

Migração de Ge como uma nova via para o preparo de catalisadores do tipo PdGe@zeólitas para semi-hidrogenação de alcinos

Laura H.M. Avila^{1*}, Lucas H.G. Kalinke^{2,3}, Andressa V. Hilário^{3,4}, Jordan S. Martínez³, Pascual Oña-Burgos³, Katia Bernardo-Gusmão⁴, Christian W. Lopes¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, Brasil

²Instituto Federal de Goiás, IFG-Câmpus Anápolis, Anápolis, Brasil

³Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, València, Espanha

⁴Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - Zeólitas são materiais microporosos com unidades TO₄ (T= Si, Al, Ge etc) em geometria tetraédrica, ligadas entre si por átomos de oxigênio. Esses materiais têm grande importância na indústria devido às suas propriedades como peneiras moleculares e acidez/basicidade ajustáveis. Neste trabalho, foi preparado um conjunto de diferentes zeólitas à base de Ge, utilizando novos agentes orgânicos direcionadores da estrutura (OSDA). Sabe-se que o Ge migra para posições extraestruturais quando exposto à umidade do ar ou durante a calcinação. Tendo isso em mente, aproveitamos este fenômeno para preparar espécies de Pd-Ge por meio da impregnação a volume de poro de Pd, com teor nominal de 5% (m/m) em relação a zeólita não calcinada, utilizando cloreto de paládio como fonte metálica e posterior calcinação das amostras. Nos estudos catalíticos preliminares, essas amostras se mostraram ativas e altamente seletivas na conversão de fenilacetileno a estireno em até 6 horas de reação, com perda de seletividade após esse período.

Palavras-chave: semi-hidrogenação, zeólitas, catalisadores metálicos, paládio, germânio

ABSTRACT - Zeolites are microporous materials with TO₄ units (T= Si, Al, Ge etc) in tetrahedral geometry linked by oxygen atoms. These materials are important in industry due to their properties as molecular sieves and adjustable acidity/basicity. This work prepared a set of different Ge-based zeolites using new organic structure-directing agents (OSDA). It is known that Ge migrates to extra-structural positions when exposed to air humidity or during calcination. Keeping this in mind, this project's goal is to harness this phenomenon as so to prepare Pd-Ge species by incipient wetness impregnation of the prepared MTW and BEC zeolites with a Pd nominal content of 5% (m/m) concerning uncalcined sample using palladium chloride as a metal source and then calcining the samples. In preliminary catalytic studies, these samples proved to be active and highly selective in the conversion of phenylacetylene to styrene within up to 6 hours of reaction, with a loss of selectivity observed after this period.

Keywords: semi-hydrogenation, zeolites, metallic catalysts, palladium, germanium

Introdução

Zeólitas são materiais majoritariamente microporosos (1), compostos por átomos em formação tetraédrica do tipo TO₄ (T= Si, Al, Ge, B), com alta área superficial e acidez e basicidade ajustáveis. Devido a essas propriedades, são frequentemente utilizadas em aplicações industriais como catalisadores, adsorventes e para separação de gases. Essa classe de materiais também é interessante como suporte para catalisadores metálicos, pois o tamanho de seus poros e sua organização permitem que os metais fiquem distribuídos de maneira dispersa, uma vez que os microporos impedem que sejam formados aglomerados grandes de óxidos metálicos ou partículas metálicas (2). Já para reações envolvendo moléculas maiores, é interessante que haja tanto microporos quanto canais mais amplos (meso/macroporos) conectando-os, dessa forma facilitando

a difusão dos reagentes/produtos no material. O uso de germanossilicatos é interessante nesse sentido, pois a introdução de germânio no gel da síntese, em conjunto com o uso de direcionadores de estrutura orgânicos (OSDAs) na forma de hidróxidos, balanceados por quantidades equimolares de HF, favorece a formação de subunidades chamadas anéis duplos de quatro membros, ou D4R, os quais estão usualmente presentes em zeólitas com baixa densidade de rede, i.e., mais porosas. A formação de unidades D4R é favorecida com Ge pois a ligação Ge-O tem um comprimento de ligação maior que a Si-O, e os ânions fluoreto incorporados nos anéis D4R durante a síntese estabilizam essas unidades (3–5). Isso permite a síntese de materiais com poros e canais mais abertos após a remoção dos OSDAs (6). Além disso, após a calcinação de germanossilicatos, é comum observar a migração do Ge para posições fora da rede cristalina da zeólita. Controlando

o tratamento termal, a topologia da zeólita de origem, a razão molar Si/Ge e impregnando o germanossilicato com paládio, é possível formar partículas bimetálicas Pd-Ge, que podem ter aplicações catalíticas interessantes (7,8).

Uma reação que intriga os químicos sintéticos e catalíticos atualmente é a semi-hidrogenação de alcinos para obter olefinas, como o estireno e o etileno, uma vez que essas olefinas são de extrema relevância na indústria farmacêutica e como intermediários na fabricação de fragrâncias e de polímeros. Um dos desafios no cotidiano dessas indústrias é a contaminação de olefinas comerciais por alcinos, principalmente acetileno e fenilacetileno (**Figura 1**), já que esses compostos são capazes de desativar catalisadores de polimerização, reduzindo o rendimento da produção de polímeros de cadeia longa. Já o desafio da semi-hidrogenação, por sua vez, é evitar que ocorra a sobre-hidrogenação desses reagentes, formando alcanos, o que seria contraintuitivo para a descontaminação de olefinas, pois geraria contaminação de outro tipo (9). Para evitar a sobre-hidrogenação, é crucial que a olefina formada seja desorvida antes de sofrer hidrogenação também (10). Dessa forma, fica claro que a barreira energética de desorção da olefina deve ser menor do que a barreira energética de sua hidrogenação, pois, se isso for verdade, ocorrerá preferencialmente a desorção da olefina e esta não sofrerá sobre-hidrogenação. Nesse sentido, um catalisador ideal para a reação da conversão de alcinos em olefinas deve equilibrar sua capacidade de prevenção de sobre-hidrogenação, ou seja, sua seletividade, com uma atividade e rendimento satisfatórios.

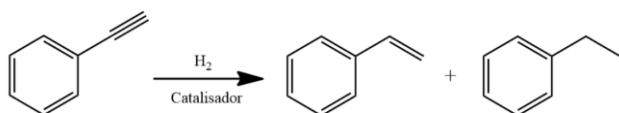


Figura 1. Reação de hidrogenação do fenilacetileno.

Quanto aos catalisadores tradicionalmente utilizados para reações de hidrogenação em geral, podemos citar os catalisadores metálicos de paládio, que se destacam por sua altíssima atividade, mas não por sua seletividade, uma vez que possuem tendência à sobre-hidrogenação, a menos que estejam envenenados. Esse é o caso do catalisador de Lindlar, de grande relevância na indústria, que nada mais é do que paládio metálico envenenado com acetato de chumbo e quinolina. Mesmo assim, há algumas desvantagens no uso desse catalisador, como o óbvio problema ambiental devido à presença de chumbo, a baixa seletividade na hidrogenação de alcinos terminais e a sua baixa estabilidade. Como alternativa a esse catalisador, este trabalho apresenta a formação de nanopartículas bimetálicas de paládio e germânio por meio da síntese e posterior impregnação de germanossilicatos, como as zeólitas de poro

grande MTW e BEC, com cloreto de paládio, e posterior calcinação, removendo o germânio de sua posição na rede da zeólita, levando-o a uma posição de contato íntimo com as partículas de paládio metálico. Essa solução pode ser eficaz, uma vez que a presença de germânio pode modificar as propriedades eletrônicas do paládio, tornando a barreira de desorção das olefinas menor e evitando a sobre-hidrogenação.

Experimental

Neste trabalho, foi realizada a síntese de dois agentes direcionadores de estrutura (**Figura 2**), a troca iônica desses direcionadores (de Cl^- para OH^-), a síntese de zeólitas contendo germânio com esses direcionadores e a impregnação a volume de poro com Pd 5% (m/m) nominal em relação a massa das zeólitas. Além disso, foi realizada a calcinação desses germanossilicatos. A aplicação catalítica dessas amostras na conversão do fenilacetileno a estireno foi realizada no Instituto de Tecnologia Química (ITQ) em Valência (Espanha).

Síntese do cloreto de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – Im

Para a síntese do primeiro OSDA, uma mistura de 0,20 mol de 1-metilimidazol e 0,10 mol de 4,4'-bis-(clorometil)-1,1'-bifenil (Sigma-Aldrich, 95%) foi mantida sob refluxo a 80 °C em 50 mL de acetonitrila por um período de 24h. O cloreto de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio) formado foi chamado de *Im*.

Síntese do cloreto de N-N'([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(N,N-dietiletanamônio) – Am

Para o segundo OSDA, foram adicionados 0,16 mol de trietilamina e 0,08 mol de 4,4'-bis-(clorometil)-1,1'-bifenil (2:1) a um sistema em refluxo a 80 °C com 50 mL de acetonitrila e agitação por 24h. O N-N'([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(N,N-dietiletanamônio) sintetizado foi denominado *Am*.

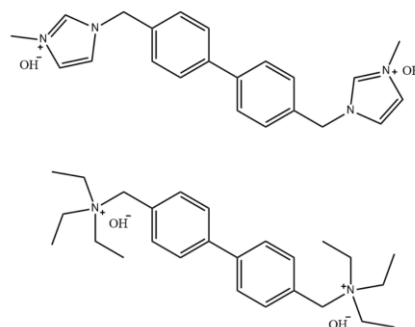


Figura 2. Estrutura dos OSDAs sintetizados, *Im* (acima) e *Am* (abaixo).

Técnicas de caracterização dos agentes direcionadores de estrutura

Os agentes direcionadores de estrutura foram submetidos às seguintes técnicas de caracterização, a fim de confirmar a formação das estruturas propostas para os OSDAs *Im* e *Am*: ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^1H e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

Troca Iônica

Para que os OSDAs possam ser utilizados em sínteses conduzidas em meio fluorídrico, os cátions devem estar ligados a ânions hidróxido (OH^-). Isso permite a operação em pHs próximos à neutralidade, pois a alcalinidade será contrabalanceada pela presença de HF no gel de síntese. Para alcançar essa condição, realizou-se a substituição dos ânions cloreto (Cl^-) por ânions hidróxido (OH^-) antes da adição destes OSDAs ao gel de síntese. A troca iônica foi realizada utilizando a resina de troca iônica Amberlite® IRN78 OH *hydroxide form* (Sigma-Aldrich). Para cada síntese realizada, aproximadamente 25 g da resina foram empregadas, após lavagem com água deionizada para remoção do odor característico. Em seguida, cerca de 3 g do OSDA a ser utilizado foram solubilizados em aproximadamente 50 mL de água deionizada e transferidos para um béquer contendo a resina. Esse sistema foi mantido à temperatura ambiente com agitação magnética (não vigorosa devido à baixa estabilidade mecânica das esferas de resina) durante a noite. Em seguida, a solução foi separada da resina por filtração, e a resina foi lavada com água destilada. Com o intuito de remover o excesso de água, a solução resultante foi concentrada em rotaevaporador sob pressão reduzida, a uma temperatura de 70 °C. Para avaliar o rendimento da troca iônica, procedeu-se à titulação ácido-base, utilizando ácido clorídrico 0,1 mol/L em conjunto com indicador fenolftaleína 1% m/v, antes e depois da concentração da solução.

Síntese das zeólitas contendo Ge em meio fluorídrico

Na síntese das zeólitas contendo Ge, foi utilizado TEOS (Aldrich, 99%) como fonte de Si e GeO_2 como fonte de Ge. A mistura de TEOS e GeO_2 foi adicionada à solução aquosa de OSDAs e mantida sob agitação magnética até que ocorresse a hidrólise do TEOS, formando etanol. A agitação foi cessada após a completa evaporação do etanol gerado. Em seguida, iniciou-se o aquecimento da chapa de agitação para que a quantidade adequada de água evaporasse, de modo a atingir a concentração desejada do gel de síntese. Esse procedimento foi controlado por meio da massa do gel. A composição estequiométrica do gel de síntese foi de $(1-x)\text{SiO}_2 : x\text{GeO}_2 : 0,2\text{OSDA}(\text{OH})_2 : 0,4\text{HF} : 5\text{H}_2\text{O}$, com razão molar Si/Ge igual a 5 ou 20. Os géis de síntese apresentavam aspecto branco e consistências que variavam de acordo com

a quantidade de água presente, e foram transferidos para autoclaves de aço inox revestidas internamente com teflon, sendo posteriormente levadas à estufa. A temperatura de síntese foi de 150 °C, e o período de permanência variou de 7 a 11 dias. O OSDA utilizado foi o *Im* ou o *Am*. Atingido o tempo estipulado para cada síntese, as autoclaves foram resfriadas sob água corrente. As amostras foram filtradas a vácuo, seguidas de lavagem com água destilada até pH ~7. Após, as amostras foram secas em estufa. Desse procedimento, obtiveram-se as amostras denominadas Z1, Z2 e Z3.

Tabela 1. Condições de síntese das zeólitas Z1, Z2 e Z3.

Amostra	OSDA	Tempo	Si/Ge
Z1	<i>Im</i>	11 dias	20
Z2	<i>Am</i>	11 dias	5
Z3	<i>Am</i>	7 dias	5

Impregnação com paládio

O procedimento utilizado para a impregnação das amostras com o metal desejado foi a impregnação a volume de poro, com teor nominal de paládio igual a 5% (m/m) em relação a zeólita não calcinada. Denominou-se Pd1, Pd2 e Pd3 as amostras oriundas das amostras Z1, Z2 e Z3, respectivamente. Para as amostras Pd1 e Pd2, o procedimento foi realizado dispersando-se PdCl_2 em água. Para a amostra Pd3, o procedimento foi realizado dispersando-se o PdCl_2 em solução aquosa de NH_4Cl , o que consumiu menos tempo devido ao aumento de solubilidade do PdCl_2 .

Calcinação das amostras de paládio

As amostras denominadas Pd1, Pd2 e Pd3 foram calcinadas nas seguintes condições: rampa de aquecimento de 5 °C/min até atingir patamar de 400 °C, com permanência por 360 minutos, obtendo-se as amostras Pd1c, Pd2c e Pd3c.

Caracterização das amostras obtidas

Esses germanossilicatos impregnados com Pd foram caracterizados por difração de raios X de pó, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, antes e depois da calcinação.

Testes Catalíticos

As reações foram realizadas em um microrreator de vidro de 12 mL, equipado com um medidor de pressão e uma sonda metálica para coleta de amostras, em uma placa quente termostática equipada com um agitador magnético (1000 rpm). O fenilacetileno (5 mmol) e o catalisador (20 mg) foram misturados em etanol (volume total de 5 mL). O

reator foi então pressurizado a pressão de hidrogênio desejada (1,5 bar). Após o término da reação, o catalisador foi removido por filtração a vácuo. O filtrado foi analisado por ICP (teste de lixiviação). Os produtos foram identificados e analisados por cromatografia gasosa (Agilent 7890A equipada com uma coluna HP5: 32 m, 0,25 mm/0,25 μm ; e um detector FID). A conversão do reagente e a quantificação do produto foram determinadas a partir de dados de GC usando curvas de calibração e dodecano como padrão interno.

Resultados e Discussão

Nesta seção, serão expostos e analisados os resultados provenientes da aplicação de diferentes técnicas de caracterização dos catalisadores sintetizados. Além disso, serão discutidos os resultados preliminares dos testes catalíticos. Os OSDAs foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C e análise elementar de CHN, que confirmaram o sucesso de suas sínteses (6).

Caracterização dos germanossilicatos impregnados com Pd (Pd1-3 e Pd1c-3c)

Por meio dos difratogramas representados na **Figura 3**, é possível identificar nas amostras não calcinadas fases cristalinas. Na amostra Pd1, identificamos a zeólita MTW, pelos picos característicos entre 7 e 8 graus, correspondentes aos planos [200] e [002] e próximo a 9 graus correspondente ao plano [-202], além dos picos próximos a 20 e 23 graus, também característicos dessa zeólita. Já nas amostras Pd2 e Pd3, foi possível identificar a zeólita BEC pelos seguintes picos: próximo a 7 graus, correspondente ao plano [100], entre 9 e 10 graus correspondentes aos planos [101] e [110], e próximo a 21 graus, também característicos do polimorfo C da zeólita beta. Ademais, foi possível identificar que ocorreu uma amorfização parcial após a calcinação, o que sugere que o Ge presente na rede cristalina tenha migrado para posições extra-rede (7,8). A amostra Pd1 já apresentava certo caráter amorfo antes de ser calcinada, o que pode indicar um tamanho pequeno de partículas cristalinas em meio a partículas amorfas, como observado pela microscopia eletrônica de varredura. Além disso, não foram observados picos correspondentes ao GeO_2 , ao Pd metálico ou ao Ge metálico, mas foram identificados picos que correspondem ao PdO na região entre 30 e 35 graus nas amostras calcinadas. O fato de que o pico correspondente ao PdO na amostra Pd3c seja bem mais intenso do que os picos nas amostras Pd1c e Pd2c corrobora com os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão e com os histogramas de tamanho de partícula obtidos, nos quais é possível observar um tamanho bem maior de partículas de paládio na amostra Pd3c em relação às outras duas.

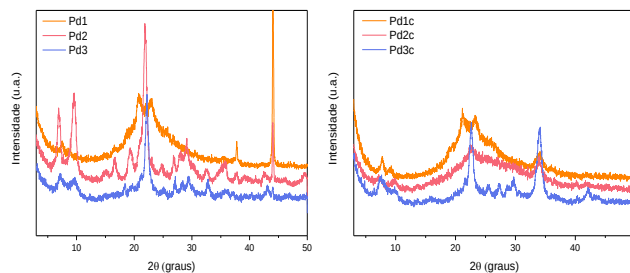


Figura 3. Difratogramas de raios X das amostras impregnadas com paládio antes (esquerda) e depois (direita) de serem calcinadas.

Nas imagens de microscopia da amostra Pd1, representadas nas **Figura 4**, é possível observar o formato tubular dos aglomerados cristalinos, característico da zeólita MTW. Nas imagens de MEV das amostras Pd2 e Pd3, também na **Figura 4**, o pequeno tamanho de partícula das zeólitas BEC está de acordo com o resultado observado por difração de raios X que aponta a presença de picos bastante largos, o que indica pequenos tamanhos de partícula. Como mencionado anteriormente, esse é um resultado relevante para a reação estudada devido a uma possibilidade de maior difusão dos reagentes/produzidos.

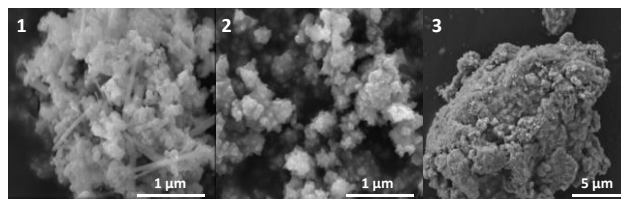


Figura 4. Imagens de MEV das amostras Pd1, Pd2 e Pd3, em ordem da esquerda para direita.

Nas imagens de MEV-EDS das amostras Pd1c, Pd2c e Pd3c, evidenciadas na **Figura 5**, é possível observar que o Pd está bem disperso por toda a amostra. Além disso, é possível ver que o Ge forma partículas esféricas que não são detectadas por DRX. Também é possível observar que o Ge permanece espacialmente disperso em toda partícula das zeólitas, o que indica que ele não migra completamente para fora da rede.

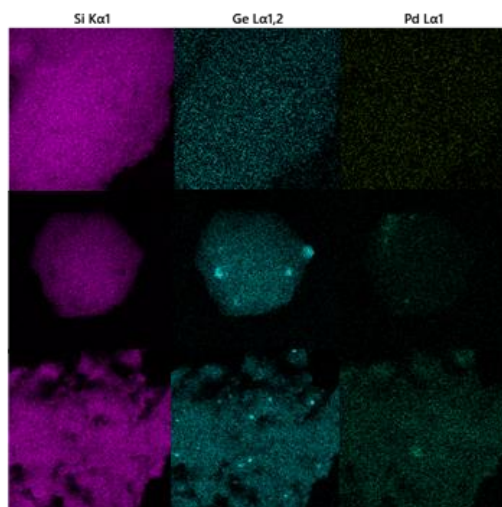


Figura 5. MEV-EDS das amostras Pd1c (acima), Pd2c (meio) e Pd3c (abaixo), em relação aos elementos Si, Ge e Pd, da esquerda para a direita.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em modo HAADF-STEM (acima), juntamente com os histogramas de distribuição de tamanho de partículas (abaixo) estão representados na **Figura 6**. Nas imagens superiores, observa-se que as nanopartículas aparecem como regiões mais brilhantes sobre um suporte de contraste mais fraco, devido ao forte contraste atômico característico da técnica HAADF. Analisando as imagens da esquerda para a direita, nota-se uma progressiva mudança na dispersão e no tamanho das partículas. Na primeira imagem, as partículas estão bem dispersas e apresentam predominantemente tamanhos pequenos, sugerindo uma maior dispersão sobre o suporte. Na segunda imagem, embora as partículas ainda estejam razoavelmente distribuídas, já se nota a formação de agregados maiores. Por fim, na terceira imagem, há um crescimento acentuado das partículas e formação de aglomerados, indicando perda de dispersão. Por meio dos histogramas, é possível perceber que o tamanho de partícula é menor na amostra 1, intermediário na amostra 2 (ainda que sem tanta diferença), e consideravelmente maior na amostra 3, sendo as medianas do tamanho de partícula 5,1 nm (Pd1c), 7,1 nm (Pd2c) e 17 nm (Pd3c). Isso pode ter ocorrido devido ao meio de dispersão do PdCl₂, que para as duas primeiras amostras foi água destilada, enquanto para a terceira amostra foi uma solução aquosa de NH₄Cl. Dessa forma, é possível concluir que, por mais que o uso da solução de NH₄Cl tenha diminuído o tempo necessário para a realização da impregnação a volume de poro, também levou a tamanhos de partícula elevados, reduzindo a quantidade de Pd acessível para a catálise.

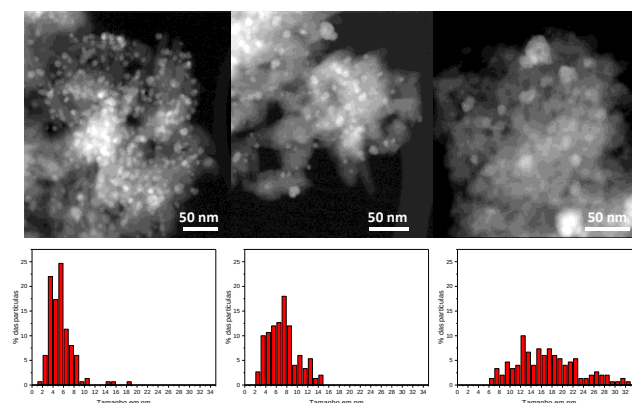


Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (acima) e histogramas do tamanho de partículas (abaixo) das amostras Pd1c, Pd2c e Pd3c, da esquerda para a direita, respectivamente.

Testes catalíticos

Reações de semi-hidrogenação de fenilacetileno foram realizadas para as amostras Pd1c, Pd2c e Pd3c (**Figura 7**). Pode-se notar que ocorre um aumento na conversão com o passar do tempo, muito provavelmente devido a redução do PdO a Pd metálico. Porém, esse tempo de indução é diferente para cada amostra, o que pode estar relacionado as diferentes quantidades de Ge nos materiais (MTW vs BEC) e/ou aos diferentes tamanhos de partícula das espécies. Após 7 horas de reação, a valores similares de conversão, a amostra Pd3c demonstrou a menor seletividade, sugerindo forte sobrehidrogenação. Isto pode estar relacionado ao maior tamanho de partícula de PdO nesta amostra (demonstrado por DRX e MET) que induz a uma maior formação de β -PdH (11) que são conhecidos por reduzir a seletividade (12). Os testes de lixiviação dos materiais estão apresentados na **Tabela 2**.

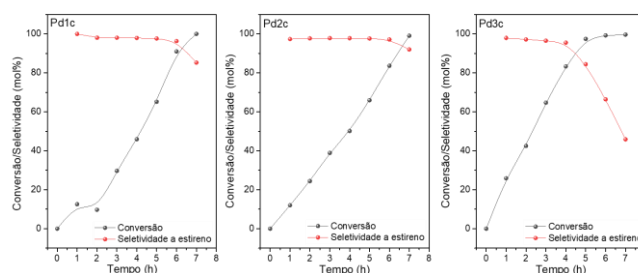


Figura 7. Resultados preliminares da reação de semi-hidrogenação de fenilacetileno com os catalisadores Pd1c, Pd2c e Pd3c, da esquerda para a direita, respectivamente.

Tabela 2. Resultados da análise de ICP do resíduo bruto da reação final filtrado para os materiais.

Material	Pd lixiviado (% em massa)
Pd1c	0,04
Pd2c	0,47
Pd3c	0,18
Pd/C comercial	0,4*

* Valor relatado na literatura para condições reacionais de hidrogenação semelhantes (12).

Conclusões

Foram sintetizadas três amostras de germanossilicatos com razões Si/Ge de 5 ou 20, a partir de dois OSDAs inéditos para a síntese de zeólita, obtendo-se as fases BEC e MTW, caracterizadas por difração de raios X (DRX). Tais amostras foram impregnadas com Pd (5% m/m) e posteriormente calcinadas. As amostras calcinadas obtiveram bons resultados na conversão seletiva de fenilacetileno a estireno, em especial a amostra Pd1c, que obteve conversão total do fenilacetileno com seletividade para estireno de 84,9% após 7 horas de reação, e a amostra Pd2c, que obteve conversão de 99,1% do fenilacetileno com seletividade para estireno de 92,0% após 8 horas de reação. As próximas etapas do trabalho envolverão o estudo da distribuição do Pd e Ge após redução para verificar a formação de fases segregadas ou ligas Pd-Ge nos diferentes suportes zeolíticos e que suportem os resultados catalíticos obtidos até então.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do Paraná (UFPR), à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Instituto de Tecnología Química (ITQ-UPV-CSIC, Valencia/Espanha), ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL/UFRN) e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pelo suporte institucional e acesso à infraestrutura laboratorial. Agradecemos também ao CNPq e à UFPR/Tesouro Nacional pelas bolsas que possibilitaram a realização desse trabalho.

Referências

1. P. Lu *et al.* Nature. 2024, 636, 368–73.
2. K. Zhang *et al.* Chem Sci. 2023, 15(1), 379–88.
3. M. Fischer, Phys. Chem. C 2019, 123, 3, 1852–1865.
4. X. Liu, U. Ravon, A. Tuel, Chem. Mater. 2011, 23(22), 5052–5057.
5. B.W. Boal *et al.* Chem. Mater. 2016, 28(7), 2158–2164.

6. A.V. Hilário, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2024.
7. X. Liu, N. Kasian, A. Tuel, Micropor. Mesopor. Mat. 2014, 190, 171–180.
8. A. Rodríguez-Fernández *et al.* Chem. Mater. 2019, 31(18), 7723–7731.
9. R. Bai *et al.* Angew. Chem. 2024, 63, e202410017.
10. J.S. Martinez *et al.* ACS Catal. 2024, 14(7), 4768–4785.
11. C.W. Lopes *et al.* PCCP 2018, 20, 12700–12709.
12. J.S. Martinez *et al.* ACS Catal. 2025, 15(9), 7263–7282.