

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

>

Luís Cunha-Silva
Salete 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].

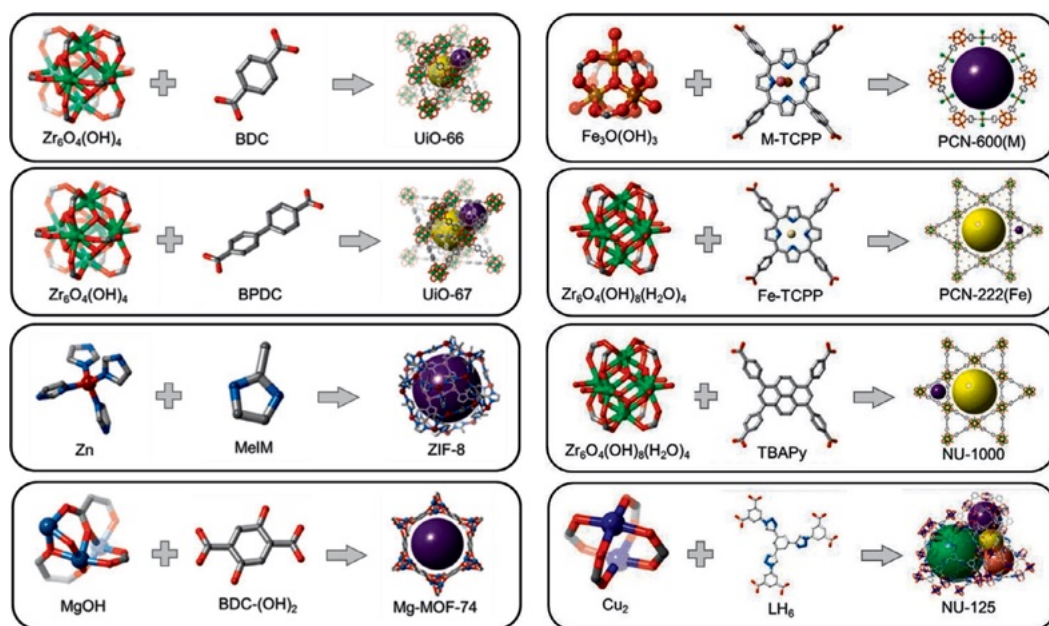


Figura 1 - Representação esquemática da preparação de MOFs distintos, representativos da diversidade estrutural deste tipo de materiais [11].

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.

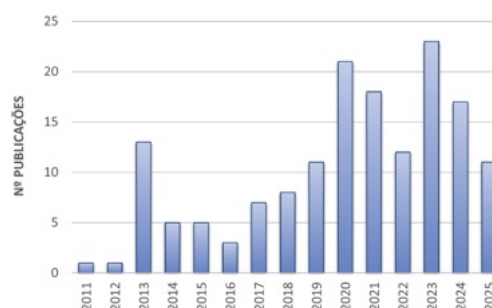


Figura 2 - Publicações do LAQV na área dos MOFs no período de 2011 a 2025, recolhida no *Web of Science Core Collection* (acedido a 8/12/2025).

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

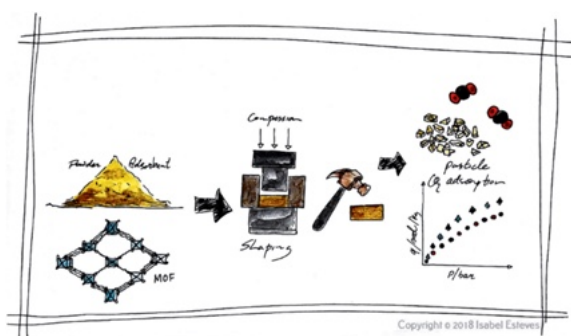


Figura 3 - Esquerda: representação esquemática do protocolo de moldagem sem aglutinantes de MOFs; Direita: partículas (1–2 mm) de ZIF-8 (esquerda) e MIL-53(Al) (direita) preparadas por compressão sem aglutinantes, trituração e peneiração [43].

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

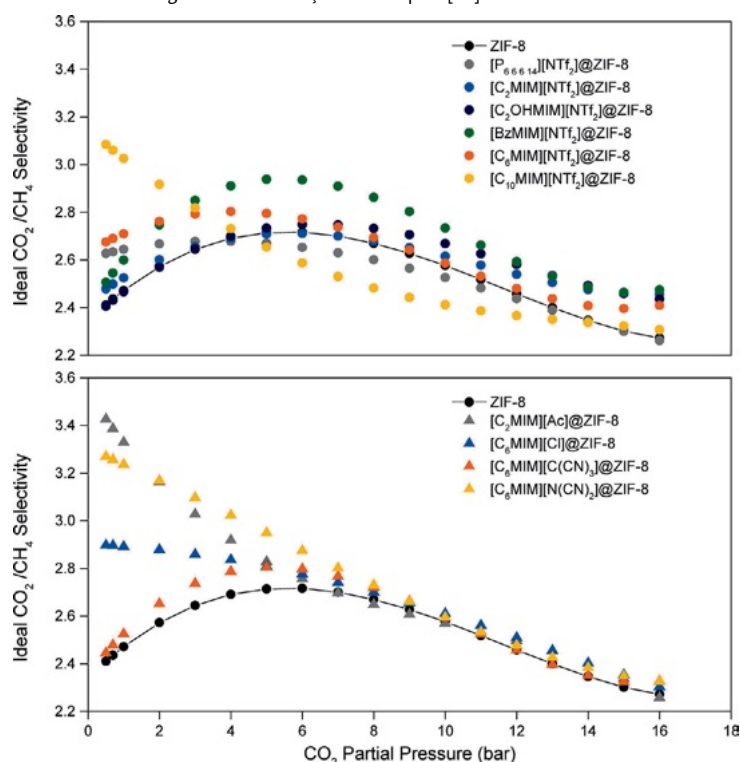
novas abordagens para a separação de gases fluorados em aplicações de refrigeração comercial.

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).

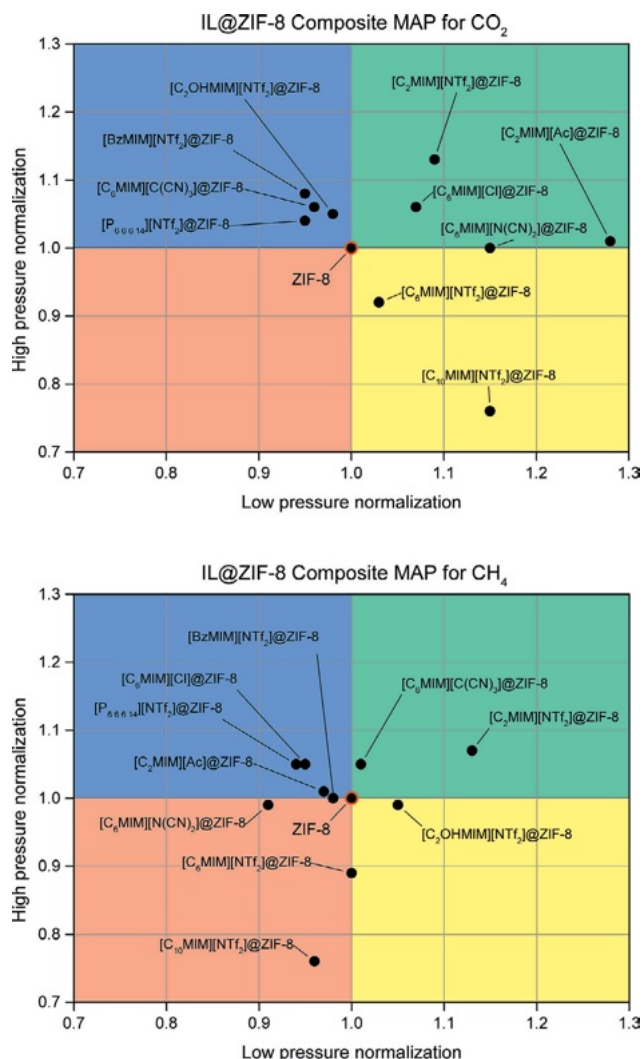


Figura 5 - MAP dos compósitos LI@ZIF-8 para a adsorção de CO₂ e CH₄ a 303 K. O ZIF-8 é a referência de normalização assumida no cálculo do MAP para a normalização a baixa e alta pressão (pressões de referência de 0,5 e 16 bar, respectivamente) [30].

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.

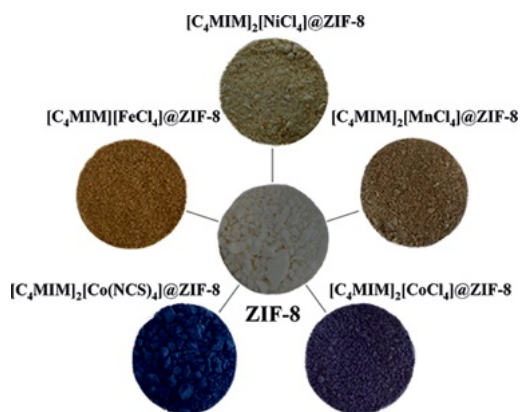


Figura 6 - Amostrinhas de ZIF-8 e materiais em pó magLI@ZIF-8 produzidos [55].

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

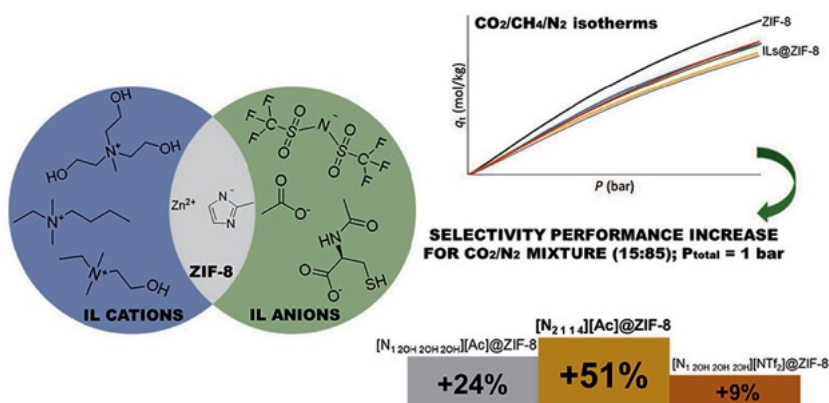
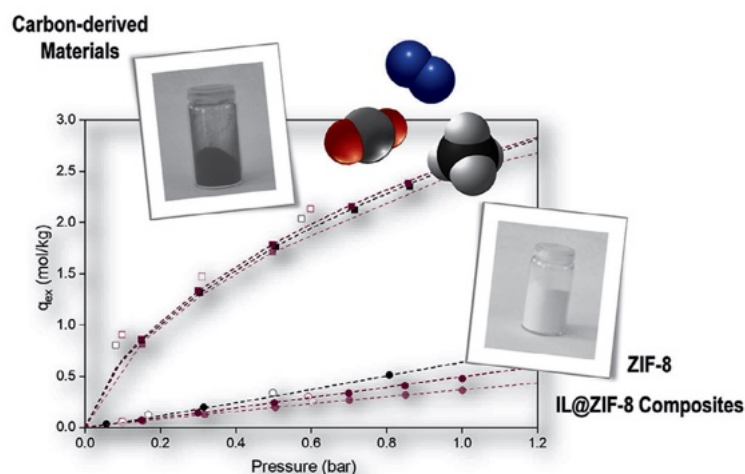


Figura 7 - Esquema de desenvolvimento de compostos biocompatíveis de líquidos iônicos à base de amônio/ZIF-8 para separação de CO₂/CH₄ e CO₂/N₂ [57].

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 [N_{2,11,4}][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].



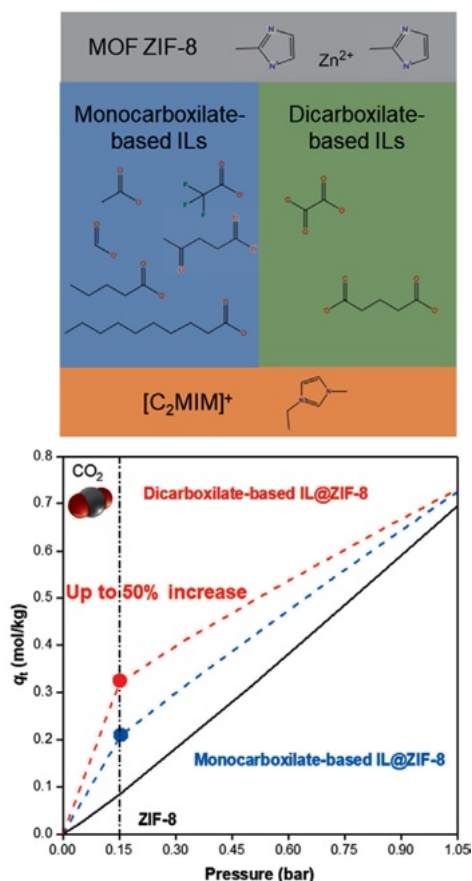
O mesmo grupo de investigação estudou pela primeira vez a capacidade de sorção e a seletividade de MOFs à base de grupos funcionais CN, pré- e pós-carbonizados (LI@ZIF-8 à base de CN) [58]. Estudou-se a viabilidade de produzir carvões a partir de MOFs e compostos LI@MOF para aplicações de separação de 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

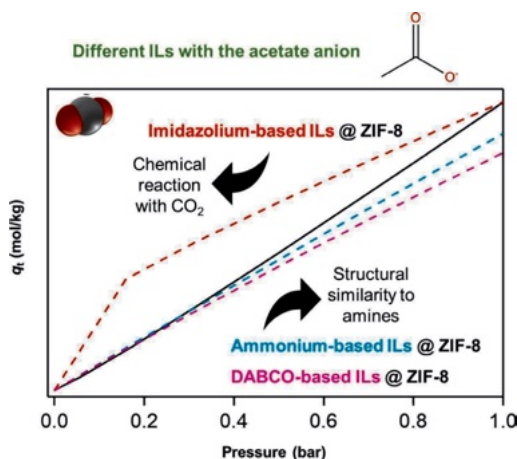
Figura 9 - Esquema ilustrativo do acréscimo de capacidade de sorção de CO₂ dos compósitos LI@ZIF-8 à base de LIs mono- e dicarboxilatos [59].



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].



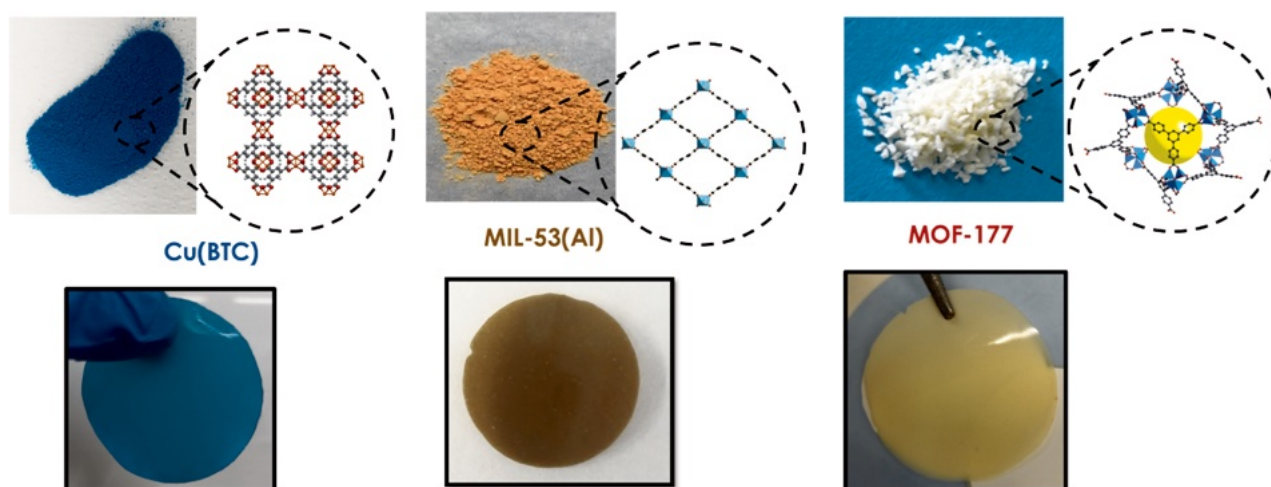


Figura 11 - Exemplos de MMMs.

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

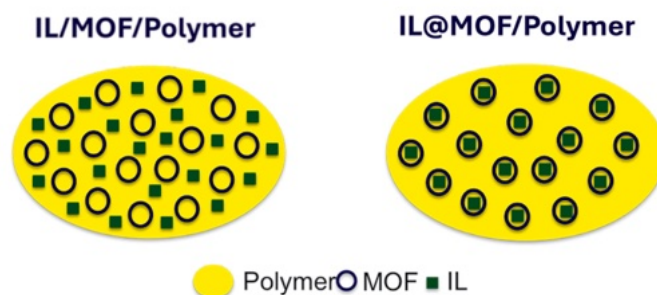


Figura 12 - Representação esquemática do conceito de MMM com o LI e MOF distribuídos de forma aleatória no polímero (esquerda) e MMM preparada com o composto $LI@MOF$.

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 CO_2 , 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 H_2 – 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].

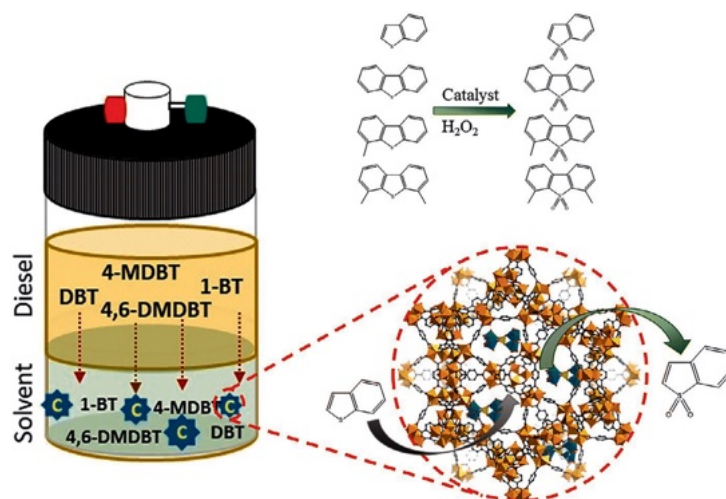
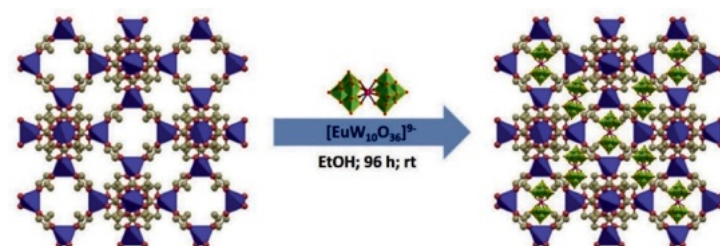


Figura 14 – Representação esquemática da preparação do composto POM@MOF por simples difusão do POM para as cavidades do MOF, sob condições sustentáveis [88].



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

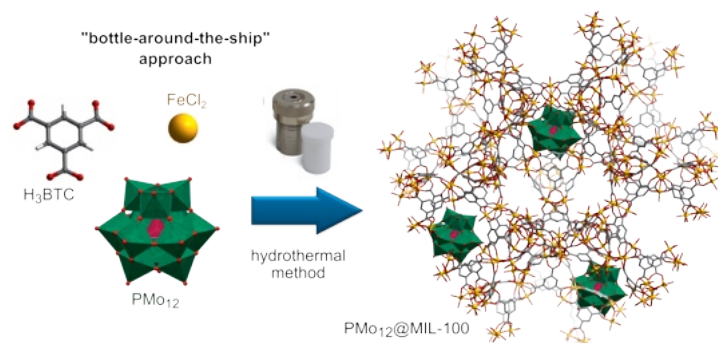
Os investigadores do LAQV têm também delineado várias alterações estruturais dos MOFs, bem como várias estratégias de ativação, que visam melhorar o seu desempenho catalítico oxidativo e adsorptivo [74]. O trabalho inicial consistiu na encapsulação de várias compostos de polioxometalato (POM), derivados 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 $M_4([X_{10}O_{34}]^{p-})$ [78] ou compostos em ponte com metais lantanídeo ($Ln[X_{11}O_{39}]^{q-}$) [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 $[X_{12}O_{40}]^{n-}$. 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 H₂O₂ [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

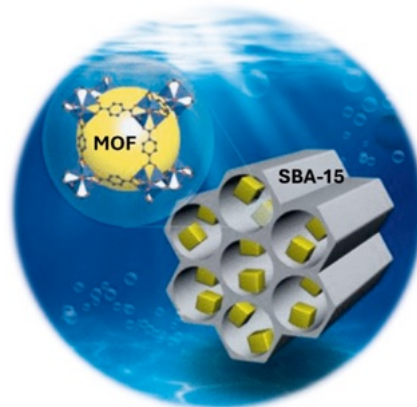
POM@MIL-100(Fe) [95]. Depois da “era” do MIL-101(Cr), os problemas de lixiviação nos compósitos POMs@MOFs têm mostrado ser muito residuais ou ausentes, tendo-se assim alcançado um melhoramento apreciável no desempenho catalítico, principalmente no que se refere à utilização destes catalisadores em vários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

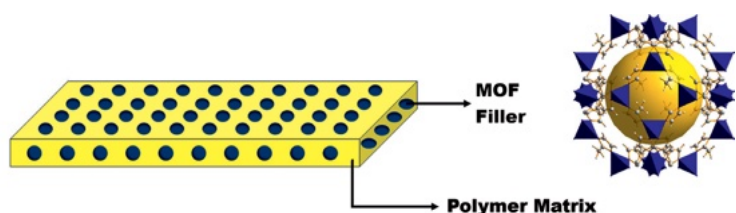


Figura 17 - Representação esquemática de uma membrana catalítica que incorpora MOFs cataliticamente ativos. Adaptado da referência [103].

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].

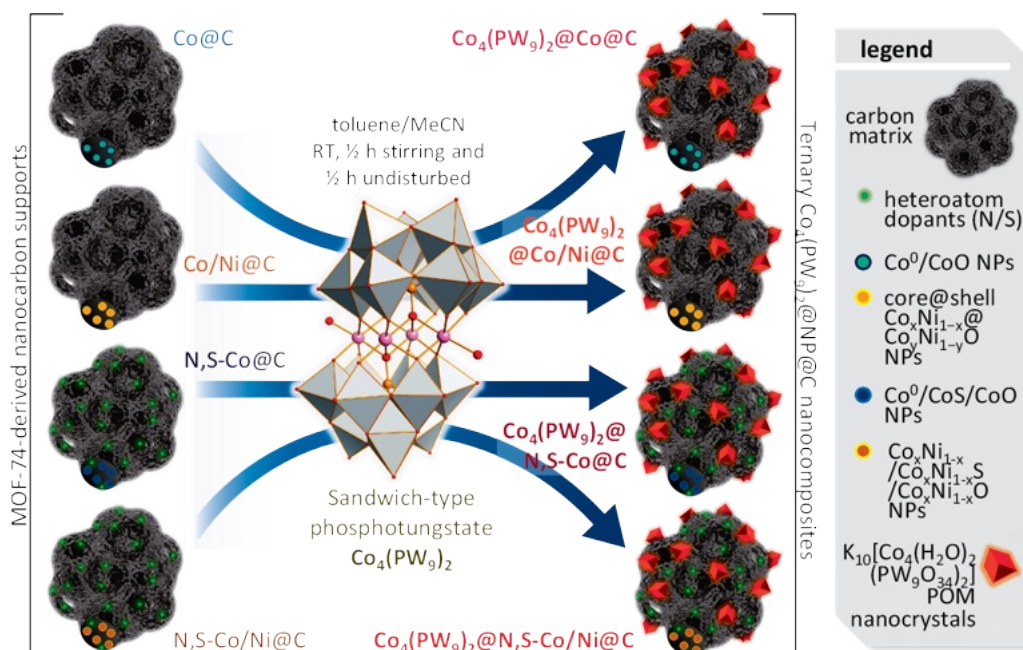
4. Eletrocatalisadores

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. Sreeush, 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