

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 aceitadores 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/ Microfluídico	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-

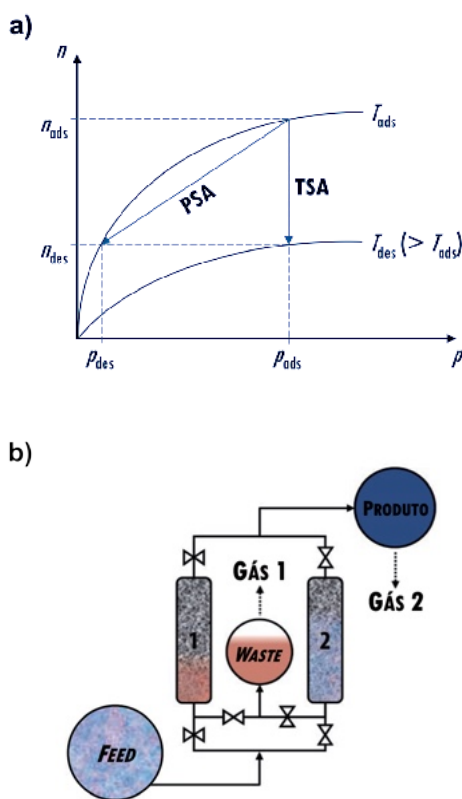
tidades substanciais de água [26]. Outro exemplo é a separação de hidrocarbonetos leves, como a separação de etano (C_2H_6) e etileno (C_2H_4), este último uma das matérias-primas base da indústria química [27]. A separação destes dois gases é feita, tipicamente, por destilação criogénica a altas pressões, 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 *Universitetet 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.

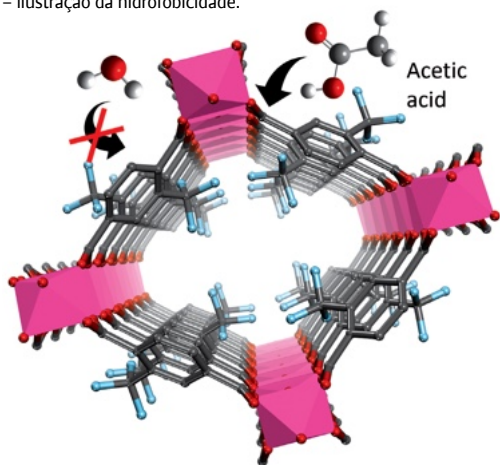
A presença de água representa um enorme desafio para a remoção eficaz de COVs altamente polares por adsorventes, uma vez que a água compete com as moléculas orgânicas pela ocupação dos poros do adsorvente. Além disso, a água está presente no ar em concentrações várias ordens de grandeza superiores às 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 $-CF_3$ 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 $-CF_3$ 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 μ_3-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.

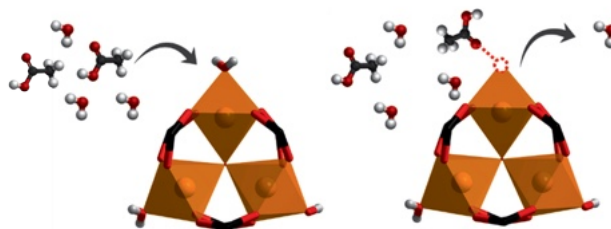


Figura 3 - Esquema onde se ilustra a interação preferencial de um centro ácido de Lewis com um vapor polar ácido em ambiente húmido, o que resulta numa competição favorável em relação à água.

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].

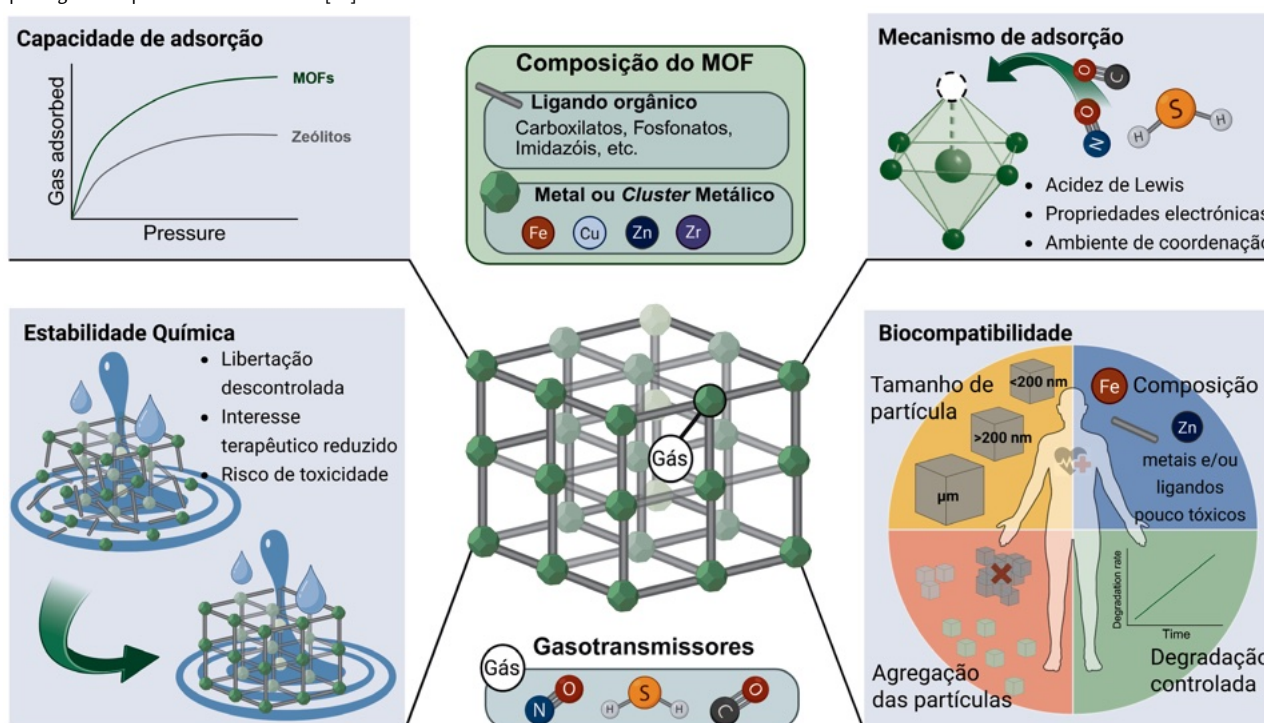
Estas características raramente são encontradas em materiais como as sílicas mesoporosas, polímeros funcionais ou nanopartículas inorgânicas, os quais inevitavelmente apresentam áreas superficiais inferiores, flexibilidade química reduzida, cinéticas de libertação difíceis de controlar e capacidade limitada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

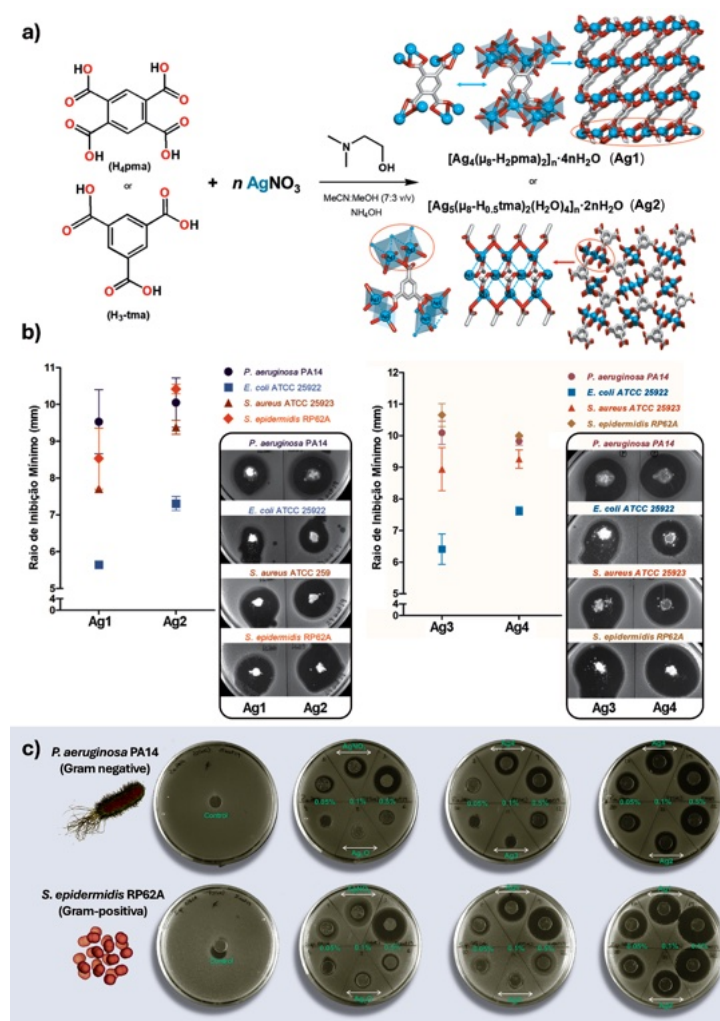


Figura 5 - a) Síntese por automontagem e estruturas cristalinas de polímeros de coordenação de prata bioativos (exemplos **Ag1** e **Ag2**) [56]. b) Atividade antibacteriana normalizada para BioPCs de prata (**Ag1-Ag4**) contra bactérias Gram-negativas (*P. aeruginosa* e *E. coli*) e Gram-positivas (*S. 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 iões 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. Goscianska, 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-Medrala, A. Magdziarz, N. Miskolczi, 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.ccs.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. L. 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/acsami.5b06793b.
- [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. Dedecker, 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. Dedecker, 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, F. 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.2023.11.013.
- [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. Jiráček, *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/smll.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. Makvandi (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