MOFs bimetálicos baseados em Ni e Zn aplicados na oligomerização do eteno

Tatiana Zanette[1], Bruna Pes Nicola*[1], Silvia Gutierrez-Tarriño[2], Giovanni Agostini[3], Pascual Oña-Burgos[2], Christian Wittee Lopes[1], Katia Bernardo Gusmão[1]

[1]Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil.
[2]Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV), Av. de Los Naranjos, s/n, 46022, Valência, Espanha.
[3]ALBA Synchrotron Light Source, Carrer de La Llum, 2-26, 08290, Cerdanyola del Vallès, Espanha.
**bruna.pnicola@hotmail.com*

Resumo/Abstract

RESUMO - Ni-MOFs têm sido aplicados em reações de oligomerização de eteno em meio heterogêneo. A síntese de MOFs bimetálicos possibilita a melhoria das propriedades do material, o que pode contribuir para o aumento de sua atividade catalítica. Assim, no presente trabalho, foi realizada a síntese de MOFs monometálicos e bimetálicos do tipo $Ni_xZn_x(BDC)_2(DABCO)$ sob refluxo e em autoclave. De acordo com as análises de caracterização, os materiais sintetizados apresentaram estruturas microporosas. Os dados de DRX confirmaram a formação das estruturas desejadas. A estabilidade térmica mostrou ser influenciada pela adição de Zn aos MOFs. Os MOFs sintetizados foram aplicados em reações de oligomerização de eteno, resultando em atividades catalíticas variando de 4 x 10^3 e 135 x 10^3 h^{-1}, com valores de seletividade significativos para produtos ⟨-C_4, sendo que o MOF bimetálico Ni/Zn-MOF-R se mostrou mais ativo na reação comparado aos monometálicos. Além disso, a integridade estrutural dos MOFs mostrou influenciar seu desempenho catalítico.
Palavras-chave: redes metalorgânicas, MOFs bimetálicos, oligomerização do eteno, catálise.

ABSTRACT - Ni-MOFs have been applied in ethylene oligomerization reactions in heterogeneous media. The synthesis of bimetallic MOFs makes it possible to improve the properties of the material, which can contribute to increasing its catalytic activity. Thus, in the present work, the synthesis of monometallic and bimetallic MOFs of the type $Ni_xZn_x(BDC)_2(DABCO)$ was carried out under reflux and in autoclave. According to the characterization analyses, the synthesized materials presented microporous structures. XRD data confirm the formation of the desired structures. Thermal stability was shown to be influenced by the addition of Zn to the MOFs. The synthesized MOFs were applied in ethylene oligomerization reactions, resulting in catalytic activities ranging from 4 x 10^3 and 135 x 10^3 h^{-1}, with significant selectivities for α-C_4 products. The bimetallic material, Ni/Zn-MOF-R was more active in the reaction compared to the monometallic ones. Furthermore, the structural integrity of MOFs influenced their catalytic performance.
Keywords: metalorganic frameworks, bimetallic MOFs, ethylene oligomerization, catalysis.

Introdução

As redes metalorgânicas *(Metal-Organic Frameworks* - MOFs), são estruturas cristalinas 3D com altas porosidades e áreas específicas. Os MOFs são formados a partir de um mecanismo de automontagem, conectando íons ou *clusters* metálicos (SBUs - unidades secundárias de construção) com ligantes orgânicos multidentados, através de ligações coordenadas (1-3). Uma das principais vantagens da utilização de MOFs corresponde às suas estruturas ajustáveis, que possibilitam a variação dos ligantes orgânicos e metais que constituem seus blocos de construção. Assim, propriedades como tamanho e geometria de poros, área específica e a morfologia dos materiais podem ser alterados de acordo com a aplicação alvo (4,5).

A partir do processo de oligomerização do eteno é possível obter alfa-olefinas lineares (C_4-C_8), que são produtos de alto valor agregado, pois são importantes co-monômeros na indústria do polietileno (6,7). Tradicionalmente, os processos industriais de oligomerização ocorrem empregando catalisadores baseados em complexos de Ni, em meio homogêneo, dificultando a separação dos produtos e a reutilização do catalisador (3,8). Ni-MOFs têm se mostrado promissores em reações em meio heterogêneo, pois o seu *design* ajustável permite um controle do sítio catalítico e de seus arredores analogamente ao controle obtido pelos catalisadores homogêneos, possibilitando controlar a seletividade da reação.

De acordo com relatos da literatura, a acessibilidade dos sítios ativos dos Ni-MOFs sofre grande influência da natureza e das dimensões das SBUs que os constituem. Portanto, a presença de *clusters* diméricos, tais como os apresentados por unidades do tipo *paddle-wheel* (rodas de pás) representadas na **Figura 1a**, resultam em uma redução de efeitos estéricos, aprimorando a interação com as

moléculas hospedeiras e, portanto, otimizando as reações catalíticas (9).

Recentemente, nosso grupo de pesquisa investigou a aplicação de um Ni-MOF, $Ni_2(BDC)_2(DABCO)$ (**Figura 1b**), contendo unidades do tipo rodas de pás na reação de oligomerização do eteno. A partir dos resultados obtidos, constatou-se que o MOF apresentou alta atividade catalítica na presença de sesquicloreto de alquilalumínio (EASC) como co-catalisador e possibilidade de reutilização por no mínimo dois reciclos. Porém, sua estrutura foi danificada após a reação, o que se deve à quebra de ligações M-L para a formação da espécie ativa (metal-alquil) e coordenação do eteno (10). Este problema pode ser contornado a partir da síntese de um MOF bimetálico, no qual os centros de Ni estão diluídos ao longo da estrutura do MOF contendo um segundo metal tradicionalmente inativo na reação de oligomerização, tal como o Zn.

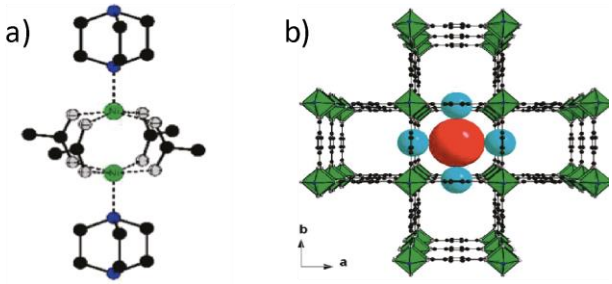

Figura 1. a) Representação da geometria do tipo roda de pás, e b) Estrutura 3D do $Ni_2(BDC)_2(DABCO)$, onde Ni é verde, O é cinza, C é preto e N é azul.

A síntese de MOFs bimetálicos, ou seja, constituídos por dois metais diferentes nas suas SBUs têm aprimorado as propriedades destes materiais para diferentes aplicações como armazenamento de energia, adsorção de gases e catálise. O surgimento de efeitos sinergéticos entre os dois metais pode aperfeiçoar as propriedades dos MOFs em relação aos seus análogos monometálicos. Além disso, é possível ajustar as proporções dos metais, modificando as propriedades físico-químicas dos MOFs bimetálicos (11).

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo, realizar a síntese e caracterização de MOFs monometálicos (Ni ou Zn) e bimetálicos (Ni/Zn) sob refluxo e em autoclave. Posteriormente, os materiais foram aplicados no processo de oligomerização do eteno para obtenção seletiva de 1-buteno (α-C_4), uma das alfa-olefinas de cadeia curta que podem ser obtidas a partir desta reação. Assim, avaliou-se as diferenças entre as propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados, relacionando-as com a performance catalítica observada.

Experimental

Síntese dos MOFs

A síntese dos MOFs foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Maniam e Stock (9). As fonte de Ni e Zn foram o $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ e o $Zn(NO_3)_2{\cdot}xH_2O$ respectivamente. Os ligantes orgânicos utilizados foram o ácido tereftálico (BDC) e o 1,4-diazabiciclo[2,2,2]octano (DABCO), e o solvente empregado foi a dimetilformamida (DMF).

Síntese dos MOFs sob refluxo

Ni-MOF-R: A síntese do Ni-MOF ocorreu a partir da dissolução de 5 mmol de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ em 5 mL de DMF, 5 mmol de BDC em 15,6 mL de DMF, e de 5 mmol de DABCO em 5 mL de DMF. As soluções foram transferidas para um balão, seguida da adição de 25 mL de DMF. A mistura ficou em refluxo sob agitação por 48 horas a 110 °C. Em seguida, o sólido foi separado através de filtração sob vácuo e lavado com cerca de 30 mL de DMF. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 60 °C *overnight*.

Ni/Zn-MOF-R: Dissolveu-se 2,5 mmol de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ em 5 mL de DMF, 2,5 mmol de $Zn(NO_3)_2.xH_2O$ em 5 mL de DMF, e 5 mmol de BDC em 15,6 mL de DMF, e por fim, 5 mmol de DABCO em 5 mL de DMF. As soluções foram transferidas para um balão, com adição de mais 25 mL de DMF. A mistura ficou em refluxo sob agitação por 48 horas a 110 °C, seguindo o mesmo processo de filtração e secagem descritos para o Ni-MOF-R.

Zn-MOF-R: Foram adicionados a um balão, soluções preparadas a partir de 5 mmol de $Zn(NO_3)_2{\cdot}xH_2O$ dissolvidos em 5 mL de DMF, juntamente com 5 mmol de BDC em 15,6 mL de DMF, e 5 mmol de DABCO em 5 mL de DMF, com adição de mais 25 mL de DMF. A mistura ficou em refluxo sob agitação por 48 horas a 110 °C, seguindo o mesmo processo de filtração e secagem descritos para o Ni-MOF-R.

Síntese dos MOFs em autoclave

Ni-MOF-A: Foram adicionados a uma autoclave de aço inoxidável, revestida internamente com teflon, 1,2 mmol de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, 1,2 mmol de BDC e 1,2 mmol de DABCO, juntamente com 12,5 mL de DMF. A solução obtida foi submetida a aquecimento em estufa em modo estático a 110 °C por 48 horas, seguindo o mesmo processo de filtração e secagem descritos para o material Ni-MOF-R.

Ni/Zn-MOF-A: Foram transferidos a uma autoclave 0,6 mmol de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, 0,6 mmol de $Zn(NO_3)_2{\cdot}xH_2O$, 1,2 mmol de BDC e 1,2 mmol de DABCO, além de 12,5 mL do solvente DMF. A mistura obtida foi aquecida em estufa a 110 °C por 48 horas (em modo estático). Em seguida, foram conduzidos os mesmos processos de filtração e secagem descritos para o Ni-MOF-R.

Técnicas de caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de raios X (DRX), Adsorção/Dessorção de N_2, Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de

Varredura (MEV), Micro Fluorescência de Raios X (µ-XRF) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).

Reações de oligomerização

Os testes catalíticos foram realizados em um reator Parr de aço inoxidável com capacidade para 450 mL, equipado com agitação mecânica, e monitoramento de temperatura e pressão (termopar e manômetro). Inicialmente, foi adicionado o precursor catalítico (20 µmol de Ni) em suspensão, em 10 mL de tolueno seco, seguido da adição de 50 mL do mesmo solvente, sob atmosfera de argônio. Em seguida foi adicionado o co-catalisador, sesquicloreto de etil alumínio (EASC) na razão Al/Ni igual a 50 (1,25 mL). O reator foi submetido a agitação mecânica e assim que a temperatura dentro do reator alcançou 10 °C, a pressão de eteno foi ajustada para 15 bar, dando início à reação catalítica. Após 30 min de reação, o reator foi resfriado até aproximadamente -10 °C. Os produtos foram coletados e posteriormente analisados por cromatografia gasosa (CG). Também foi realizado um teste em branco, utilizando o material Ni-MOF-R sem adição de co-catalisador.

Resultados e Discussão

Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X obtidos para os materiais sintetizados em refluxo e em autoclave foram comparados aos seus respectivos padrões de referência, indicando o sucesso na obtenção das estruturas desejadas (9) (**Figura 2**).

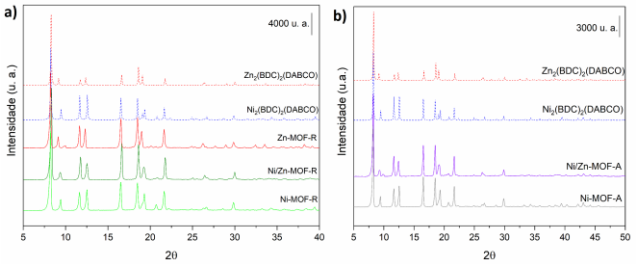

Figura 2. Padrões de difração de raios X dos MOFs sintetizados a) sob refluxo b) em autoclave.

Adsorção/Dessorção de N_2

A partir dos resultados obtidos pela técnica de Adsorção/Dessorção de N_2 foi possível representar as isotermas dos MOFs. Foram obtidas isotermas do Tipo Ib, que indicaram a presença de microporos, com mesoporos interpartículas (12). A partir destes dados, foram obtidas as propriedades texturais, que estão apresentadas na **Tabela 1**.

Os valores de volume de poros confirmam o perfil observado nas isotermas, pois observa-se a predominância de microporos em todos os MOFs. Porém, o Ni/Zn-MOF-A apresentou baixo volume de microporos 0,18 cm^3/g comparado ao monometálico Ni-MOF-A, com 0,60 cm^3/g, sugerindo amorfização da estrutura.

Tabela 1. Propriedades texturais dos MOFs.

Amostra	V_T (cm^3/g)[a]	V_m (cm^3/g)[b]
Ni-MOF-R	0,78	0,74
Ni/Zn-MOF-R	0,85	0,84
Zn-MOF-R	1,04	1,01
Ni-MOF-A	0,64	0,60
Ni-Zn-MOF-A	0,27	0,18

[a]V_T = Volume total de poros; [b]V_m = Volume de microporos.

Análise termogravimétrica (TGA)

A partir da análise termogravimétrica, foi possível determinar a estabilidade térmica dos materiais sintetizados. De acordo com as curvas termogravimétricas exibidas na **Figura 3**, os materiais apresentam dois eventos majoritários de perda de massa que são associados inicialmente à liberação das moléculas de solvente dos poros e, em seguida, à decomposição dos ligantes orgânicos. O Ni-MOF-R se manteve estável até ~360 °C, enquanto o Ni/Zn-MOF-R e o Zn-MOF-R se mantiveram estáveis até ~400 e ~410 °C, respectivamente. Portanto, é possível sugerir que a presença de Zn contribui para o aumento da estabilidade térmica dos MOFs. A estabilidade térmica é um parâmetro relevante para aplicação de materiais em reações de oligomerização, pois complexos de metais de transição, geralmente aplicados em tal reação, sofrem degradação térmica durante a reação catalítica (13).

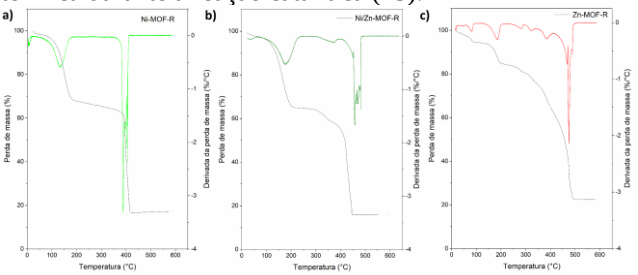

Figura 3. Curvas termogravimétricas do a) Ni-MOF-R b) Ni/Zn-MOF-R e c) Zn-MOF-R.

De acordo com as curvas termogravimétricas do Ni-MOF-A e do Ni/Zn-MOF-A (**Figura 4**), os MOFs sintetizados em autoclave também apresentam duas etapas majoritárias de perda de massa. A estabilidade térmica dos materiais foi observada até ~370 °C para o Ni-MOF-A e até ~385 °C para o Ni/Zn-MOF-A, sugerindo novamente a influência do Zn no aprimoramento da estabilidade térmica desses materiais.

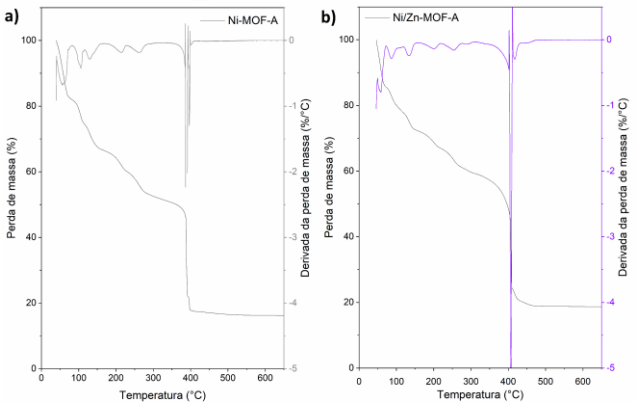

Figura 4. Curvas termogravimétricas do a) Ni-MOF-A b) Ni/Zn-MOF-A.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As propriedades morfológicas dos MOFs foram analisadas por MEV. De acordo com as imagens obtidas para os MOFs sintetizados sob refluxo representadas na **Figura 5**, os materiais Ni-MOF-R e Ni/Zn-MOF-R apresentam partículas de morfologia retangular, tal qual observado na literatura (9). Enquanto isso, o Zn-MOF-R possui partículas majoritariamente irregulares, além de algumas partículas retangulares.

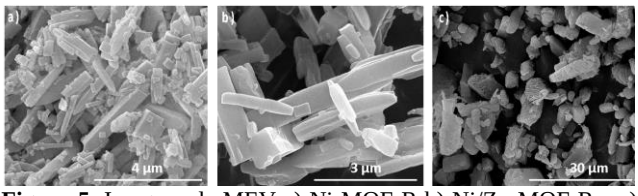

Figura 5. Imagens de MEV a) Ni-MOF-R b) Ni/Zn-MOF-R e c) Zn-MOF-R.

A **Figura 6** representa as imagens de MEV obtidas para os materiais sintetizados em autoclave, que também possuem partículas de formato retangular, tal qual os MOFs sintetizados sob refluxo, indicando que o método de síntese não influencia na morfologia dos materiais.

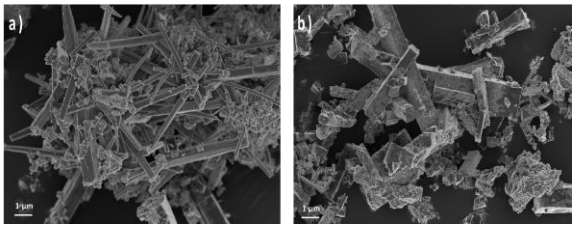

Figura 6. Imagens de MEV do a) Ni-MOF-A e b) Ni/Zn-MOF-A.

Micro Fluorescência de Raios X (µ-XRF)

A distribuição dos metais dos materiais bimetálicos foi determinada a partir da técnica de Micro Fluorescência de raios X (µ-XRF). A partir da **Figura 7**, é possível observar a distribuição homogênea do Ni e do Zn no material Ni/Zn-MOF-R, confirmando o caráter bimetálico do referido MOF.

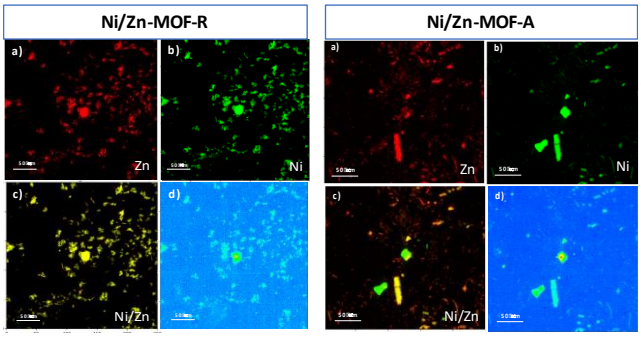

Figura 7. Imagens de µ-XRF do Ni/Zn-MOF-R e Ni/Zn-MOF-A a) Zn b) Ni c) Ni + Zn e d) Microscopia de raios X de transmissão de varredura (STXM).

No entanto, a partir das imagens obtidas para o Ni/Zn-MOF-A (**Figura 7**), observa-se a distribuição heterogênea dos metais pelo *bulk* do material, sugerindo a formação de agregados metálicos (*clusters*), em oposição à formação de um material de fato bimetálico.

Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS)

Os materiais sintetizados foram analisados pela técnica de XAS (**Figura 8**). O perfil dos espectros XANES dos MOFs sintetizados sob refluxo foi comparado à padrões de referência com número de oxidação conhecidos (NiO, Ni^0, ZnO e Zn^0). De acordo com os resultados, é possível afirmar que o estado de oxidação do Ni e do Zn nos MOFs corresponde à 2+, pois a posição da borda de absorção observada no espectro dos MOFs possui energias semelhantes às dos padrões NiO e ZnO. Espécies Ni^{2+} são comumente relatadas como um dos principais precursores catalíticamente ativos na reação de oligomerização (2).

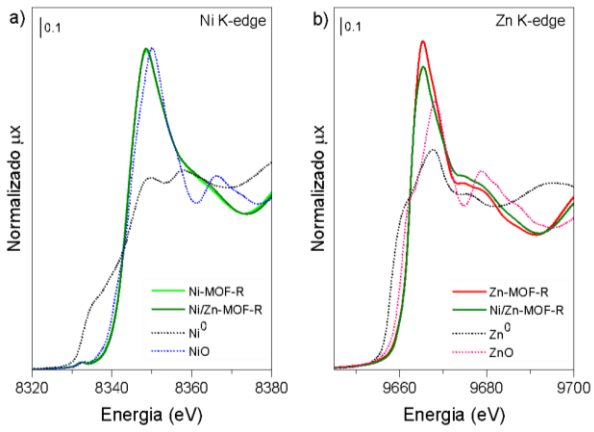

Figura 8. Espectros XANES do Ni-MOF-R, Ni/Zn-MOF-R e Zn-MOF-R na a) Borda K do Ni e b) Borda K do Zn.

Além disso, o perfil dos espectros XANES dos MOFs é diferente dos padrões, indicando a ausência (dentro dos

limites da técnica) de espécies oxídicas e metálicas nos materiais.

Da mesma forma, os espectros XANES obtidos para o Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A (**Figura 8**), indicam a presença de espécies de Ni^{2+} que, como já comentado, podem atuar como precursores catalíticos na reação catalítica proposta no trabalho. Além disso, é possível observar a semelhança entre os espectros de XANES obtidos para os MOFs sintetizados em autoclave (**Figura 9a**) e refluxo (**Figura 8a**) na borda K do Ni, confirmando a similaridade do entorno local do átomo absorvedor para ambos os métodos de síntese.

No entanto, foram observadas algumas diferenças no perfil do espectro na borda K do Zn para o Ni/Zn-MOF-A (**Figura 9b**), quando comparado ao Zn-MOF-R e Ni/Zn-MOF-R (**Figura 8b**). Tais divergências podem ser associadas ao início da decomposição da estrutura 3D do material. De acordo com a literatura, M-DMOFs (Metal-DABCO MOFs) sofrem decomposição da estrutura 3D quando expostos a condições de umidade, devido à ocorrência de reações de hidrólise durante o tempo de armazenamento (14).

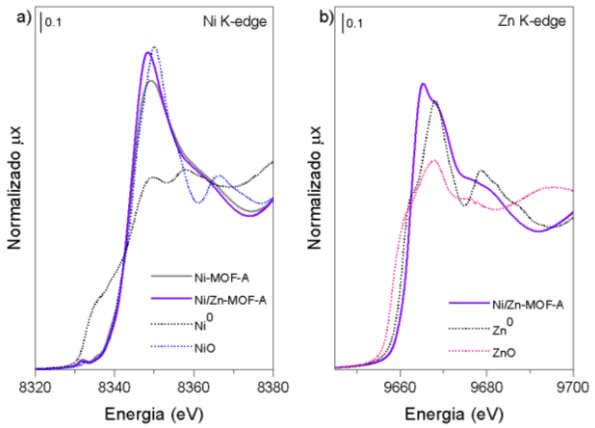

Figura 9. Espectros XANES do Ni-MOF-A e Ni/Zn-MOF-A a) Borda K do Ni e b) Borda K do Zn.

Reações de oligomerização do eteno

Os materiais sintetizados foram aplicados como precursores catalíticos na reação de oligomerização do eteno para avaliar seus desempenhos catalíticos. Condições de reação idênticas foram empregadas para todos os MOFs, e essas condições foram previamente estudadas para o material monometálico $Ni_2(BDC)_2DABCO$ (10).

Os resultados catalíticos são apresentados na **Tabela 2**, em relação à frequência de rotação (F.R. (h^{-1})) e a seletividade para olefinas C_4, α-C_4 e C_6 obtidas para os precursores catalíticos empregados. As reações foram realizadas em duplicata, com erro de aproximadamente 10%.

Tabela 2. Resultados catalíticos.

Entrada	MOF	F.R. (h^{-1})	S-C_4 (%)	Sα-C_4 (%)	S-C_6 (%)
1	**Ni-MOF-R**	85 x 10^3	97	58	3
2	**Ni/Zn-MOF-R**	135 x 10^3	92	36	8
3	**Zn-MOF-R**	-	-	-	-
4	**Ni-MOF-A**	97 x 10^3	27	40	9
5	**Ni/Zn-MOF-A**	4 x 10^3	100	98	0
Branco	**Sem EASC**	-	-	-	-

Condições reacionais: Precursor catalítico = 20 μmol de Ni; Co-catalisador = EASC; Razão Al/Ni = 50; Temperatura = 10 °C; Tempo = 30 min; Pressão de eteno = 15 bar.

O teste controle (branco), realizado com o material Ni-MOF-R, sem adição de EASC mostrou atividade catalítica nula, indicando que o mecanismo da reação envolve a geração das espécies ativas pela ação do alquilalumínio (EASC).

Como esperado, o Zn-MOF-R (entrada 3) não foi ativo na reação de oligomerização do eteno, confirmando que as espécies ativas são, de fato, os centros metálicos de Ni. O mesmo resultado foi encontrado por Metzger et al. (15) para o MOF Ni-MFU-4*l*, cujo análogo contendo SBUs de Zn foi inativo na reação de dimerização do eteno.

Os demais MOFs se mostraram ativos na reação, com valores de F.R. significativos. O Ni/Zn-MOF-R (entrada 2) mostrou maior atividade catalítica (135 x 10^3 h^{-1}) comparado ao monometálico Ni-MOF-R (entrada 1) cuja F.R. corresponde à 85 x 10^3 h^{-1}. Contudo, o acréscimo na atividade catalítica foi acompanhado pela redução da seletividade para α-C_4, de 50 para 36%. A baixa disponibilidade de eteno dissolvido no meio reacional, devido seu rápido consumo pelo catalisador, levou a um aumento na taxa de isomerização dos produtos já formados, diminuindo a seletividade para 1-buteno.

Já o Ni/Zn-MOF-A (entrada 5) apresentou baixa atividade comparado aos demais MOFs. Este resultado pode estar ligado à dispersão heterogênea dos metais constituintes das SBUs, que pôde ser observada pela técnica de μ-XRF. Além disso, a técnica de XAS indicou a ocorrência de decomposição da estrutura 3D deste material, que pode ter influenciado na redução da sua atividade catalítica, sugerindo a importância da integridade do MOF para tal aplicação.

O MOF monometálico sintetizado em autoclave Ni-MOF-A (entrada 4) apresentou maior atividade catalítica comparado ao Ni-MOF-R (entrada 1), sugerindo a influência do método de síntese nas propriedades físico-químicas dos MOFs, e consequentemente na sua atividade na reação de oligomerização.

Conclusões

O presente estudo envolveu a síntese das redes metalorgânicas bimetálicas: Ni/Zn-MOF-R e Ni/Zn-MOF-A, além de seus análogos monometálicos: Ni-MOF-R, Ni-MOF-A e Zn-MOF-R, contendo SBUs com geometrias do tipo roda de pás, para aplicação como precursores catalíticos na reação de oligomerização do eteno.

A partir das técnicas de caracterização empregadas foi possível determinar a obtenção das estruturas cristalinas desejadas, com altas porosidades e estabilidades térmicas.

A distribuição homogênea de Ni e Zn na superfície do Ni/Zn-MOF-R, sintetizado sob refluxo foi observada pela técnica µ-XRF. Já o Ni/Zn-MOF-A, obtido em autoclave, apresentou uma distribuição heterogênea dos metais, apontando que o método de síntese influencia na distribuição bimetálica.

Os MOFs sintetizados foram aplicados como precursores catalíticos heterogêneos na reação de oligomerização do eteno. Os resultados mostraram maior atividade catalítica para o material Ni/Zn-MOF-R em relação aos MOFs monometálicos, sugerindo a contribuição do Zn para melhorar as propriedades catalíticas do material. Já o Ni/Zn-MOF-A apresentou baixa atividade catalítica que pode ser associada à ocorrência de decomposição da sua rede 3D.

Portanto, o presente trabalho permitiu comprovar que o MOF bimetálico baseado em Ni e Zn permitiu o aumento da atividade catalítica em comparação aos MOFs monometálicos, porém sugere-se a condução de estudos posteriores para identificar a origem desta contribuição, bem como a influência da integridade do MOF na atividade catalítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Instituto de Tecnología Química (ITQ) pelas análises realizadas. Ao CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Materiais) pelo tempo de medida de comissionamento para análises de µ-XRF realizadas no síncrotron Sirius. Agradecemos ao PRH 50.1 (PPGQ/UFRGS) e à Agência Nacional do Petróleo (ANP), fomentadora do presente projeto.

Referências

1. U.S.F. Arrozi, et al., *Dalton Trans*., **2019,** 48, 3415-3121.
2. M. I. Gonzalez; J. Oktawiec; J. R. Long. *Faraday Discuss.*, **2017**, 201, 351–367.
3. I. Agirrezabal-Telleria et al., *Nat Commun*, **2019**, 10, 1, 2076.
4. L. Chen, et al. *Nanoscale Adv.*, **2020**, 2, 2628-2647.
5. A. Corma et al., *Chem. Rev*., **2010,** 110, 4606-4655.
6. H. Olivier-Bourbigou et al., *Chem. Rev*. **2020**, 120, 7919–7983.
7. O.L. Sydora, *Organometallics*, **2019**, 38, 997–1010.
8. E. Rozhko, et al., *Journal of Catalysis*., **2017,** 345, 270–280.
9. P. Maniam; N. Stock, *Inorganic Chemistry*, **2011**, 13.
10. Y. M. Variani, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.
11. L. Chen, et al. *Nanoscale Adv.*, **2020**, 2, 2628-2647.
12. 15. M. Thommes et al. Pure Appl. Chem., **2015**; aop.
13. B. P. Nicola. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.
14. K. Tan; et al. *Chem. Mater*. **2012**, 24, 16, 3153–3167.
15. E. D. Metzger; C. K. Brozek; R. J. Comito; M. Dincă. *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 3, 148–153.