

H₂O₂ vs TBHP: ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN LA OXIDACIÓN DE LIMONENO SOBRE Cu-MCM

Virginia M. Vaschetti^a, Analía L. Cánepa^a, Griselda A. Eimer^a, Sandra G. Casuscelli^{a,*}

^a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ). Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (UTN, FRC). Córdoba, Argentina.

**E-mail: scasuscelli@frc.utn.edu.ar*

Resumen

En este trabajo se estudió la oxidación de limoneno con H₂O₂ y terbutilhidroperóxido (TBHP) sobre Cu-MCM. El sólido fue sintetizado por el método de intercambio ión-agente plantilla, y caracterizado empleando Difracción de Rayos X, UV-Vis-RD y Absorción Atómica. El mismo presentó buena regularidad estructural y elevada área específica. El desempeño del tamiz molecular como catalizador en la reacción de oxidación de limoneno fue evaluado empleando un sistema batch y utilizando acetonitrilo como solvente, 343K de temperatura y H₂O₂ o TBHP como oxidantes. La Cu-MCM fue activa en las reacciones de oxidación, encontrándose que el oxidante empleado presenta una marcada influencia sobre la distribución de productos obtenidos. Con H₂O₂ se ve favorecida la vía peroxometálica obteniéndose como producto mayoritario epóxido de limoneno, un importante intermediario en síntesis orgánica. En tanto, con TBHP la vía radicalaria resulta ser la de mayor importancia, generándose principalmente hidroperóxidos de limoneno.

Cu-MCM, Limoneno, H₂O₂, Oxidación, TBHP

Abstract

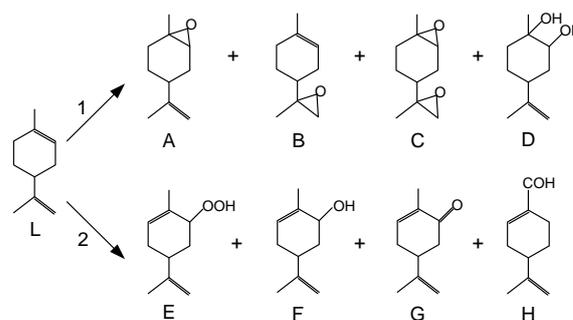
In this work the oxidation of limonene with H₂O₂ and terbutylhydroperoxide (TBHP) on Cu-MCM was studied. The solid was synthesized by the template-ion exchange method, and characterized using X-Ray Diffraction, UV-Vis-DR and Atomic Absorption. It presented good structural regularity and high specific area. The performance of the molecular sieve as a catalyst in the oxidation reaction of limonene was evaluated using a batch system and acetonitrile as a solvent, 343K of temperature and H₂O₂ or TBHP as oxidants. Cu-MCM was active in the oxidation reactions, finding that the oxidant used has a marked influence on the obtained product distribution. With H₂O₂ the peroxometal route is favored obtaining limonene epoxide, an important intermediate in organic synthesis, as the major product. With TBHP the radical route turns out to be the most important, obtaining mainly limonene hydroperoxides.

Cu-MCM, Limonene, H₂O₂, Oxidation, TBHP

1. Introducción

El limoneno es, con un 97% en peso, el principal componente de la cáscara de los cítricos [1]. Este sustrato natural se encuentra fácilmente disponible y es barato, por lo que su utilización como biomasa para la obtención de productos de alto valor agregado resulta de gran interés [2]. Por esta razón, la oxidación de limoneno es una reacción ampliamente estudiada dado que permite obtener múltiples derivados oxigenados con importantes aplicaciones. La mayoría de los productos son empleados como intermediarios en síntesis orgánica en las industrias alimenticia, agroquímica, cosmética y farmacéutica [3]. La elevada reactividad de la molécula de limoneno se encuentra relacionada principalmente a la presencia de dos dobles enlaces localizados en las posiciones 1-2 y 8-9 de la molécula [4]. En condiciones de oxidación, tanto el enlace insaturado de la posición 1-2 como el de la 8-9 pueden ser oxidados para formar los epóxidos correspondientes. Es conocido que estas reacciones podrían seguir un mecanismo peroxometal, en el cual el doble enlace realiza un ataque nucleofílico a la especie formada por la interacción del oxidante con el sitio activo en el catalizador. También es posible la aparición de otros productos de reacción, cuyo mecanismo de formación implica la oxidación alílica en general favorecida por vía radicalaria, entre ellos carveol, carvona y perilla alcohol. Ambos mecanismos han sido reportados por nosotros previamente en la oxidación de limoneno con Ti-MCM, y en la oxidación de ciclohexeno y pineno con Cu-MCM/V-MCM/Ti-MCM [5-7]. Otras reacciones además de las mencionadas, pueden tener lugar en el medio de oxidación, por ejemplo la hidratación de los epóxidos para dar glicoles, y las sobreoxidaciones de los epóxidos a diepóxido y de perilla alcohol a su correspondiente aldehído y ácido. El Esquema 1 muestra algunos de los productos más comunes obtenidos a partir de la oxidación de limoneno.

La composición de la mezcla final de reacción dependerá entonces de múltiples factores, entre ellos el oxidante empleado, el soporte y metal utilizados como catalizador, el solvente y temperatura de reacción, la carga de metal en el catalizador, la carga de catalizador en la reacción y la relación limoneno/oxidante [8,9]. Esto demuestra la elevada complejidad del proceso de oxidación de limoneno y la necesidad de explicar mecanísticamente la distribución de productos obtenidos para un catalizador y un conjunto de condiciones de reacción específicas, lo cual posibilitaría mejorar la selectividad a producto deseado.



Esquema 1. Posibles productos de reacción en la oxidación de limoneno. (L) Limoneno, (A) 1,2-epoxilimoneno, (B) 8,9-epoxilimoneno, (C) 1,2-8,9-diepoxilimoneno, (D) diol, (E) Hidroperóxido, (F) Carveol, (G) Carvona, (H) Perilla aldehído. 1: Epoxidación, 2: oxidación alílica

En este trabajo se presenta la oxidación de limoneno sobre Cu-MCM empleando, bajo las mismas condiciones, peróxido de hidrógeno y *tert*-butilhidroperóxido como oxidantes. El objetivo principal es examinar la actividad del catalizador empleado, analizando la distribución de productos principales de oxidación obtenidos, tomando en cuenta los diferentes oxidantes.

2. Experimental

2.1 Síntesis del material

La matriz de silicio pura (MCM-41) fue sintetizada utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Merck, 99%) como surfactante (Surf), tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich, 98%) como fuente de silicio y solución acuosa 2M de NaOH para hidrólisis y ajuste de pH. La composición molar del gel de partida fue: Surf/Si=0,12; NaOH/Si=0,5 y H₂O/Si=132. En una síntesis típica, el CTAB se disolvió a 313K en NaOH y agua destilada. A esta solución, enfriada a temperatura ambiente, se le añadió rápidamente la fuente de silicio. La mezcla resultante se agitó vigorosamente durante 4 h a 298K, y luego por 3 h adicionales a 343 K. Finalmente, el sólido de color blanco se lavó hasta pH de agua destilada, se filtró y secó durante la noche a 333K. Para su caracterización, una parte de la MCM-41 fue desorbida a 773K en atmósfera de N₂ por 6 h, y calcinada a la misma temperatura en aire durante otras 6 h más para eliminar el surfactante.

El material modificado con cobre fue sintetizado con un contenido metálico teórico del 2% p/p, empleando el método de intercambio ion-agente plantilla. Este método consistió en agregar 3,16 g de matriz sin desorber a una solución 0,0076 M de Cu(NO₃)₂·2,5H₂O (J.T.Baker, 99,7%). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 1 h y luego se colocó en un reactor de acero forrado internamente con teflón a 353K durante 20 h, bajo

presión autógena. Luego el sólido de color celeste se filtró, secó, desorbió y calcinó, siguiendo el procedimiento descrito previamente para la matriz. El material de color marrón resultante se nombró Cu-TIE-1-20, donde “1” hace referencia a las horas de agitación de la matriz con la solución de la fuente de metal, y “20” a las horas de tratamiento hidrotérmico.

2.2 Caracterización físico-química del material

Los patrones de Difracción de Rayos X (DRX) fueron tomados a bajo y alto ángulo empleando un Difractómetro PANalítico X-Pert Pro con ánodo de cobre. Los espectros UV-Vis-RD fueron recogidos en aire a temperatura ambiente con un Espectrofotómetro UV-Vis-RD con esfera integrada para reflectancia difusa Jasco V-650. El rango de longitudes de onda empleado fue de 200 nm a 900 nm y los datos fueron automáticamente convertidos según la ecuación de Kubelka-Munk. El contenido de cobre en el material sintetizado fue determinado mediante Absorción Atómica (AA) empleando un equipo Shimadzu Modelo AA7000.

2.3 Evaluación catalítica

Las reacciones de oxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y terbutilhidroperóxido (TBHP) se llevaron a cabo bajo agitación vigorosa en un sistema tipo batch conformado por un reactor de vidrio, equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo, sumergido en un baño a 343K durante 5 h. En una reacción típica se empleó limoneno (Lim, R(+)-Fluka, 98%) como reactivo, H₂O₂ (Cicarelli, 30% en agua) o TBHP (Aldrich, 70% en agua) como oxidantes, en una relación molar Lim/oxidante 4:1 o 2:1, y la Cu-TIE-1-20 como catalizador de reacción (14,3 g/L). El solvente empleado en todos los casos fue acetonitrilo (AcN, Sintorgan, 99,5%) en una relación molar 15:1 con el limoneno. El avance de la reacción se registró tomando muestras a diferentes tiempos a través de una boca lateral, sin apertura del reactor. Las alícuotas se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa (CG) utilizando un cromatógrafo Agilent 7820 con columna capilar HP-1 y detector FID. La identificación de los productos de reacción se realizó por comparación directa con estándares y empleando cromatografía gaseosa con espectrometría de masas (CG-MS). El equipo utilizado para obtener las cromatografías de CG-MS fue un Clarus SQ8 Perkin Elmer, equipado con una columna capilar Elite 5MS. Los datos fueron adquiridos a través del programa TurboMass 6.1.0 en modo Full Scan, desde m/z=40 a m/z=350. La identificación

de las señales se realizó por comparación de los espectros de masas obtenidos con los espectros de las bibliotecas del programa NIST MS Search 2.0. El porcentaje de cada componente en la muestra de reacción fue calculado utilizando el método de normalización de áreas empleando factores de respuesta. Tanto el H₂O₂ como el TBHP remanentes fueron determinados por titulación iodométrica. La conversión (X) de reactivo y oxidantes, la selectividad (S), el rendimiento (Y) a los diferentes productos “i” de reacción y el turnover number (TON) del catalizador, al tiempo de reacción “t”, fueron calculados de acuerdo a las ecuaciones (1) – (5):

$$X_{\text{Lim},t}(\%) = \frac{\text{moles convertidos}_{\text{Lim},t}}{\text{moles}_{\text{Lim},\text{iniciales}}} \times 100 \quad (1)$$

$$X_{\text{Oxidante},t}(\%) = \frac{\text{moles convertidos}_{\text{Oxidante},t}}{\text{moles}_{\text{Oxidante},\text{iniciales}}} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{i,t}(\%) = \frac{\text{moles producto}_{i,t}}{\text{moles convertidos}_{\text{Lim},t}} \times 100 \quad (3)$$

$$Y_{i,t}(\%) = X_{\text{Lim},t}(\%) \times \frac{S_{i,t}(\%)}{100} \quad (4)$$

$$\text{TON}_t^* = \frac{\text{moles convertidos}_{\text{Lim},t}}{\text{moles de Cu}_{\text{Catalizador}}} \times 100 \quad (5)$$

*Considerando que todo el metal presente en el material sintetizado puede actuar como sitio activo.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización físico-química del material

Los patrones de DRX a bajo ángulo de las muestras MCM-41 y Cu-TIE-1-20 calcinadas, pueden observarse en la Figura 1A.

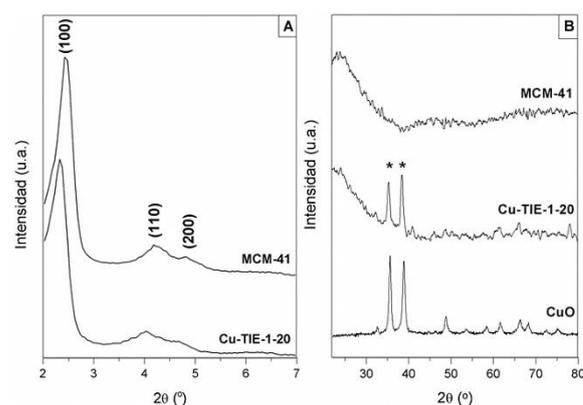


Figura 1. Patrones de DRX: (A) a bajo ángulo, (B) a alto ángulo.

La matriz exhibe una intensa reflexión a bajo ángulo (2,43°) correspondiente a la distancia entre los planos indexados (100) de la estructura, y otras dos señales de menor intensidad a 4,22° y 4,83°, representativas de las reflexiones de los

planos (110) y (200) respectivamente. Este patrón de difracción es característico de estructuras mesoporosas, con poros unidimensionales, dispuestos en arreglo hexagonal [10]. Dado que el material Cu-TIE-1-20 presenta un patrón de difracción similar al observado para la matriz pura, es posible afirmar que la muestra modificada con cobre posee una estructura típica de MCM-41, indicando además que la regularidad estructural a largo alcance de la matriz se mantiene incluso luego del tratamiento de intercambio ion-agente plantilla. Es importante destacar que para la Cu-TIE-1-20 el patrón de difracción se encuentra levemente desplazado hacia menores ángulos, lo cual es consistente con una posible incorporación del metal en la estructura silícea [11].

La Figura 1B muestra los patrones de difracción a alto ángulo de la matriz y el material modificado con cobre luego de su calcinación en aire. Tanto en el patrón del soporte como en el de la Cu-TIE-1-20 puede observarse la señal ancha de la sílica amorfa a $2\theta = 23^\circ$ aproximadamente. Para Cu-TIE-1-20 se identificaron además dos señales localizadas a $35,4^\circ$ y $38,6^\circ$, las cuales son asignadas a CuO cristalino por contraste con el patrón del óxido puro mostrado en la misma figura. El tamaño de los cristales de CuO puede ser estimado mediante la fórmula de Scherrer, obteniendo un valor aproximado de 14 nm a partir del ancho a la mitad de la altura del pico ubicado a $2\theta = 35,4^\circ$. No se observan señales correspondientes a Cu_2O [12], lo cual sugiere que en caso de encontrarse presente dicho óxido, el mismo se encontraría en fase amorfa o como clusters/nanopartículas de un tamaño inferior al límite de detección la técnica (4-6 nm).

En la Figura 2 se presentan los espectros UV-Vis-RD de la muestra Cu-TIE-1-20 y su soporte.

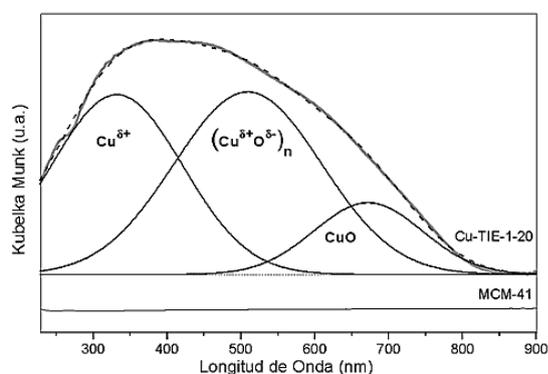


Figura 2. Espectros UV-Vis-RD.

Entre 200 y 900 nm la Cu-TIE-1-20 exhibe una intensa banda de absorción que puede ser deconvolucionada en tres contribuciones, cada una de ellas asignada a una especie distinta de cobre presente en el sólido [7]. La primera señal,

cuyo máximo se posiciona a aproximadamente 332 nm, puede ser asociada tanto a la transferencia de carga metal-ligando $\text{Cu}^{2+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ (máx. a 310 - 350 nm), como a la transición $d^{10} - d^9 s^1$ del Cu^+ (máx. hasta 320 nm) [13]. Esto indica que la técnica en cuestión no permite distinguir si los cationes aislados en coordinación con oxígeno de la red poseen carga +1 o +2, por lo tanto la primera banda de absorción es considerada el resultado de la suma de ambas contribuciones ($\text{Cu}^{\delta+}$).

Los cationes aislados pueden ser estabilizados por los grupos silanoles de la superficie del soporte hasta alcanzar el punto de saturación de dicha superficie. Una vez sobrepasado tal límite, comienza a producirse la oligomerización por agregación de las especies $\text{Cu}^{\delta+}\text{O}^{\delta-}$. Este proceso conduce a la formación de clusters oligonucleares, de estructura lineal, en donde el cobre posee bajo número de coordinación [14,15]. Los nanoclusters podrían ser estabilizados en el interior de los canales mesoporosos debido a la descompensación de carga causada en la estructura silícea por la incorporación de las especies aisladas [16].

Por último, la agregación de las especies $\text{Cu}^{\delta+}\text{O}^{\delta-}$ culmina en la formación de nanopartículas de óxido, cuyo tamaño es suficientemente grande como para que las mismas sean observadas por DRX a alto ángulo. El CuO presenta una banda de absorción a aproximadamente 750 nm que corresponde a una transición de espín ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ de los iones Cu^{2+} con simetría octaédrica [17]. Por lo mencionado anteriormente, el último máximo localizado a 676 nm aproximadamente, podría ser asociado con transiciones d-d del cobre con simetría octaédrica tetragonalmente distorsionada en el CuO. Es conocido que las bandas de absorción en UV-Vis-RD pueden desplazarse hacia menores longitudes de onda cuando el tamaño de la especie decrece, indicando un efecto cuántico por tamaño [18]. La posición relativa de la última contribución, con respecto al CuO en bulk, estaría dando cuenta del efecto mencionado. La distribución en % de área y % p/p de cobre para las especies puede observarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Distribución de especies de cobre.

Muestra	A_{Tot}^a	Cu_{Tot}^b	Especie	% A ^c	% Cu ^d
Cu-TIE-1-20	1070	1,45	$\text{Cu}^{\delta+}$	37,54	0,54
			$(\text{Cu}^{\delta+}\text{O}^{\delta-})_n$	48,37	0,70
			CuO	14,09	0,20

^a A_{Tot} : Área total del material determinada a partir de los datos de adsorción/desorción de N_2 . A_{Tot} de la matriz pura: $1190 \text{ m}^2/\text{g}$.

^bContenido de Cu total (% p/p), AA.

^c% A: Área de cada contribución (%), obtenidas por deconvolución. $R^2=0,9996 - \text{Chi}^2 = 3,60\text{E}-04$.

^d% p/p Cu por especie: $\text{Cu}_{\text{Tot}x}(\% A/100)$.

3.2 Evaluación catalítica

La reacción de oxidación de limoneno en ausencia de catalizador fue llevada a cabo empleando una relación Lim/H₂O₂ y Lim/TBHP 4:1 bajo condiciones estándar, obteniendo para H₂O₂ un valor de X_{Lim} de 0,35 %mol y 7 %mol para TBHP. La Figura 3 muestra la evolución del TON del catalizador sintetizado y caracterizado, en función del tiempo de reacción para las relaciones molares 4:1 y 2:1 Lim/H₂O₂ y Lim/TBHP.

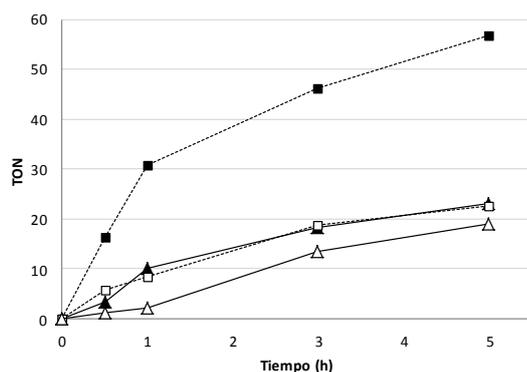


Figura 3. TON en función del tiempo. --■-- (Lim/TBHP 2:1), —▲— (Lim/H₂O₂ 2:1), --□-- (Lim/TBHP 4:1), —△— (Lim/H₂O₂ 4:1) Condiciones de reacción: catalizador = 100 mg, temperatura = 343K, solvente: AcN.

En base a lo reportado previamente por nosotros para la oxidación de ciclohexeno y pineno empleando Cu-MCM como catalizador, los cationes Cu^{δ+} serían los sitios activos de la reacción [19]. Como puede observarse, las relaciones 2:1 para cada oxidante muestran los mayores valores de TON a las 5 h de reacción, lo cual es indicativo de conversiones de limoneno más elevadas debido a la mayor cantidad de oxidante disponible en el medio de reacción, para el mismo contenido de cobre en el material y la misma carga de catalizador.

La Tabla 2 muestra, en % molares, la conversión de limoneno (X_{Lim}), la conversión de oxidante (X_{Ox}) y los rendimientos de las reacciones de epoxidación (Y_{Ep}) y alílica (Y_{Al}) a las 5 h.

Tabla 2. Oxidación de limoneno con H₂O₂ y TBHP sobre Cu-TIE-1-20.

	X _{Lim} (%)	X _{Ox} (%)	Y _{Ep} (%)	Y _{Al} (%)
H₂O₂				
4:1	5,88	74,61	3,45	2,43
2:1	7,54	77,50	5,01	2,53
TBHP*				
4:1	7,37	39,13	0,65	6,72
2:1	19,29	74,78	1,29	18,00

*Los valores de Y_{Ep} y Y_{Al} para TBHP no consideran el terbutanol generado como subproducto de reacción.

Los bajos valores de rendimiento a producto y las elevadas conversiones de ambos oxidantes, estarían indicando una cierta conversión ineficiente de los mismos. Para H₂O₂ las especies más expuestas en el material, óxidos y nanoclusters, serían las responsables de la baja eficiencia por favorecer su conversión a oxígeno y agua [19].

Como productos de epoxidación fueron considerados los epóxidos 1,2 y 8,9, el diepóxido y los glicoles obtenidos por apertura del anillo oxirano. El epóxido 1,2 de limoneno fue identificado en las cromatografías de reacción por contraste con un estándar, mientras que el resto de los compuestos fueron identificados por CG-MS. En tanto, la oxidación alílica incluye carvona, identificada por comparación con el estándar, carveol, perilla aldehído e hidroperóxidos de limoneno, identificados por CG-MS.

Los altos valores a Y_{Al} para TBHP, evidenciados en la Tabla 2, dan cuenta que al emplear este oxidante los productos alílicos se ven favorecidos. El bajo rendimiento a productos de epoxidación puede deberse a que el terbutilhidroperóxido es un oxidante voluminoso, con lo cual dificulta la aproximación del doble enlace del limoneno al intermediario terbutilperoxo-metal, favoreciéndose así el mecanismo radicalario.

En cuanto a la selectividad a productos, la Figura 4 muestra una gráfica radial para las relaciones Lim/TBHP y Lim/H₂O₂ 2:1 a 5 h de reacción. Tal como se puede observar, la reacción con TBHP presenta una elevada selectividad hacia los productos identificados como hidroperóxidos obtenidos por mecanismo radicalario. En tanto, con el empleo de H₂O₂, los productos de epoxidación son favorecidos.

Por último, la estabilidad de la Cu-TIE-1-20 fue investigada realizando reciclos del catalizador usado. Al finalizar la reacción, se recuperó el sólido por filtración, luego se lavó con abundante solvente y se calcinó a 500 °C durante la noche. El material se reutilizó encontrando que la conversión de limoneno fue de 5,31 %mol a las 5 horas de reacción. Actualmente se encuentra bajo estudio el lixiviado de las especies activas, proceso al cual es posible se encuentre asociada la disminución de la actividad del catalizador.

4. Conclusiones

Logró sintetizarse de forma exitosa el tamiz molecular mesoporoso Cu-TIE-1-20, empleando el método de intercambio ion-agente plantilla. El sólido final mostró buena regularidad estructural evidenciada por DRX y elevada superficie específica.

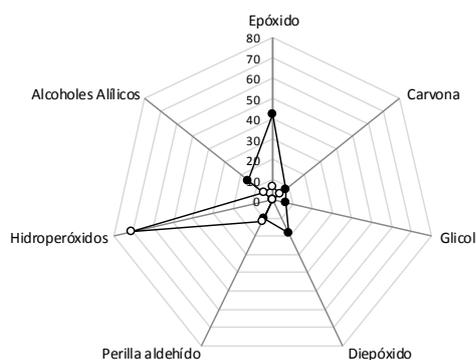


Figura 4. Selectividad a productos. —○— (Lim/TBHP 2:1), —●— (Lim/H₂O₂ 2:1). Condiciones de reacción: catalizador = 100 mg, temperatura = 343K, solvente: AcN. *Alcoholes alifáticos: principalmente carveol.

El análisis del espectro UV-Vis-RD permitió estimar el entorno químico de coordinación de las diferentes especies de cobre en el catalizador. Pudo comprobarse, mediante experimentos blanco, que la presencia del metal en el soporte mesoporoso es importante en el desempeño de la reacción. Teniendo en cuenta los productos obtenidos en las reacciones presentadas, y la potencial utilización de los mismos en la industria, se concluye que el H₂O₂ sería un mejor oxidante a emplear en la oxidación de limoneno sobre Cu-MCM, ya que permite obtener derivados oxigenados de alto valor agregado. El TBHP, a pesar de convertir una mayor proporción de limoneno, favorece la generación hidroperóxidos por vía radicalaria.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET, a la Universidad Tecnológica Nacional (FRC) y al Ministerio de Ciencia y Tecnología, por el soporte financiero. Se agradece especialmente al Sr. Cacace Ruiz Carlos María por sus valiosas contribuciones experimentales.

6. Referencias

- [1] J. Młodzik, A. Wróblewska, E. Makuch, R. Wróbel, B. Michalkiewicz, *Catalysis Today*, 268 (2016) 111.
- [2] *Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds*. R. Sheldon, J. Kochi, New York, Academic Press, 1981.
- [3] A. Wróblewska, E. Makuch, P. Miądlicki, *Catalysis Today*, 268 (2016) 121.
- [4] R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Cara, J.A. Lopez-Sanchez, M. Pagliaro, *Chemical Communications*, 50 (2014) 15288.
- [5] M. Cagnoli, S. Casuscelli, A. Alvarez, J. Bengoa, N. Gallegos, N. Samaniego, M. Crivello,

- G. Ghione, C. Perez, E. Herrero, S. Marchetti, *Applied Catalysis A*, 287 (2005) 227.
- [6] A. Cánepa, C. Chanquía, V. Vaschetti, G. Eimer, S. Casuscelli, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 404 (2015) 65.
- [7] C. Chanquía, A. Cánepa, J. Bazán-Aguirre, K. Sapag, E. Rodríguez-Castellón, P. Reyes, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer, *Microporous and Mesoporous Materials*, 151 (2012) 2.
- [8] L. Charbonneau, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A: General*, 533 (2017) 1.
- [9] A. Bonon, Y. Kozlov, J. Bahú, R. Filho, D. Mandelli, G. Shul'pin, *Journal of Catalysis*, 319 (2014) 71.
- [10] Y. Do, J. Kim, J. Park, S. Park, S. Hong, C. Suh, G. Lee, *Catalysis Today*, 101 (2005) 299.
- [11] G. Eimer, S. Casuscelli, C. Chanquía, V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, *Catalysis Today*, 133–135 (2008) 639.
- [12] S. Meghana, P. Kabra, S. Chakraborty, N. Padmavathy, *Royal Society of Chemistry*, 5 (2015) 12293.
- [13] H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet, *Applied Catalysis B*, 16 (1998) 359.
- [14] V. Elías, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli, G. Eimer, *Applied Catalysis A*, 413–414 (2012) 280.
- [15] N. Cuello, V. Elías, S. Urreta, M. Oliva, G. Eimer, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 3559.
- [16] C. Chanquía, L. Andrini, J. Fernandez, M. Crivello, F. Requejo, E. Herrero, G. Eimer, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 12221.
- [17] S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, S. Tomura, *Microporous and Mesoporous Materials*, 54 (2002) 113.
- [18] N. Cuello, V. Elías, C. Rodriguez Torres, M. Crivello, M. Oliva, G. Eimer, *Microporous and Mesoporous Materials*, 203 (2015) 106.
- [19] A. Cánepa, C. Chanquía, G. Eimer, S. Casuscelli, *Applied Catalysis A: General*, 462–463 (2013) 8.