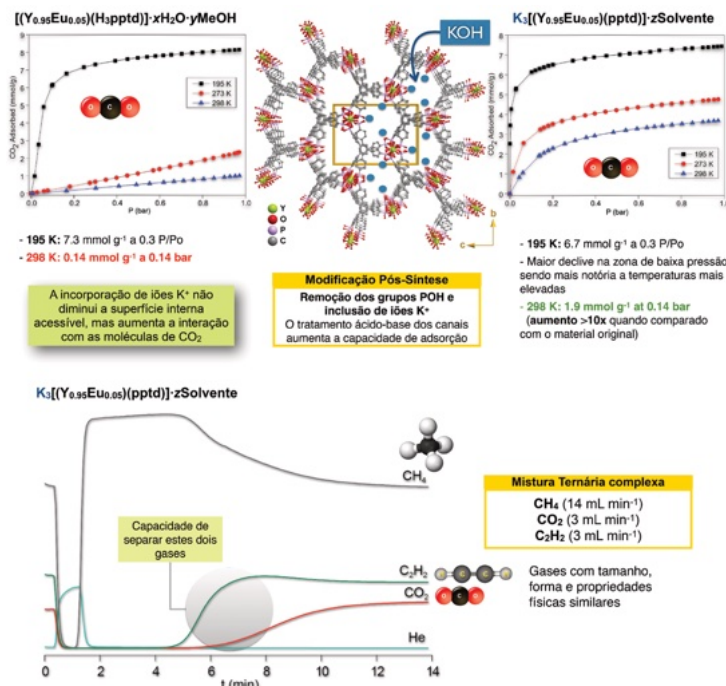


Figura 2 - Estrutura porosa do MOF $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{pptd})] \cdot x\text{Solvente}$; a pós-modificação com íons K^+ nos canais aumenta significativamente a capacidade de retenção e separação de gases, mesmo em misturas ternárias complexas.

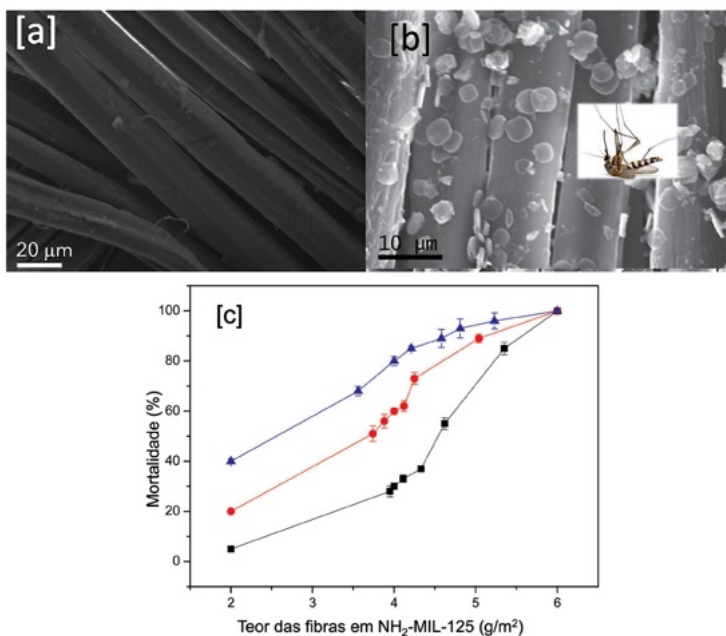


Figura 3 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) de fibras de a) 100% algodão; b) 100% algodão revestidas com NH_2 -MIL-125 (mosquitos morrem); c) relação entre o teor das fibras de tecido em NH_2 -MIL-125 e a mortalidade dos mosquitos [16]. Triângulos - 100% algodão; círculos - linho; quadrados - viscose.

de íons K^+ aumentou em quatro ordens de grandeza a condutividade elétrica do material, de $1,24 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (a 94°C e 98% de humidade relativa) para $0,189 \text{ S cm}^{-1}$.

5. Têxteis funcionais: Redes antimosquito baseadas em interfaces MOF-fibra

Do material ao tecido funcional: foi ancorada a função nas fibras e demonstrou-se a eficácia de uso, sem inseticidas (Figura 3) [16]. Uma via *one-pot* permite ligar covalentemente cristais discoides (dimensão ca. 2 μm) de $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ a fibras de algodão, linho e viscose modificadas com um silano de acoplamento bifuncional (que funciona como “cola”). Na presença de luz, os tecidos exibem elevada mortalidade de mosquitos *Culex pipiens*, proporcional à carga de MOF. Por exemplo, para uma carga de 6 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, o algodão atingiu 96% de mortalidade após uma lavagem e 68% após cinco (linho de 89 para 51%; viscose de 85 para 28%), indicando boa resistência à lavagem. Observou-se alguma atividade no escuro (11-18% para uma carga de 6 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$). A eficácia decorre, em parte, de subprodutos gerados pela fotocatalise, por exemplo, CO_2 libertado na fotodegradação da resina/silano, que atraem os mosquitos para a superfície do tecido, e de toxicidade por contacto direto com o revestimento MOF.

6. Porosidade hierárquica e captura cooperativa de iões urânio

No domínio ambiental, explorou-se como a porosidade hierárquica e a química de superfície permitem a captura seletiva de iões urânio, UO_2^{2+} . Os ligandos semirrígidos conferem respiração estrutural (*brea-thing*), permitindo à rede ajustar tamanho e forma para acomodar o ião urânio. Em paralelo, os grupos carbonilo oferecem sítios de coordenação específicos. Em conjunto, estes dois efeitos elevam a capacidade de captação para além do que é possível em sorventes apenas microporosos. Um Cu-MOF flexível decorado com carbonilos (USC-CP-1), com micro e macro-porosidade interligadas, apresenta uma das maiores capacidades de saturação de UO_2^{2+} reportadas (ca. 562 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). A difração de raios-X de monocristal e de pós revela uma contração reversível da cela unitária quando se dá a captura de iões urânio. Tal constitui evidência direta para um mecanismo em duas etapas: (i) adsorção rápida à superfície em macroporos e (ii) acomodação cooperativa em nanogaiolas revestidas de carbonilos. O material mantém a capacidade (ca. 520-550 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ao longo de múltiplos ciclos de adsorção-dessorção [17].

7. Blocos de construção supramoleculares para captura de água atmosférica

A arquitetura com blocos supramoleculares permite colher água diretamente do ar, combinando robustez estrutural com recuperação completa entre ciclos. A partir de SBBs baseados em poliedros metalo-orgânicos (MOPs) de cobre, foi desenvolvida uma família de MOFs “duplamente estendidos”. Neste caso, o MOP é

um cuboctaedro com 24 centros de cobre (Cu_{24}) que, ao integrar a rede, estabelece 14 ligações com nós vizinhos. Nos MOFs duplamente estendidos, este bloco supramolecular é prolongado por dois modos de ligação em simultâneo (por exemplo, pelos vértices e pelas arestas), o que aumenta a robustez e a estabilidade da rede. Estes materiais mantêm a cristalinidade após 24 h em água em ebulição, evidenciando elevada estabilidade. A captação de água é ajustável por funcionalização do ligando ($-\text{Cl}/-\text{OCH}_3/-\text{OH}/-\text{NH}_2$), atingindo 590 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ a $P/P_0 = 0,9$ (ca. 90% humidade relativa). A variante $-\text{NH}_2$ liberta 0,44 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ entre 25 e 65 $^\circ\text{C}$ e mantém o desempenho ao longo de mais de 100 ciclos totalmente reversíveis, com ca. 1,6% m/m de perda de massa, parâmetros compatíveis com a colheita de água atmosférica promovida por energia solar em climas áridos. A estabilidade decorre da alta conectividade dos nós Cu_{24} e do duplo modo de extensão do SBB por vértices/arestas [18].

8. Materiais reticulares para aplicações biomédicas

8.1. MOFs e polímeros de coordenação para o tratamento de doenças ósseas

Redes porosas de Ca-fosfonato e complexos de coordenação à base de bisfosfonatos são plataformas versáteis de entrega “tudo-em-um” de componentes bioativos para o osso. Por exemplo, as redes 3D de cálcio e *p*-xilenodifosfonato (PXPB) exibem biorrespostas contrastantes: $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PXPB})]$ estimula a mineralização e a nucleação de precursores ósseos, sem toxicidade, evidenciando potencial no tratamento da osteoporose. Já o seu análogo $[\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PXPB})_{1,5}]$ é pouco ativo [19].

Adicionalmente, complexos multimetálicos de alendronato (alen), $[\text{M}_2(\text{H}_4\text{alen})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}; \text{Mg}/\text{Ca}; \text{Mg}/\text{Ca}/\text{Sr}$), sintetizados por micro-ondas, foram concebidos para co-libertar um difosfonato usado clinicamente com minerais essenciais [20]. Estes complexos apresentam dissolução controlada em meios que mimetizam o trato gastrointestinal, baixa toxicidade e uma notável ação pró-osteogénica, em particular na variante $\text{Mg}/\text{Ca}/\text{Sr}$, que aumenta a atividade metabólica das células pré-osteoblásticas.

8.2. Propriedades antibacterianas de polímeros de coordenação Ag(I)-tiolato

Da água à saúde pública: examinam-se polímeros de coordenação de prata onde a cristalquímica regula a libertação iónica e a ação antibacteriana. Para além dos MOFs baseados em carboxilato, foram sintetizados polímeros de coordenação 1D de Ag(I)-tiolato de cadeia dupla, constituídos por nanogaiolas com vários átomos de Ag, com e sem iodeto. O sistema com iodeto encapsulado (gaiolas Ag_{16}) supera o análogo Ag_6 (sem iodeto) na sua ação contra *E. coli* por via de mecanismos

sinérgicos, nomeadamente libertação controlada de Ag^+ , geração de radicais hidroxilo e participação do iodeto. Por seu turno, a natureza cristalina destes polímeros mitiga os problemas de agregação e libertação descontrolada típicos das nanopartículas de prata [21].

8.3. MOFs à base de vitaminas para libertação controlada de NO

As vitaminas são ligandos promissores para MOFs biocompatíveis e biodegradáveis usados em libertação de fármacos: os grupos $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$ oferecem múltiplos sítios de coordenação a metais [22]. Foram preparados dois MOFs isoestruturais de Co e Ni com vitamina B_3 (niacina), de fórmula $[\text{M}_2(\mu_2-\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-vitaminaB}_3)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$). Estruturalmente, exibem dois centros M^{2+} cristalograficamente distintos, ligados por uma molécula de água e pela vitamina B_3 via N (amino) e O (carboxilato). Estes MOFs armazenam e libertam NO (um mensageiro que promove vasodilatação, regula plaquetas, neurotransmissão e resposta imunitária) de forma lenta e reversível (2,6 e 2,0 $\mu\text{mol NO}\cdot\text{mg}^{-1}$ para Ni e Co, respetivamente) e apresentam baixa toxicidade [23]. São, assim, plataformas-modelo para o desenvolvimento de novos MOFs à base de vitaminas com aplicações biomédicas.

9. Redes fotoferroelétricas metal-nitrosilo

Embora não sejam MOFs porosos em sentido estrito, estes cristais são estruturas de coordenação reticulares construídas a partir de nós inorgânicos modulares e catiões orgânicos, concebidas com o mesmo conjunto de ferramentas usado na química de MOFs (escolha de blocos de construção secundários, controlo da simetria da rede e das interações hóspede-hospedeiro). Mostram como os princípios de *design* molecular usados em MOFs permitem “programar” a ordem ferroica e o acoplamento luz-matéria. Em particular, ilustram como uma rede de nitroprussiato pode acoplar a fotoisomerização de ligação do NO a ferroeletricidade com temperatura de Curie relativamente elevada.

O composto $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+[\text{NaFe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^-$ forma uma rede aniônica 3D, $[\text{NaFe}(\text{CN})_5(\text{NO})]_n^{n-}$ guiada por iões dimetilamínio. O cristal apresenta uma transição ordem-desordem de primeira ordem para uma fase ferroelétrica (Aizu *mmmFmm2*), com temperatura de Curie $T_c \approx 423\text{ K}$ e polarização saturada $P_s \approx 1,65\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$; os domínios comutáveis a 180° são confirmados por microscopia de força piezoelétrica (PFM, $d_{33} \sim 1,9\ \text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$) e por histerese polarização-campo elétrico. O ligando NO sofre fotoisomerização de ligação: a irradiação do nitrosilo coordenado pelo átomo de N (estado fundamental, GS) origina duas conformações metaestáveis ($\text{GS} \leftrightarrow \text{MSI} \leftrightarrow \text{MSII}$): isonitrosilo coordenado através do átomo de O (MSI) e nitrosilo em geometria lateral (*side-on*) (MSII). Este efeito permite a fotomodulação

do estado ferroico [24].

Expandindo o trabalho de 2020, o estudo de 2023 introduz dois catiões orgânicos distintos para ajustar a simetria e as barreiras de reorientação, resultando numa polarização multiestado, opticamente endereçável e estável à temperatura ambiente. A incorporação de iões dimetilamínio (DMA) e piperidínio (PIP) no composto $(\text{DMA})(\text{PIP})[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ reduz a simetria da rede cristalina e aumenta as barreiras energéticas à reorientação dos catiões, originando ferroeletricidade robusta ($T_c = 316\text{ K}$; $P_s \approx 7,6\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$). Novamente, o grupo nitrosilo fotoisomeriza reversivelmente ($\text{GS} \leftrightarrow \text{MSI} \leftrightarrow \text{MSII}$), mostrando os cálculos que cada isómero de ligação confere ao anião um dipolo distinto, resultando em três estados ferroelétricos opticamente endereçáveis com diferentes polarizações macroscópicas – um análogo elegante dos “estados funcionais do ligando” em MOFs, aqui acionados pela luz [25].

10. Redes orgânicas covalentes – COFs

Tal como os MOFs, os COFs seguem uma abordagem reticular que posiciona, com precisão cristalina, unidades moleculares em redes porosas. Diferenciam-se, porém, por ligações inteiramente covalentes, que lhes conferem elevada estabilidade térmica e química. Nesta versão covalente da engenharia reticular, os COFs articulam a conceção dos monómeros com a formação da rede na mesma etapa sintética, o que favorece a obtenção de filmes orientados e a respetiva funcionalidade optoeletrónica.

Em linha com este princípio, a síntese a três componentes (*building blocks and COFs formed in concert*) mostra que é possível, num só passo, formar simultaneamente os blocos fotofuncionais e a malha covalente, materializando este *design* em COFs altamente ordenados.

Esta estratégia integra no mesmo protocolo solvo-térmico, (i) um precursor pirenodiona (agente indutor da agregação), (ii) HHTP (2,3,6,7,10,11-hexa-hidroxitriifenileno) e (iii) diaminas (benzeno-1,2-diamina (Ph), naftaleno-2,3-diamina (Naph) ou (1*R*,2*R*)-(+)-1,2-difeniletano-1,2-diamina) (2Ph), gerando *in situ* azaacenos fundidos ao pireno que ficam covalentemente “congelados” na rede final (série Aza-COF). A conversão da diona é quantitativa, preservando a ordem de longo alcance e elevadas áreas específicas (BET *ca.* 1834, 1375 e 866 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para Aza-Ph, Aza-Naph e Aza-2Ph). A modelação e a difração de raios-X indicam que a rede adota modos de empilhamento AA e AP, em função da extensão conjugada e da aromaticidade dos blocos, com distâncias interplanares *ca.* 3,3–3,4 Å.

O mesmo método produz filmes finos altamente cristalinos e orientados (espessura 200–400 nm) sobre vários substratos, requisito-chave para dispositivos. Os Aza-COFs absorvem no azul com cauda até ao NIR e exibem assinaturas fotoluminescentes distintas; a espectroscopia

de absorção transiente revela relaxações ultrarrápidas nos Aza-Ph/Naph, compatíveis com transporte excitónico em folhas 2D ordenadas. Em conjunto com a possibilidade de preparar filmes orientados, estes resultados posicionam os Aza-COFs como plataformas promissoras para fotónica e optoelectrónica baseadas em COFs [26].

11. Conclusão

Os exemplos reunidos mostram que o conceito de química reticular é suficientemente versátil para gerar sensores luminescentes, semicondutores porosos, fotocatalisadores ajustáveis, têxteis ativos, sorventes hierárquicos, plataformas biomédicas e até redes fotoferroelétricas ativadas por luz. O traço comum reside no controlo independente de nó, ligando e arquitetura, que é subsequentemente explorado através

da modificação pós-síntese para afinar propriedades sem destruir a estrutura. Este percurso sugere vias promissoras para o futuro: a integração em dispositivos (filmes, fibras, membranas), a utilização de blocos de construção derivados de fontes biológicas e a extensão a múltiplos estímulos (luz, potencial elétrico, humidade). Mostra, igualmente, que os MOFs são *menos uma classe de compostos e mais uma forma de pensar materiais* - modular, iterativa e orientada para a função.

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO Instituto de Materiais de Aveiro, UID/50011/2025 (DOI: 10.54499/UID/50011/2025) & LA/P/0006/2020 (DOI: 10.54499/LA/P/0006/2020), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Referências

- [1] F. A. A. Paz, J. Rocha, *Química* **2014**, 38, 11-21. DOI: 10.52590/M3.P666. A30001908.
- [2] A. Cadiau, C. D. S. Brites, P. Costa, R. A. S. Ferreira, J. Rocha, L. D. Carlos, *ACS Nano* **2013**, 7, 7213-7218. DOI: 10.1021/nn402608w.
- [3] Z. P. Wang, D. Ananias, A. Carné-Sánchez, C. D. S. Brites, I. Imaz, D. Maspoch, J. Rocha, L. D. Carlos, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 2824-2830. DOI: 10.1002/adfm.201500518.
- [4] L. Li, Y. L. Zhu, X. H. Zhou, C. D. S. Brites, D. Ananias, Z. Lin, F. A. A. Paz, J. Rocha, W. Huang, L. D. Carlos, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 8677-8684. DOI: 10.1002/adfm.201603179.
- [5] D. Ananias, A. D. G. Firmino, R. F. Mendes, F. A. A. Paz, M. Nolasco, L. D. Carlos, J. Rocha, *Chem. Mat.* **2017**, 29, 9547-9554. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03817.
- [6] R. M. Abdelhameed, L. D. Carlos, A. M. S. Silva, J. Rocha, *New J. Chem.* **2015**, 39, 4249-4258. DOI: 10.1039/c4nj02382j.
- [7] G. Valente, P. Ferreira, M. A. Hernández-Rodríguez, C. D. S. Brites, J. S. Amaral, P. Zelenovskii, F. A. A. Paz, S. Guieu, J. Rocha, M. Souto, *Chem. Mat.* **2024**, 36, 1333-1341. DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c02460.
- [8] R. M. Silva, L. D. Carlos, J. Rocha, R. F. Silva, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 527, 146603. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146603.
- [9] J. Castells-Gil, S. Mañas-Valero, I. J. Vitórica-Yrezábal, D. Ananias, J. Rocha, R. Santiago, S. T. Bromley, J. J. Baldoví, E. Coronado, M. Souto, G. Mínguez Espallargas, *Chem.-Eur. J.* **2019**, 25, 12636-12643. DOI: 10.1002/chem.201902855.
- [10] C. Ribeiro, B. W. Tan, F. Figueira, R. F. Mendes, J. Calbo, G. Valente, P. Escamilla, F. A. A. Paz, J. Rocha, M. Dinca, M. Souto, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 147, 63-68. DOI: 10.1021/jacs.4c13792.
- [11] G. Valente, M. Esteve-Rochina, A. Paracana, A. Rodríguez-Diéguez, D. Choquesillo-Lazarte, E. Ortí, J. Calbo, M. Ilkaeva, L. Mafra, M. A. Hernández-Rodríguez, J. Rocha, H. Alves, M. Souto, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2022**, 7, 1065-1072. DOI: 10.1039/d2me00108j.
- [12] C. Ribeiro, R. Markowski, R. F. Mendes, A. Fernández-Alarcón, J. Calbo, J. Rocha, A. Vlad, M. Souto, *Batteries Supercaps* **2025**, 8, e202500360. DOI: 10.1002/batt.202500360.
- [13] R. M. Abdelhameed, M. M. Q. Simoes, A. M. S. Silva, J. Rocha, *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 11072-11081. DOI: 10.1002/chem.201500808.
- [14] C. F. Pereira, Y. Y. Liu, A. Howarth, F. Figueira, J. Rocha, J. T. Hupp, O. K. Farha, J. P. C. Tomé, F. A. A. Paz, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2, 465-469. DOI: 10.1021/acsanm.8b02014.
- [15] S. M. F. Vilela, J. A. R. Navarro, P. Barbosa, R. F. Mendes, G. Pérez-Sánchez, H. Nowell, D. Ananias, F. Figueiredo, J. R. B. Gomes, J. P. C. Tomé, F. A. A. Paz, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 1365-1376. DOI: 10.1021/jacs.0c10421.
- [16] R. M. Abdelhameed, O. Kamel, A. Amr, J. Rocha, A. M. S. Silva, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 22112-22120. DOI: 10.1021/acsami.7b03164.
- [17] X. F. Wang, Y. Y. Chen, L. P. Song, Z. Fang, J. Zhang, F. N. Shi, Y. W. Lin, Y. K. Sun, Y. B. Zhang, J. Rocha, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2019**, 58, 18808-18812. DOI: 10.1002/anie.201909045.
- [18] C. Tan, W. Zuo, Y. Tao, Y. Sun, M. Wang, W. Zhou, N. Li, T. Xu, J. Tan, X.-F. Wang, Y.-B. Zhang, J. Rocha, *Nano Research* **2025**. DOI: 10.26599/NR.2025.94907946.
- [19] F. N. Shi, J. C. Almeida, L. A. Helguero, M. H. V. Fernandes, J. C. Knowles, J. Rocha, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 9929-9935. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01634.
- [20] J. S. Barbosa, M. Pinto, S. Barreiro, C. Fernandes, R. F. Mendes, P. Lavrador, V. M. Gaspar, J. F. Mano, F. Borges, F. Remião, S. S. Braga, F. A. A. Paz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 35469-35483. DOI: 10.1021/acsami.1c09121.
- [21] C. H. Tan, M. H. Lu, T. Zhou, Z. Fang, J. Zhou, X.-F. Wang, G. Q. Wang, Y.-W. Lin, J. Rocha, *Mater. Today Bio* **2025**, 32, 8. DOI: 10.1016/j.mtbio.2025.101673.
- [22] P. Brandão, S. Guieu, "Chapter 2 - Bioactive vitamin-metal compounds: other potential applications of vitamins" in V. B. Patel (ed.), "Molecular Nutrition". Academic Press, **2020**, 33-49. DOI: 10.1016/B978-0-12-811907-5.00022-1.
- [23] R. V. Pinto, F. Antunes, J. Pires, V. Graça, P. Brandão, M. L. Pinto, *Acta Biomater.* **2017**, 51, 66-74. DOI: 10.1016/j.actbio.2017.01.039.
- [24] W. J. Xu, K. Romanyuk, J. M. G. Martinho, Y. Zeng, X. W. Zhang, A. Ushakov, V. Shur, W. X. Zhang, X. M. Chen, A. Kholkin, J. Rocha, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 16990-16998. DOI: 10.1021/jacs.0c06048.
- [25] W. J. Xu, M. F. Li, A. R. Garcia, K. Romanyuk, J. M. G. Martinho, P. Zelenovskii, A. Tselev, L. Verissimo, W. X. Zhang, X. M. Chen, A. Kholkin, J. Rocha, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 13663-13673. DOI: 10.1021/jacs.3c01530.
- [26] L. Frey, O. Oliveira, A. Sharma, R. Guntermann, S. P. S. Fernandes, K. M. Cid-Seara, H. Abbay, H. Thomes, J. Rocha, M. Döblinger, T. Kowalczyk, A. Rao, L. M. Salonen, D. D. Medina, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2023**, 62, e202302872. DOI: 10.1002/anie.202302872.

>

Filipe A. Almeida Paz

CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

Investigador Principal. Os interesses científicos focam-se na química de materiais híbridos (MOFs e polímeros de coordenação) e cristalografia química. filipe.paz@ua.pt

ORCID.org/0000-0003-2051-5645

>

*João Rocha

CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

Prof. Catedrático, Diretor do Centro Português de RMN, Membro da Academia das Ciências de Lisboa, da *European Academy of Sciences*, (EurASC), da *Académie Royal de Belgique des Sciences*, des *Lettres et des Beaux-Arts*, e *Fellow*

>

Paula Brandão

CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, Departamento de Química, Universidade de Aveiro.

Investigadora Auxiliar. Os interesses científicos focam-se na cristalografia, síntese e caracterização de Bio-MOFs e complexos metálicos e citotoxicidade. pbrandao@ua.pt

orcid.org/0000-0002-4746-6073

of the Royal Society of Chemistry.

Os interesses científicos focam-se na química de materiais (silicatos microporosos, MOFs, polímeros de coordenação luminescentes/ferroelétricos) e RMN de sólidos.

rocha@ua.pt

ORCID.org/0000-0002-0417-9402

The Journal for Excellence in Chemistry, Open to All

The flagship journal of
the Chemistry Europe
publishing association

Why publish with *ChemistryEurope*?

- Fully open access for global reach and impact
- No article publication charges until June 2026
- Highest publishing standards backed by a team of academic Editors-in-Chief and expert in-house editors
- Rapid dissemination of your research through fast editorial decisions and efficient article processing



The high-impact, open-access complement
to *Chemistry* — A European Journal



Editors-in-Chief



Luisa De Cola



Lars C. Grabow

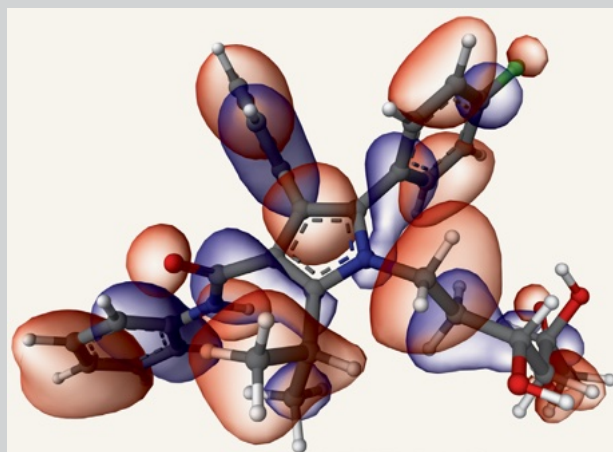


Ken Tanaka

Nova Geração de Visualização Molecular



A visualização de estruturas biomoleculares sempre foi um elemento central na química moderna, mas durante décadas esteve limitada a programas locais, muitas vezes pesados ou de difícil instalação. O Mol* surge como resposta a essa limitação, oferecendo uma ferramenta totalmente baseada na Web, desenvolvida pelo *Research Collaboratory for Structural Bioinformatics - Protein Data Bank* (RCSB PDB) e pelo *Protein Data Bank in Europe* e *European Molecular Biology Laboratory - European Bioinformatics Institute* (PDB/EMBL-EBI), no âmbito da colaboração internacional do *Worldwide Protein Data Bank* (wwPDB). O resultado é um visualizador moderno, rápido e surpreendentemente fluido, capaz de lidar com proteínas, ácidos nucleicos, complexos supramoleculares e mapas de densidade – tudo sem necessidade de instalação. Uma das maiores virtudes do Mol* é a qualidade gráfica, com renderização avançada, controlos intuitivos e modos de visualização pensados para o ensino, investigação e comunicação científica. A integração direta com o PDB permite explorar estruturas reais com poucos cliques, enquanto as ferramentas de anotação e medição tornam o visualizador útil tanto para estudantes como para investigadores. Num momento em que a química estrutural e a biotecnologia reforçam a sua relevância no ensino superior, o



Densidade das orbitais alfa da atorvastatina: @ Mol*

Mol* afirma-se como um recurso exemplar: acessível, aberto e capaz de aproximar os utilizadores do mundo tridimensional das biomoléculas.

Veja mais em molstar.org

>

Vasco Bonifácio

vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt



Dados Químicos

A crescente digitalização da investigação científica tem tornado evidente a necessidade de dados que sejam verdadeiramente úteis à comunidade. É neste contexto que surge o *FAIR Chemistry Cookbook*, uma iniciativa da IUPAC desenvolvida no âmbito do projeto internacional *WorldFAIR Chemistry*, que procura traduzir os princípios FAIR – *Findable, Accessible, Interoperable, Reusable* – para a prática quotidiana dos químicos. Ao contrário de muitos repositórios técnicos dispersos, o *FAIR Chemistry Cookbook* funciona como um manual estruturado, onde se encontram exemplos concretos, formatos recomendados, guias de anotação, *workflows* digitais e boas práticas para tornar os dados químicos interoperáveis e reutilizáveis. A sua grande força reside numa abordagem pragmática: explica não apenas o que deve ser feito, mas também como o fazer, com instruções aplicáveis a áreas tão diversas como síntese orgânica, espectroscopia, modelação molecular ou química computacional. Numa altura em que a ciência aberta se consolida e a reprodutibilidade se assume como um valor central da investigação, o *FAIR Chemistry Cookbook* representa um recurso

OPSIN @ *WFChemCookbook*.

indispensável. Pela clareza, atualidade e visão global, merece destaque como ferramenta estratégica para a modernização da forma como produzimos, partilhamos e reutilizamos dados em química.

Veja mais em iupac.github.io/WFChemCookbook

>

Vasco Bonifácio

vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt

Os Sinos do Natal

Vivemos novamente a época festiva do Natal e do fim do ano. O ar enche-se de músicas, luzes, aromas e sons familiares – todos eles evocam tempos passados e avivam memórias. Entre os sons do Natal, talvez o mais icônico seja o tilintar dos sinos.

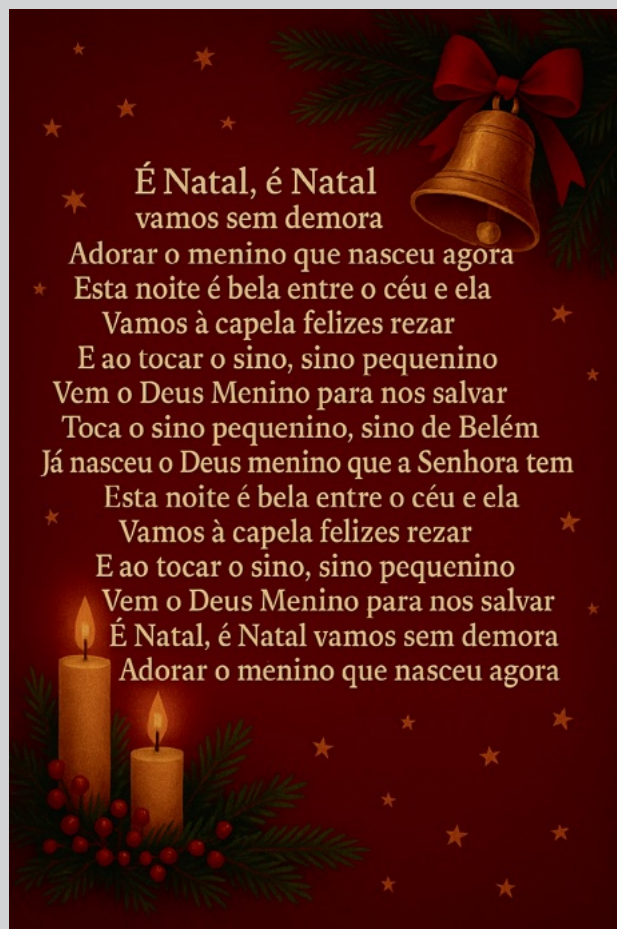
O sino de Natal simboliza o anúncio do nascimento de Jesus. Além de marcar as horas, o toque dos sinos avisava as comunidades de acontecimentos importantes, como funerais, casamentos ou nascimentos. Sempre que o sino da igreja tocava, as pessoas reuniam-se para participar no evento.

Associado à alegria da época festiva, o sino é também protagonista em muitas canções de Natal. Quem nunca trauteou o refrão de “Toca o sino pequenino”?

Mas por trás do som alegre e festivo dos sinos existe um fascinante mundo de física, acústica e, naturalmente, de química. Já se perguntou porque é que cada sino tem um som diferente? Ou porque alguns têm tons mais agudos e outros mais graves? A resposta está na forma, no tamanho e no material de que é feito o sino.

Quando o sino é sacudido, o badalo bate nas suas paredes internas, fazendo o metal vibrar – e é dessas vibrações que nasce o som característico do tilintar. O timbre e o tom, porém, não dependem apenas da batida. O tamanho do sino, a espessura do metal e a sua composição química influenciam diretamente a forma como o sino vibra e ressoa. Sinos maiores permitem que as ondas sonoras percorram um espaço mais amplo, produzindo sons graves e profundos; já os sinos menores vibram em frequências mais altas, gerando tons mais agudos e brilhantes. Paredes espessas vibram mais lentamente, criando sons graves; paredes finas vibram mais rapidamente, resultando em tons agudos. Até o formato das fendas e aberturas influencia a ressonância interna, modificando o som final.

Os sinos são geralmente fabricados em latão ou aço. O latão tende a produzir um som mais quente e suave, enquanto o aço gera tons mais brilhantes e cortantes. O latão é uma liga metálica composta principalmente por cobre (Cu) e zinco (Zn). A proporção entre estes elementos varia conforme a aplicação, situando-se normalmente entre 55–95% de cobre e 5–45% de zinco. De cor dourada e brilho metálico, o latão apresenta boa resistência à corrosão, excelente condutividade térmica e elétrica, alta maleabilidade e ductilidade, e resistência mecânica apreciável. A adição de outros elementos em pequenas quantidades modifica as suas propriedades: o chumbo (Pb) facilita o corte e moldagem; o estanho (Sn) aumenta a resistência à corrosão; o níquel (Ni) confere brilho e robustez; e metais como ferro (Fe), alumínio (Al) ou manganês (Mn) reforçam a dureza e resistência mecânica.



**É Natal, é Natal
vamos sem demora**
Adorar o menino que nasceu agora
Esta noite é bela entre o céu e ela
Vamos à capela felizes rezar
E ao tocar o sino, sino pequenino
Vem o Deus Menino para nos salvar
Toca o sino pequenino, sino de Belém
Já nasceu o Deus menino que a Senhora tem
Esta noite é bela entre o céu e ela
Vamos à capela felizes rezar
E ao tocar o sino, sino pequenino
Vem o Deus Menino para nos salvar
É Natal, é Natal vamos sem demora
Adorar o menino que nasceu agora

Da próxima vez que ouvir o tilintar dos sinos, lembre-se: por trás desse som encantador há toda uma sinfonia de física e química. Forma, composição e ressonância trabalham em harmonia para criar aquele toque mágico que anuncia a chegada da época mais festiva do ano.

Saiba mais em:

Resonik, resoniks.com/post/the-science-behind-jingle-bells-how-shape-influences-sound (acedido a 28/10/2025).

leadrp, leadrp.net/pt/blog/what-is-brass-typical-grade-and-applications/?utm_source=afimetalparts.com&hmsr=afimetalparts.com (acedido a 28/10/2025)

Chemical Analysis of Brass, documents.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Scientific-Resources/FL53098-chemical-analysis-brass-lesson-plan.pdf (acedido a 28/10/2025).

Britannica, britannica.com/science/copper (acedido a 28/10/2025).

>

Marta Pineiro

mpineiro@qui.uc.pt

Espumas que Respiram

>
Marta C. Corvo

Introdução

Já imaginaste um doce que encolhe e cresce como se estivesse vivo? Nesta atividade vamos observar o comportamento curioso dos *marshmallows* quando o ar no seu interior é comprimido e expandido. Ao explorar este fenómeno simples e divertido, vamos perceber melhor como os gases se comportam e descobrir uma das leis fundamentais que os descrevem.



Material

- Uma seringa transparente grande
- *Marshmallows* pequenos
- Marcador
- Balão para selar a ponta
- Tesoura

Procedimento:

1.

Desenhar uma cara numa das faces do *marshmallow*.



2.

Colocar o *marshmallow* dentro da seringa e empurrar o êmbolo, deixando apenas o espaço correspondente ao ar presente no interior do *marshmallow*.



3.

Cortar um pequeno pedaço de balão e prendê-lo firmemente na ponta da seringa, impedindo a entrada de ar.



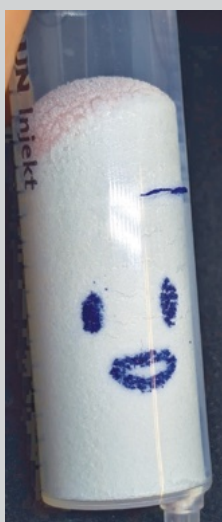
4.

Empurrar lentamente o êmbolo e observar o que acontece ao tamanho do *marshmallow* à medida que o ar no interior é comprimido.



5.

Puxar novamente o êmbolo e observar como o *marshmallow* recupera a sua forma inicial. Continuar a puxar o êmbolo até ao máximo, sem permitir a entrada de ar.



Explicação

Um *marshmallow* é uma espuma, um material em que uma fase sólida envolve muitas bolhas de ar. O ar no interior de cada bolha pode ser facilmente comprimido e expandido. Quando se empurra o êmbolo, a pressão dentro da seringa aumenta, o ar nas bolhas passa a ocupar um volume menor e o *marshmallow* parece encolher. Quando se puxa o êmbolo, a pressão diminui, o ar expande novamente e o *marshmallow* recupera a sua forma inicial. Este comportamento segue a chamada lei de Boyle, que estabelece que a pressão e o volume de um gás variam de forma inversa, quando a temperatura se mantém constante. Como a fase sólida do *marshmallow* é flexível, acompanha estas variações, permitindo observar o efeito de forma rápida e visual.

Bibliografia

- [1] Adaptado de Little Bins, Little Hands: “Boyle’s Law Experiment for Kids (With Marshmallows and Syringe)”. littlebinsforlittlehands.com/boyles-law-experiment-for-kids (consultado em 15/11/2025).

>

Marta C. Corvo

Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa.
i3N/CENIMAT.

Marta Corvo é investigadora no i3N-CENIMAT, Dep. Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa, dedicada à

ressonância magnética nuclear. Além da divulgação de ciência, interessa-se pelo desenvolvimento de novos materiais para captura de CO₂, armazenamento de energia e preservação de obras de arte.
marta.corvo@fct.unl.pt
ORCID.org/0000-0003-0890-6133

Global Women's Breakfast 2026 – Many Voices, One Science

O *Global Women's Breakfast* (GWB), promovido pela IUPAC em apoio ao Dia Internacional das Mulheres e Raparigas na Ciência, tem como objetivo fortalecer uma rede global dedicada a ultrapassar barreiras à igualdade de género na ciência. Ao longo dos últimos sete anos, quase 2500 eventos realizados em mais de 100 países reuniram investigadores, estudantes, profissionais e instituições de todos os setores, contribuindo para uma comunidade científica mais inclusiva e colaborativa. A edição de 2026 terá lugar no dia 10 de fevereiro, sob o tema “*Many Voices, One Science*”, sublinhando a importância de múltiplas perspetivas e experiências na construção de uma ciência mais diversa, responsável e socialmente relevante. Grupos e organizações científicas – desde escolas e universidades a sociedades científicas, empresas, organismos públicos e ONGs – são convidados a participar através da organização de eventos locais que promovam a reflexão, a partilha de experiências e o diálogo interdisciplinar. Este ano, o GWB destaca ainda os recém-divulgados Princípios Orientadores da Química Responsável da



Mais informações: iupac.org/gwb

IUPAC, incentivando a sua integração nas atividades e discussões promovidas durante o evento. A iniciativa inclui também recursos de apoio disponíveis para os organizadores, facilitando a preparação de eventos que contribuam para um impacto significativo nas respetivas comunidades científicas.

16th National Organic Chemistry Meeting (16ENQO) & 9th National Medicinal and Biological Chemistry Meeting (9ENQMB)



Mais informações: 16enqo-9enqmb.events.chemistry.pt

As Divisões de Química Orgânica e de Química Medicinal e Biológica da SPQ anunciam a realização do 16.º Encontro Nacional de Química Orgânica (16ENQO) e do 9.º Encontro Nacional de Química Medicinal e Biológica (9ENQMB), que terão lugar na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, de 11 a 13 de fevereiro de 2026. Sob o tema “Organic, Medicinal and Biological Chemistry: Advancing Sustainable Solutions for Global Challenges”, este Encontro destaca o papel central da Química Orgânica na síntese de moléculas cada vez mais complexas e na inovação química, e a sua integração com a Química Medicinal e Biológica no desenvolvimento de soluções que promovem a saúde

humana, a sustentabilidade e a proteção ambiental. Com um programa científico multidisciplinar e dinâmico, o 16ENQO & 9ENQMB reunirá investigadores nacionais e internacionais de referência, abrangendo temas como novas metodologias sintéticas, arquiteturas moleculares inovadoras, desenho racional de moléculas e materiais, aplicações biomédicas, modelação computacional e processos químicos sustentáveis. Junte-se a nós em Lisboa para partilhar conhecimento, participar em sessões orais, candidatar-se a prémios científicos e desfrutar de um ambiente académico vibrante no coração da cidade de Lisboa.

15th edition of the Inorganic & Bioinorganic Chemistry Conference (2026 IBiCC)

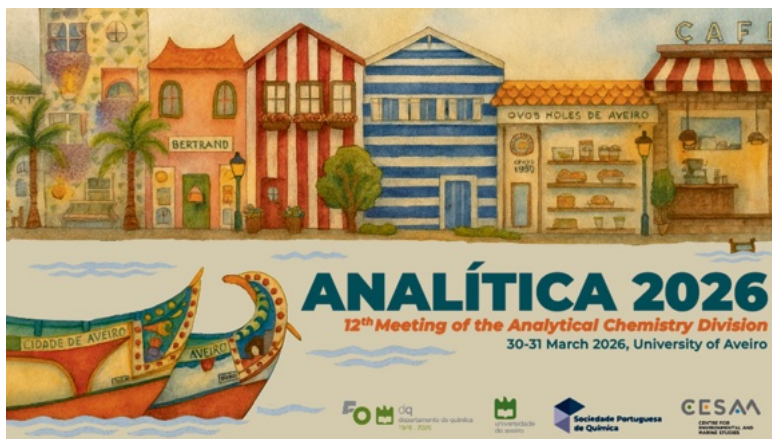


Mais informações: 2026ibicc.events.chemistry.pt

A Divisão de Química Inorgânica e Bioinorgânica da SPQ anuncia a realização da 15.^a Conferência de Química Inorgânica e Bioinorgânica (2026 IBiCC), que terá lugar de 8 a 10 de abril de 2026, na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Este Encontro científico reúne especialistas nacionais e internacionais para partilhar avanços recentes e promover o diálogo em áreas-chave da Química Inorgânica, incluindo Química de Coordenação e

Supramolecular, Catálise, Magnetoquímica, Energia e Fotoquímica, Química Bioinorgânica, Materiais Inorgânicos e Nanopartículas, Química Nuclear e Química Teórica. O IBiCC 2026 proporcionará um ambiente inspirador para discussão científica, estímulo à colaboração e construção de novas ligações académicas e profissionais. A SPQ e a Comissão Organizadora esperam por si em Lisboa para um evento memorável e cientificamente enriquecedor.

12.º Encontro da Divisão de Química Analítica (ANALÍTICA 2026)



Mais informações: analitica2026.events.chemistry.pt

O 12.º Encontro da Divisão de Química Analítica da SPQ, ANALÍTICA 2026, terá lugar de 30 a 31 de março de 2026 na Universidade de Aveiro. Este evento irá permitir a discussão dos resultados mais recentes e futuras prioridades de investigação numa ampla gama de tópicos da Química Analítica moderna, incluindo áreas como Ambiente, Alimentar, Farmacêutica, Saúde, Forense e Indústrias Químicas. O programa incluirá palestras plenárias e convidadas, comunicações orais

e apresentações em painel, incluindo apresentações *flash*. O ANALÍTICA 2026, proporcionará uma excelente oportunidade para partilhar ideias e estabelecer novas colaborações. Os investigadores são convidados a participar através da submissão de resumos, e os patrocinadores/empresas são convidados a reservar espaço para promover os seus produtos e serviços.

Juntem-se a nós! Teremos todo o gosto em receber-vos em Aveiro!

Agenda

(por razões alheias ao *Química*, alguns dos eventos poderão sofrer ajustes de calendarização)

> fevereiro de 2026

04 de fevereiro de 2026, Frankfurt am Main, Alemanha
10th ECP – The first Industry Speed Dating Event
european-chemistry-partnering.com

10 de fevereiro de 2026, vários locais
IUPAC Global Women's Breakfast (#GWB2026)
iupac.org/gwb

10 – 11 de fevereiro de 2026, Telavive, Israel
89th Annual Meeting of the Israel Chemical Society (ICS)
chemistry.org.il/conference

11 – 13 de fevereiro de 2026, Lisboa, Portugal
16th National Organic Chemistry Meeting (16ENQO)
e 9th National Medicinal and Biological Chemistry Meeting (9ENQMB)
16enqo-9enqt.events.chemistry.pt

25 – 27 de fevereiro de 2026, Kloster Irsee, Alemanha
38th Irsee Natural Product Symposium
dechema.de/Irsee2026.html

março de 2026

02 – 04 de março de 2026, Noordwijkerhout, Países Baixos
The Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference (NCCC)
n3c.nl

07 – 11 de março de 2026, Texas, EUA
Pittcon 2026
pittcon.org/pittcon-2026

08 – 10 de março de 2026, Dortmund, Alemanha
SupraChem 2026
sites.google.com/view/suprachem

17 – 20 de março de 2026, Funabashi, Japão
106th CSJ Annual Meeting 2026
pub.confit.atlas.jp/en/event/csj106th

18 – 20 de março de 2026, Weimar, Alemanha
Jahrestreffen Deutscher Katalytiker
dechema.de/katalytiker2026.html

22 – 26 de março de 2026, Atlanta, EUA
ACS Spring 2026 National Meeting & Exposition
acs.org/meetings/acs-meetings/future-meetings.html

25 – 27 de março de 2026, Munique, Alemanha
Analytica Conference 2026
analytica.de/en/munich

26 – 28 de março de 2026, Mosbach, Alemanha
77th Mosbacher Kolloquium: "More than lipidic barriers: New horizons in membrane biology"
mosbacher-kolloquium.org/77thMosbacherKolloquium.html

30 – 31 de março de 2026, Aveiro, Portugal
12th Meeting of the SPQ Analytical Chemistry Division, ANALÍTICA2026
analitica2026.events.chemistry.pt

abril de 2026

08 – 10 de abril de 2026, Lisboa, Portugal
15th Inorganic & Bioinorganic Chemistry Conference, IBICC
2026ibicc.events.chemistry.pt

08 – 10 de abril de 2026, Graz, Áustria
Austrian Food Chemistry Days 2026
chemistryviews.org/austrian-food-chemistry-days-2026

15 – 16 de abril de 2026, Helsínquia, Finlândia
Helsinki Chemicals Forum (HCF) 2026
helsinkichemicalsforum.messukeskus.com

28 – 29 de abril de 2026, Colónia, Alemanha
CO₂-Based Fuels and Chemicals Conference 2026
co2-chemistry.eu

maio de 2026

04 – 06 de maio de 2026, Bayreuth, Alemanha
10. Jahrestreffen der Seniorexperten Chemie
gdch.de/veranstaltungen/tagungen/gdch-tagungen-2026.html

11 – 12 de maio de 2026, Lisboa, Portugal
Eurachem/CITAC Workshop: Accreditation of Chemical Tests – Technical Challenges
eurachem2026.events.chemistry.pt

11 – 13 de maio de 2026, Kiel, Alemanha
Wasser 2026
gdch.de/veranstaltungen/tagungen/gdch-tagungen-2026.html

17 - 20 de maio de 2026, Lisboa, Portugal
XVII International Estuarine Biogeochemistry
Symposium (IEBS 2026)
iebs2026.events.chemistry.pt

25 - 29 de maio de 2026, Cartagena, Espanha
2nd International Conference on Green and
Sustainable Chemistry
isgreensc2026bncm.org

junho de 2026

07 - 11 de junho de 2026, Lisboa, Portugal
20th International Conference on Electroanalysis
(ESEAC 2026)
eseac2026.events.chemistry.pt

07 - 12 de junho de 2026, Smolenice, Eslováquia
XXX International Conference on Coordination and
Bioinorganic Chemistry (ICCBIC)
iccbic.sk

08 - 10 de junho de 2026, Amesterdão, Países Baixos
Rapid Methods Europe Conference (RME2026)
rapidmethods.eu

21 - 24 de junho de 2026, Milão, Itália
14th IUPAC International Conference on BioOrganic
Chemistry (ISBOC-14)
iupac-isboc14.org

22 - 25 de junho de 2026, Dublin, Irlanda
EFMC-ACSMEDI Medicinal Chemistry Frontiers 2026
medchemfrontiers.org

julho de 2026

05 - 10 de julho de 2026, Brisbane, Austrália
2026 RACI National Congress
members.asnevents.com.au/register/event/1983

10 - 19 de julho de 2026, Tashkent, Uzbequistão
International Chemistry Olympiad 2026 (IChO 2026)
chemistryviews.org/international-chemistry-olympiad-2026-icho-2026

12 - 16 de julho de 2026, Antuérpia, Bélgica
10th EuChemS Chemistry Congress (ECC10)
euchems2026.eu

13 - 17 de julho de 2026, Poznan, Polónia
9th International Symposium on Enhanced
Electrochemical Capacitors (ISEECap 2026)
chemistryviews.org/iseecap-2026

28 - 31 de julho de 2026, Sarawak, Malásia
51st IUPAC World Polymer Congress 2026 (MACRO 2026)
macro2026.org

agosto de 2026

18 - 23 de agosto de 2026, Tóquio, Japão
Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science
and Technology (TOCAT10)
tocat.catsj.jp/10

setembro de 2026

06 - 10 de setembro de 2026, Basileia, Suíça
EFMC International Symposium on Medicinal
Chemistry (EFMC-ISMC 2026)
efmc-ismc.org

06 - 11 de setembro de 2026, Sidney, Austrália
77th Annual Meeting of the International Society of
Electrochemistry
ise-online.org/meetings/annual77/#gsc.tab=0

07 - 09 de setembro de 2026, Friburgo, Alemanha
ORCHEM 2026
gdch.de/veranstaltungen/tagungen/gdch-tagungen-2026.html

07 - 09 de setembro de 2026, Jena, Alemanha
GDCh Conference on Inorganic Chemistry 2026
chemistryviews.org/gdch-conference-on-inorganic-chemistry-2026

08 - 12 de setembro de 2026, Lisboa, Portugal
11th IUPAC International Conference on Green
Chemistry
greeniupac2026.org

09 - 10 de setembro de 2026, Roma, Itália
14th International Conference on Sustainable
Development (ICSD 2026)
ecsdev.org/conference/14th-icsd-2026

09 - 14 de setembro de 2026, Erice, Itália
2026 International School on Mass Spectrometry
(intSMS)
spettrometriadi massa.it/intsms2026

14 - 16 de setembro de 2026, Braunschweig, Alemanha
30th Lecture Conference on Photochemistry (LCP 2026)
gdch.de/veranstaltungen/tagungen/gdch-tagungen-2026.html

14 - 17 de setembro de 2026, Mainz, Alemanha
47th FGMR Annual Discussion Meeting
gdch.de/veranstaltungen/tagungen/gdch-tagungen-2026.html

Boletim da Sociedade
Portuguesa de Química

outubro-dezembro
Vol. 49 | N.º 179 | 2025

Química

