

Síntese de estruturas metalorgânicas e utilização como catalisadores na reação entre furfural e acetona

Gustavo F. Bitencourt^{1,2}, Sancler C. Vasconcelos³, Luana S. Andrade¹, Vinicius Rossa³, Daniel G. S. Quattrociochi³, Wagner A. Carvalho¹, Mohamad El Roz², Dalmo Mandelli¹, Thiago M. Lima^{3*}

¹Universidade Federal do ABC – UFABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas. ²University of Caen, UNICAEN, ENSICAEN, CNRS. ³Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química.

*tmlima@id.uff.br

Resumo/Abstract

RESUMO

O Furfural (FUR), uma molécula derivada da biomassa lignocelulósica, pode ser utilizada na produção de furfural acetona (FAC), um importante bloco construtor na indústria farmacêutica e precursor para bioquerosene de aviação, através de reações de condensação aldólica. Apesar disso, obter catalisadores eficientes e sustentáveis para a produção de FAC segue um desafio. Aqui, é introduzida uma nova estratégia utilizando estruturas metal-orgânicas (MOFs) Fe-MIL-88B e Fe-MIL-88B-NH₂ compostas por metais não-nobres, planejadas para aumentar a eficiência catalítica na conversão de FUR. Esta abordagem integra a agitação magnética à síntese solvotérmica, promovendo a formação de defeitos que aprimoram a atividade catalítica das MOFs. Testes catalíticos demonstraram que as MOFs sintetizadas com agitação apresentaram atividade catalítica significativamente maior comparadas à referência. O catalisador otimizado Fe-MIL-88B-s (material com agitação magnética) alcançou 99,4% de conversão de FUR e 99,9% de seletividade ao FAC, demonstrando estabilidade aos três ciclos.

Palavras-chave: MOF, condensação aldólica, defeitos estruturais, biomassa lignocelulósica.

ABSTRACT

Furfural (FUR), a molecule derived from lignocellulosic biomass, can be used in the production of furfural acetone (FAC), an essential building block in the pharmaceutical industry and a precursor for aviation bio-kerosene, through aldol condensation reactions. Despite its potential, obtaining efficient and sustainable catalysts for FAC production remains challenging. Here, a new strategy is introduced using metal-organic frameworks (MOFs) Fe-MIL-88B and Fe-MIL-88B-NH₂, composed of non-noble metals, designed to enhance catalytic efficiency in the conversion of FUR. This approach integrates magnetic stirring into the solvothermal synthesis, promoting the formation of defects that improve the catalytic activity of the MOFs. Catalytic tests showed that the MOFs synthesized with stirring exhibited significantly higher catalytic activity than the reference. The optimized catalyst Fe-MIL-88B-s (material synthesized under magnetic stirring) achieved 99.4% FUR conversion and 99.9% selectivity toward FAC, demonstrating stability over three cycles.

Keywords: MOF, aldol condensation, structural defects, lignocellulosic biomass

Introdução

Esforços significativos de descarbonização são essenciais para mitigar o aquecimento global, sendo os combustíveis, insumos e fontes de energia de baixo carbono fundamentais para alcançar emissões líquidas zero de gases de efeito estufa até 2050 (1). A biomassa lignocelulósica, proveniente de resíduos agrícolas e florestais, destaca-se como uma fonte renovável promissora para a produção de biocombustíveis avançados e produtos químicos de alto valor agregado. O furfural (FUR) é uma molécula estratégica na bioeconomia, atuando como precursor de diversas substâncias, como o álcool furfurílico, a furfural-acetona (FAC) e outros derivados de condensação, com aplicações em aditivos para combustíveis, plásticos e solventes orgânicos (2). A conversão de FUR por meio de reações de condensação aldólica representa uma rota

promissora para a produção de biocombustíveis sustentáveis para aviação (3).

Tradicionalmente, a condensação aldólica é catalisada por sistemas homogêneos, que apresentam limitações ambientais e operacionais, como dificuldade de separação e geração de resíduos (4). Como alternativa, estruturas metal-orgânicas (MOFs) têm se destacado como catalisadores heterogêneos promissores. A família MIL-88, composta por íons Fe(III) e ligantes dicarboxilatos, é particularmente versátil devido à sua estrutura flexível e à presença de sítios de acidez de Lewis (5,6). A acidez de Lewis associada a sítios coordenativamente insaturados (CUS) nos clusters metálicos é crucial para reações de valorização de biomassa, influenciando também a adsorção, o transporte e a reatividade molecular (7).

A funcionalização de MOFs por meio da criação de defeitos estruturais tem se mostrado uma estratégia eficaz

para aprimorar a atividade catalítica e as propriedades de adsorção de gases (8). Diversos métodos têm sido explorados para induzir esses defeitos, como o uso de moduladores ácidos ou básicos, sínteses pós-tratamento e técnicas de precipitação. No entanto, tais abordagens geralmente envolvem etapas adicionais e o uso de reagentes agressivos. Nesse contexto, métodos inspirados na mecanoquímica surgem como alternativas mais sustentáveis, alinhadas aos princípios da química verde (9).

Diante disso, este trabalho propõe a síntese das MOFs Fe-MIL-88B e Fe-MIL-88B-NH₂, compostas por metais não nobres, abundantes e de baixo custo, visando sua aplicação como catalisadores na condensação aldólica de FUR com acetona. A introdução de defeitos estruturais será promovida pela aplicação de agitação magnética durante a síntese solvotérmica, com a expectativa de alterar características como área superficial, tamanho de partícula e acessibilidade aos sítios ativos. A atividade catalítica dos materiais será avaliada sistematicamente, considerando parâmetros reacionais, tempo de ativação e estabilidade ao reuso. Como contribuição, espera-se demonstrar uma estratégia simples, eficiente e ambientalmente amigável para a engenharia de defeitos em MOFs aplicadas à valorização de biomassa.

Experimental

Síntese dos catalisadores Fe-MIL-88B e Fe-MIL-88B-NH₂

Os materiais foram preparados por meio de síntese solvotérmica convencional com adaptações (10). Para a obtenção do catalisador Fe-MIL-88B, foram utilizados 10,9 mmol de FeCl₃·6H₂O e 5,5 mmol de ácido tereftálico em 15 mL de DMF. As soluções foram homogeneizadas e misturadas sob agitação magnética por 15 minutos. A síntese foi conduzida em autoclave de aço inox com revestimento de Teflon, em banho de areia a 130 °C por 24 h, sem agitação adicional. Após resfriamento à temperatura ambiente por 2 h, o material foi recuperado por centrifugação (3000 rpm, 10 min), lavado sequencialmente com DMF e etanol anidro (3×100 mL), seco a 80 °C durante a noite e posteriormente mantido a 150 °C por 24 h.

Para a síntese do Fe-MIL-88B-NH₂, utilizou-se procedimento idêntico, substituindo o ácido tereftálico por ácido 2-aminotereftálico como ligante. Os materiais obtidos sem agitação foram denominados Fe-MIL-88B-ns e Fe-MIL-88B-NH₂-ns. Uma rota alternativa, utilizando agitação magnética contínua (500 rpm) durante todo o processo, foi empregada para induzir defeitos estruturais, mantendo-se inalteradas as demais condições sintéticas. Os produtos obtidos por esta rota foram denominados Fe-MIL-88B-s e Fe-MIL-88B-NH₂-s.

Caracterização dos catalisadores

As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas. A estrutura cristalina foi avaliada por difração de raios X (DRX), e a composição elementar foi determinada por

espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e análise elementar (CHN). As propriedades funcionais foram examinadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A área superficial específica dos materiais foi determinada por fisissorção de N₂ a 77 K, utilizando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET). A fração inorgânica foi avaliada por espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS), enquanto a composição superficial e os estados de oxidação foram determinados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Avaliação catalítica

Os testes catalíticos foram realizados em reatores de vidro do tipo tubo Ace® (15 mL), contendo 50 mg de catalisador, 750 µL de acetona e 83 µL de furfural (razão molar acetona:furfural = 10:1), sob agitação magnética (750 rpm) por 24 h, nas temperaturas de 130 °C e 150 °C. Os produtos e reagentes residuais foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

Foi conduzido um planejamento experimental fatorial 2³ (dois níveis, três fatores) para investigar a influência das variáveis independentes — temperatura, velocidade de agitação e razão molar acetona:furfural — sobre a conversão de furfural. As temperaturas avaliadas variaram entre 90 e 150 °C, as velocidades de agitação entre 250 e 1250 rpm e as razões molares A:F entre 5:1 e 15:1. Foram incluídos três pontos centrais, totalizando 11 experimentos. Os dados foram analisados utilizando o software Protimiza Experimental Design®.

O efeito do tempo de ativação térmica do catalisador foi investigado entre 20 e 36 h a 150 °C. As reações foram realizadas com 50 mg de catalisador, razão molar A:F de 15:1, a 150 °C por 24 h, sob agitação de 250 rpm. Para monitorar a evolução de grupos funcionais superficiais e espécies químicas durante o pré-tratamento, foi realizada análise in situ por FTIR a 150 °C, utilizando célula ATR acoplada ao espectrômetro Nicolet iS50 com controlador de aquecimento Golden Gate. Os espectros foram adquiridos a cada 15 minutos ao longo de 36 h, com 128 varreduras por espectro, resolução de 4 cm⁻¹ e faixa espectral de 4000–650 cm⁻¹. O software OMNIC foi utilizado para o processamento dos dados (11). Temperaturas superiores não foram consideradas, de acordo com protocolos-padrão e limitações de estabilidade térmica dos materiais, a fim de evitar colapso estrutural ou degradação (12). A conversão e a seletividade dos produtos foram avaliadas em função do tempo de reação (5 minutos a 24 h), utilizando o catalisador Fe-MIL-88B-s. Após otimização do tempo reacional, todas as MOFs sintetizadas foram testadas sob as mesmas condições.

A estabilidade foi avaliada por reusos consecutivos após ativação térmica prévia (36 h, 150 °C). Ao final de cada ciclo, o catalisador foi lavado com 2 mL de acetona, filtrado e seco a 80 °C antes de ser reutilizado. As reações foram conduzidas com 50 mg de catalisador, 750 µL de acetona e 83 µL de furfural (razão A:F = 15:1), a 150 °C por 24 h, sob agitação de 250 rpm.

Resultados e Discussão

Síntese e caracterização

A abordagem sintética proposta neste trabalho é apresentada na Figura 1. O uso de agitação mecânica durante a síntese da MOF é uma alternativa à utilização de tratamentos químicos para induzir a formação de defeitos no material (13).

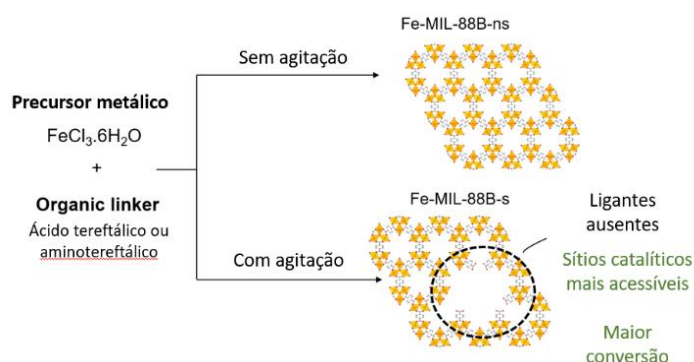


Figura 1. Rotas de síntese das MOFs produzidas.

O padrão de DRX (Figura 2a) dos materiais Fe-MIL-88B-ns e Fe-MIL-88B-NH₂-ns foi comparado à literatura, e os padrões cristalográficos obtidos foram semelhantes à referência, com presença dos principais picos, destacados por símbolos pretos (14). No caso do Fe-MIL-88B-ns, os picos principais aparecem na região de baixo ângulo (5–18°), com reflexões em $2\theta = 9,38^\circ, 9,54^\circ, 12,48^\circ, 13,71^\circ, 15,80^\circ, 16,13^\circ$ e $16,53^\circ$. Para o Fe-MIL-88B-NH₂-ns, os picos estão em $2\theta = 9,06^\circ, 10,10^\circ, 11,12^\circ, 13,63^\circ, 17,01^\circ, 17,71^\circ$ e $18,20^\circ$. A comparação entre os métodos de síntese indica que a agitação não altera significativamente o padrão cristalino do MIL-88B, nem provoca amorfização (15). No entanto, pequenas variações na posição e intensidade dos picos indicam a possível perda de ligantes orgânicos ou centros metálicos, afetando levemente as distâncias atômicas e a simetria da rede cristalina. Isso sugere que a agitação induz a formação de defeitos, resultando em distorções estruturais mais evidentes nas MOFs (16).

Por sua vez, os espectros referentes à análise de FTIR apresentadas na figura 2b não apresentaram diferenças significativas ao comparar os diferentes métodos de síntese, onde os catalisadores Fe-MIL-88B e Fe-MIL-88B-

NH₂ diferiram apenas nas bandas referentes ao N presente na estrutura.

A partir das imagens obtidas por MEV mostradas na Figura 2c, as MOFs Fe-MIL-88B-ns e Fe-MIL-88B-NH₂-ns apresentaram morfologias típicas do tipo fusiforme e bastonete, respectivamente, com cristais bem definidos, semelhantes aos descritos na literatura, confirmando a reprodutibilidade da síntese (17). Em contraste, os materiais obtidos com agitação (Fe-MIL-88B-s e Fe-MIL-88B-NH₂-s) mostraram estruturas com defeitos, como aglomerados e redes cristalinas irregulares, resultado de múltiplas nucleações ou interpenetração estrutural (18). A agitação durante a síntese promoveu um meio mais homogêneo, resultando em cristais de tamanho mais uniforme, menor aglomeração e maiores rendimentos (49,6% e 46,0%) em comparação às amostras sem agitação (41,9% e 39,5%).

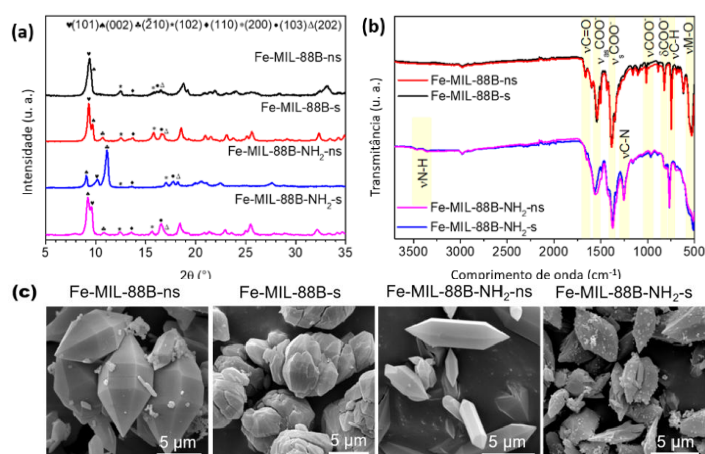


Figura 2. Análises de DRX (a), FTIR (b) e MEV (c).

A área específica dos materiais foi avaliada utilizando a adsorção-dessorção de N₂, os resultados estão apresentados na Tabela 1. Como resultado, verifica-se que os materiais sintetizados sob agitação apresentaram maior área específica quando comparados às MOFs sem agitação, sugerindo a formação de sítios defeituosos na estrutura. Em relação a distribuição de poros, os materiais Fe-MIL88B apresentaram perfil similar, consistindo predominantemente por poros menores que 3 nm. Por outro lado, uma distribuição mais diversa é verificada para as MOFs Fe-MIL-88B-NH₂, com poros que variam de 4 a 20 nm, além dos poros menores que 3 nm. Este resultado indica que, apesar da diferença no método de síntese, os catalisadores mantem a consistência em sua estrutura, sendo os ligantes orgânicos a maior causa das diferenças na distribuição de poros.

Tabela 1. Análise textural dos catalisadores sintetizados.

Parâmetro	Catalisador			
	Fe-MIL-88B-ns	Fe-MIL-88B-ns	Fe-MIL-88B-NH ₂ -ns	Fe-MIL-88B-NH ₂ -s
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	16,1	272,7	8,5	15,9
P _v (cm ³ g ⁻¹)	0,014	0,246	0,11	0,054

A composição dos catalisadores é apresentada na Tabela 2. As determinações foram realizadas a partir das técnicas de CHN, FAAS e XPS.

Tabela 2. Análise da composição dos materiais sintetizados.

Técnica	Elemento	Porcentagem (%)			
		Fe-MIL-88B-ns	Fe-MIL-88B-ns	Fe-MIL-88B-NH ₂ -ns	Fe-MIL-88B-NH ₂ -s
CHN	C	38,9	40,0	40,4	42,1
	H	3,5	3,7	3,5	3,7
	N	3,2	3,3	7,5	8,0
FAAS	Fe	19,0	14,7	14,5	13,2
XPS	Cl	4,8	5,2	4,9	4,1
	O	26,9	28,2	24,0	24,9

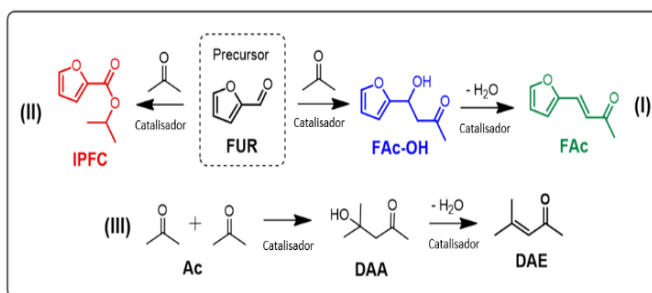
Ao comparar os métodos de síntese, pode-se verificar que a agitação levou a formação de materiais com menor quantidade de Fe, o que pode ser relacionado a nucleação irregular, levando a defeitos estruturais como menores aglomerados de Fe (19). A presença de Cl em 4-5% em todas as MOFs é consequência dos precursores de Fe utilizados e que não foram completamente removidos nas etapas de lavagem. Em relação à composição orgânica, as porcentagens de C, N e O foram ligeiramente mais altas nos catalisadores com agitação. O aumento na quantidade de O pode ser indicar a presença de mais grupos carboxilatos livres (20).

Avaliação catalítica

A rota reacional para a condensação aldólica entre furfural (FUR) e acetona é ilustrada no Esquema 1. Embora

o mecanismo dependa da natureza do catalisador (ácido, básico ou bifuncional), a reação geralmente ocorre em três etapas principais: (i) desprotonação da acetona na posição α , formando espécies enolato; (ii) adição nucleofílica do enolato ao carbono carbonílico do furfural, formando um aduto aldólico com nova ligação C–C; (iii) protonação e subsequente desidratação do intermediário hidratado (FAC-OH), gerando furfural acetona (FAC), como indicado na Rota I (21).

Reações concorrentes também podem ocorrer: na Rota II, o furfural pode sofrer reação de Cannizzaro, formando ácido furóico, que reage com isopropanol (proveniente da oxidação de acetona via reação de Oppenauer) para formar isopropil furano-2-carboxilato (IPFC) (22). Já na Rota III, a acetona pode sofrer auto condensação, originando DAA, que por desidratação forma DAE. A literatura aponta que catalisadores com sítios de Lewis (como os clusters metálicos em MOFs) favorecem a formação seletiva de FAC (22).



Esquema 1. Condensação aldólica entre FUR e acetona para a produção de precursores biocombustíveis. **(Rota I)** Reação para a formação de FAC. **(Rota II)** Reação competitiva pelo mecanismo de Cannizzaro. **(Rota 3)** Reação paralela de condensação da acetona.

Os resultados preliminares da reação de condensação com os catalisadores Fe-MIL-88B-s e Fe-MIL-88B-NH₂-s estão apresentados na Tabela 3. Para a reação realizada em 130 °C, baixos valores de conversão foram obtidos para ambos os catalisadores (~15%) além de baixa seletividade ao FAC (23-28%). O aumento da temperatura para 150 °C levou a um considerável aumento na conversão de FUR (até 55%) e na seletividade ao FAC (aumento de ~20%), sendo a MOF não funcionalizada a que apresentou melhores resultados. Em todos os casos, IPFC foi o produto majoritário, indicando a ocorrência de reações competitivas à formação do FAC.

Tabela 3. Avaliação da atividade catalítica das MOFs com diferentes temperaturas.

Catalisador	Temp (°C)	Conv. (%)	S _{FAC} (%)	S _{IPFC} (%)
Fe-MIL-88B-s	130	16,8	23,5	75,1
Fe-MIL-88B-NH ₂ -s	130	15,2	28,1	67,2
Fe-MIL-88B-s	150	70,6	43,5	56,5
Fe-MIL-88B-NH ₂ -s	150	70,4	34,8	56,3

Avaliação dos parâmetros reacionais

O planejamento estatístico foi realizado de forma a determinar influência das variáveis na conversão e seletividade da condensação aldólica entre FUR e acetona. O estudo fatorial (2^3) avaliou as variáveis temperatura (90 e 150 °C), agitação (250 e 1250 rpm) razão molar A:F (5:1 e 15:1). Assim, 11 experimentos foram realizados de maneira a esclarecer o efeito de cada uma das variáveis independentes e os resultados para os catalisadores Fe-MIL-88B-s e Fe-MIL-88B-NH₂-s. Os resultados descritos na Tabela 3 apontam que as condições ideais para ambos os catalisadores são 150 °C, 250 rpm e razão molar A:F de 15:1, levando a conversões de FUR a valores acima de 95%, demonstrando que os catalisadores sintetizados apresentam grande atividade catalítica na conversão de FUR.

Efeito do pré-tratamento no catalisador

Apesar da elevada conversão após a avaliação dos parâmetros reacionais, uma seletividade limitada ao FAC (44,6%) foi obtida. Desta forma, foi realizada a investigação do tempo de ativação do catalisador e sua influência na distribuição dos produtos. O aumento do tempo de 20 para 36 h na temperatura de 150 °C levou a um ligeiro aumento na conversão de FUR, porém, de maneira mais importante, levou a uma mudança significativa na seletividade, aumentando de 44,6% para acima de 99%. Kikhtyanin e colaboradores (2016) demonstraram que a competição entre a reação de Cannizzaro e a condensação aldólica é fortemente influenciada pela quantidade de água nas misturas, de forma que o excesso de água adsorvida ou coordenada nos sítios ativos do catalisador levam a formação de produtos indesejados (22).

Atividade em dependência do tempo, comparação dos métodos de síntese e reuso do catalisador

A análise do tempo de reação é um importante fator, que pode influenciar na utilização de energia, na conversão do substrato e reduzir a formação de subprodutos. A utilização de menores tempos de reação permite reduzir a formação de huminas e aumentar a durabilidade do catalisador (23).

Como apresentado na figura 4a, um aumento contínuo na conversão é verificado ao longo do tempo alcançando 99,0% após 8 h de reação e 99,4% após 24 h. A seletividade ao FAC aumenta gradativamente, alcançando 87,1% após 8 h e 99,9% após 24 h. Este platô sugere que não há benefício em estender o tempo de reação acima de 24 h.

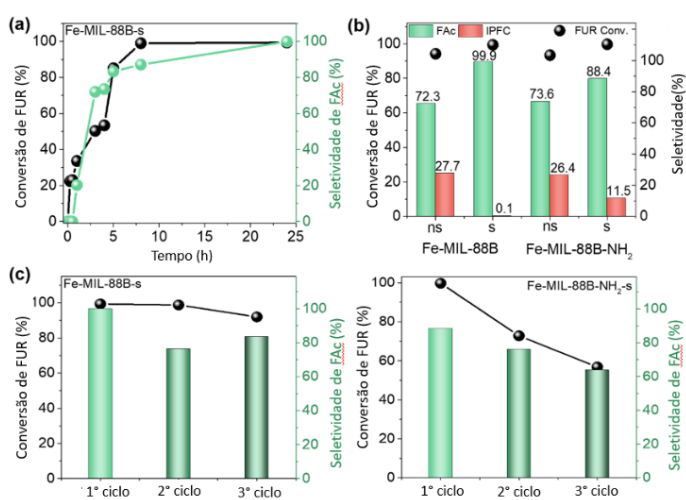


Figura 4. (a) Avaliação da conversão de FUR e seletividade ao FAC ao longo de diferentes tempos de reação. (b) comparação entre todos os materiais sintetizados neste trabalho (c) Estudos de reuso dos materiais Fe-MIL-88B-s e Fe-MIL-88B-NH₂-s.

A comparação entre os materiais com defeitos induzidos e os materiais convencionais (Figura 4b) demonstra uma ligeira diferença na conversão (~5%) para ambas as MOFs. Por outro lado, a seletividade é afetada consideravelmente, com um aumento entre 15 e 25% quando comparados aos catalisadores sem agitação. Este efeito pode estar associado ao aumento da densidade de defeitos nos materiais agitados, o que leva ao aumento na acessibilidade dos sítios ativos (24). Por fim, a redução na seletividade ao comparar as MOFs Fe-MIL-88B-s e Fe-MIL-88B-NH₂-s sugere que a funcionalização não apresenta efeito benéfico na conversão de FUR ou na seletividade ao FAC. Resultados do trabalho de Goculdas e colaboradores (2023) indicam que a funcionalização com grupamentos amino podem influenciar as propriedades difusionais do catalisador, impactando na conversão e seletividade devido a dificuldade de difusão dos reagentes nos poros (25).

O estudo da estabilidade do catalisador (Figura 4c) foi realizado com os catalisadores Fe-MIL-88B-s e Fe-MIL-

88B-NH₂-s, avaliando a conversão de FUR e a seletividade ao FAC após três ciclos reacionais. O catalisador Fe-MIL-88B-s manteve um valor estável para a conversão de FUR (~92%) ao longo dos ciclos, embora tenha apresentado leve queda na seletividade para o FAC (~16%). Por outro lado, a MOF Fe-MIL-88B-NH₂-s apresentou desativação mais acentuada, com perdas progressivas tanto na conversão quanto na seletividade, chegando a $X_{\text{FUR}} = 56,8\%$ e $S_{\text{FAC}} = 63,8\%$ ao final do terceiro ciclo. Esses resultados sugerem que a funcionalização amino pode favorecer a formação de huminas, dificultando a regeneração do material sob o protocolo de reciclo aplicado. Para restaurar completamente a atividade catalítica do Fe-MIL-88B-NH₂-s, pode-se realizar uma lavagem adicional com acetona e uma nova etapa de ativação.

Conclusões

O presente estudo propõe um método sustentável para a engenharia de defeitos em estruturas metal-orgânicas (MOFs) do tipo Fe-MIL-88B, incorporando agitação magnética durante a síntese solvotérmica. Essa abordagem inovadora promove melhorias significativas no desempenho catalítico da condensação aldólica entre furfural e acetona. Diferente de métodos convencionais que exigem moduladores ácido/base ou etapas pós-sintéticas complexas, a simples introdução de agitação controlada induz modificações estruturais — como aumento da área superficial, controle do tamanho das partículas e maior acessibilidade aos sítios ativos. Técnicas de caracterização, como XPS, confirmam essas alterações, revelando maior densidade de grupos carboxilato livres e variações na razão Fe(II)/Fe(III), indicativas da formação de defeitos.

Os testes catalíticos evidenciam as vantagens estruturais do Fe-MIL-88B-s, que apresentou conversão de 99,4% e seletividade de 99,9% para o produto FAC, superando os MOFs obtidos sem agitação. Além disso, o material demonstrou excelente estabilidade, mantendo mais de 92,6% da atividade inicial após três ciclos. Este é o primeiro relato da aplicação de MOFs do tipo MIL-88B na condensação aldólica de furfural e acetona, estabelecendo uma base sólida para futuras investigações com MOFs não nobres modificados por defeitos na produção de compostos renováveis. Os resultados reforçam o potencial dessa estratégia simples e eficiente na otimização de MOFs para transformações sustentáveis de compostos derivados da biomassa.

Agradecimentos

Universidade Federal do ABC (UFABC), Programa de Pós-Graduação em Química da UFF (PPGQ-UFF), École nationale supérieure d'ingénieurs de Caen (ENSICAEN), Centrais Experimentais Multiusuários (CEM-UFABC), LNNano/CNPq (Proposta 20242469), Laboratório de

Reatores, Cinética e Catálise da UFF (RECAT-UFF), FAPESP e FAPERJ.

Referências

- Deng, W. *et al. Green Energy & Environment* **2023**, 8 (1).
- Li, H.; Xu, Z.; Yan, P.; Zhang, Z. C. *Green Chemistry* **2017**, 19 (7), 1751–1756.
- Kong, Q.-S. *et al. Green Energy & Environment* **2022**, 7 (5), 957–964.
- He, Y. *et al. Chemical Engineering Journal* **2024**, 480, 148092.
- Rosen, A. S.; Notestein, J. M.; Snurr, R. Q. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2022**, 24 (14), 8129–8141.
- Joseph, J. *et al. Chemosphere* **2021**, 284, 131171.
- Ma, M.; Noei, H.; Mienert, B.; Niesel, J.; Bill, E.; Muhler, M. *et al. Chemistry – A European Journal* **2013**, 19 (21), 6785–6790.
- Ren, J. *et al. Coord Chem Rev* **2017**, 349, 169–197.
- Shan, Y.; Zhang, G.; Shi, Y.; Pang, H. *Cell Rep Phys Sci* **2023**, 4 (3), 101301.
- Sun, Y. *et al. Microchimica Acta* **2021**, 188 (5), 158.
- Issa Hamoud, H. *et al. Top Curr Chem* **2022**, 380 (5), 37.
- Manning, J. R. H.; Donval, G.; Tolladay, M.; Underwood, T. L.; Parker, S. C.; Düren, T. *J Mater Chem A Mater* **2023**, 11 (47), 25929–25937.
- Jiang, D. *et al. Coord Chem Rev* **2021**, 444, 214064.
- Liu, J.; Ran, Z.; Cao, Q.; Ji, S. *Chinese Journal of Catalysis* **2021**, 42 (12), 2254–2264.
- Sapnik, A. F.; Johnstone, D. N.; Collins, S. M.; Divitini, G.; Bumstead, A. M. *et al. Dalton Transactions* **2021**, 50 (14), 5011–5022.
- Fang, Z. *et al. J Am Chem Soc* **2014**, 136 (27), 9627–9636.
- Sun, Y. *et al. Microchimica Acta* **2021**, 188 (5), 158.
- Ferguson, A. *et al. Nat Chem* **2016**, 8 (3), 250–257.
- Liu, N. *et al. J Colloid Interface Sci* **2022**, 612, 1–12.
- Szilágyi, P. Á. *et al. Front Energy Res* **2016**, 4, 1–6.
- Zhang, X. *et al. RSC Adv* **2023**, 13 (14), 9466–9478.
- Morales, G. *et al. Fuel* **2023**, 339, 127465.
- Kikhtyanin, O.; Lesnik, E.; Kubička, D. *Appl Catal A Gen* **2016**, 525, 215–225.
- Shen, H.; Shan, H.; Liu, L. *ChemSusChem* **2020**, 13 (3), 513–519.
- Canivet, J.; Vandichel, M.; Farrusseng, D. *Dalton Transactions* **2016**, 45 (10), 4090–4099.
- Goculdas, T. *et al. ACS Appl Mater Interfaces* **2023**, 15, 49, 57070 – 57078.