

Estudio y síntesis de aluminosilicatos ácidos renovables para la valorización de glicerol.

Marina B. Palacios^{1*}; Eliana G. Vaschetto¹; Tiago P. Braga²; Sibele B.C. Pergher²; Marcos A. do Nascimento Júnior²; Paola M. Carraro¹; Griselda A. Eimer¹.

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ-UTN-CONICET), Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, 5000 Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina. Marinap41@outlook.com

²Laboratório de Peneiras Moleculares LABPEMOL Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN 59078-970, Brazil.

Resúmen/Abstract

RESÚMEN - Materiales mesoporosos ácidos fueron obtenidos, empleando rutas de síntesis ecoamigables, a partir de precursores renovables: cáscara de arroz como fuente de silicio y monoestearato de glicerilo como agente moldeante. La síntesis se llevó a cabo por incorporación directa con diferentes contenidos de aluminio. Los sólidos obtenidos, Al-M(x)-MEG ("x"=Si/Al=10, 30, 60 y 100) presentaron mesoporosidad evidenciada por fisisorción de N₂ y comprobada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La muestra Al-M(10)-MEG presentó la mayor introducción del metal en su estructura, evidenciado por estudios de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y corroborada por resonancia magnética nuclear (RMN). FTIR con desorción piridina reveló una cantidad significativa de sitios ácidos en los sólidos, siendo la muestra con mayor contenido de aluminio, la que presentó mayor proporción de sitios ácidos de Lewis y Brønsted. Al-M(10)-MEG fue evaluado en la deshidratación de glicerol bajo flujo de N₂ durante 5 h entre 250 a 350°C. A 250°C se obtuvo la mayor conversión de glicerol (97%), con 88% de selectividad a acetol y 11% a acroleína durante la primera hora de reacción.

Palabras-clave: aluminosilicatos mesoporosos, precursores renovables, acidez, deshidratación de glicerol.

ABSTRACT - Acidic mesoporous materials were obtained using eco-friendly synthetic routes from renewable precursors: rice husk as silicon source and glyceryl monostearate as molding agent. The synthesis was carried out by direct incorporation with different aluminum contents. The obtained solids, Al-M(x)-MEG ("x"=Si/Al=10, 30, 60 and 100) presented mesoporosity evidenced by N₂ physisorption and verified by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The Al-M(10)-MEG sample showed the highest introduction of the metal in its structure, evidenced by Fourier transform infrared (FTIR) studies and corroborated by nuclear magnetic resonance (NMR). FTIR with pyridine desorption revealed a significant amount of acid sites in the solids, with the sample with the highest aluminum content presenting the highest proportion of Lewis and Brønsted acid sites. Al-M(10)-MEG was evaluated during glycerol dehydration under N₂ flow for 5 h at 250 to 350°C. At 250°C the highest conversion of glycerol was obtained (97%), with 88% selectivity to acetol and 11% to acrolein, in the first hour.

Keywords: mesoporous aluminosilicates, renewable precursors, acidity, glycerol dehydration.

Introducción

El paradigma actual de la tecnología química se enfoca en el desarrollo sustentable de los procesos integrando parámetros energéticos y ambientales. Esta tendencia genera promueve el interés por un mayor aprovechamiento de fuentes renovables (1,2). En este contexto, resulta imperativo el estudio de materiales con propiedades avanzadas capaces de satisfacer las actuales demandas. Así, las características estructurales - superficiales de sólidos mesoestructurados tales como los silicatos mesoporosos (estructura uniforme de poros, diámetro de poro controlable entre 2 y 10 nm, altas áreas específicas de ~ 400 m²/g, capacidad de modificación química de su superficie) abren un amplísimo abanico de potenciales aplicaciones químicas

y tecnológicas. Tradicionalmente, la síntesis de materiales como MCM-41 y SBA-15, presenta la necesidad de utilizar surfactantes de distinta naturaleza química como porógenos, frecuentemente tóxicos y de elevado costo (3). Derivados de la industria oleoquímica de gran disponibilidad comercial como el monoestearato de glicerilo (MEG), aparecen como moldeantes económicos muy prometedores. MEG es un porógeno no iónico, altamente disponible y menos costoso que los convencionales (4). Dicha plantilla presenta fácil remoción de la estructura de los sólidos sin necesidad de solventes y la capacidad de generar materiales de mayor estabilidad. A su vez, compuestos como el tetraetilortosilicato (TEOS) han sido las principales fuentes de silicio en la síntesis de materiales. Sin embargo, una opción más sostenible es el uso de ceniza de cáscara de arroz

(RH), un residuo agroindustrial rico en sílice amorfa (5). Esta alternativa no solo reduce costos, sino que también representa una vía más segura y ambientalmente amigable. Además, la incorporación de metales como el aluminio durante la síntesis permite introducir sitios ácidos de distintas características. En conjunto, estos materiales, al combinar un origen renovable con funcionalidad ácida, presentan un gran potencial para ser utilizados en diversas reacciones catalíticas.

En este mismo contexto, la búsqueda de nuevos procesos menos contaminantes y simples, en materia energética ha impulsado la producción de energías alternativas como el biodiesel. Este compuesto presenta bajo contenido de sustancias tóxicas y una eficiencia de combustión comparable con los combustibles tradicionales (6). Además, es biodegradable y fácil de manejar. Dentro de su proceso productivo, como corriente de subproducto, se encuentra el glicerol. Debido a su baja pureza y costo, usualmente es eliminado como desperdicio o quemado como combustible en las calderas. Así la acumulación del glicerol crudo no sólo frena el desarrollo de la industria del biodiesel, sino que además crea problemas económicos y ambientales. A fin de abordar estos inconvenientes y dar valor agregado al glicerol, se han desarrollado diversas rutas de conversión catalítica como la deshidratación, oxidación, hidrogenólisis y esterificación (7–9). La deshidratación de glicerol a altas temperaturas bajo flujo de N_2 , catalizada por sitios ácidos, es una alternativa prometedora para la obtención de productos como acroleína o acetol, compuestos de gran interés industrial principalmente en la industria de los polímeros y química fina (8).

Así, el presente trabajo se orienta a la obtención, mediante síntesis directa con aluminio, de novedosos catalizadores ácidos, empleando sílice RH como fuente natural, y económica, y MEG como porógeno sustentable y de alta disponibilidad bajo condiciones más limpias y sencillas. Dichos catalizadores, a su vez, son evaluados en la reacción de deshidratación de glicerol, a fin de contribuir a la valorización de glicerol y promover una alternativa para aumentar la eficiencia del proceso productivo de biodiesel.

Experimental

Síntesis de los materiales.

Los materiales sólidos fueron obtenidos mediante incorporación directa de aluminio al gel de síntesis, seguida de tratamiento térmico. Para ello, se utilizó silicato de sodio como fuente de silicio, el cual se preparó a partir de cáscara de arroz calcinada (RHA), tratada con una solución de hidróxido de sodio a 80 °C bajo agitación magnética durante un tiempo determinado, y posteriormente filtrada. El monoestearato de glicerilo (MEG) se empleó como agente estructurante y etanol como disolvente. Además, se añadió fluoruro de sodio para favorecer la condensación de la sílice. Como fuente de aluminio se utilizó aluminato de sodio,

incorporado a la mezcla a 60 °C bajo agitación constante. El gel resultante fue sometido a un tratamiento hidrotérmico a 85 °C durante tres días en reactores de vidrio. Tras este proceso, las muestras se secaron en estufa y el agente plantilla fue removido por calcinación con aire a temperatura controlada. Los sólidos fueron denominados Al-M(x)-MEG, siendo “x” la relación molar Si/Al (10, 30, 60 y 100).

Caracterización de los materiales

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados texturalmente mediante isoterma de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C (77 K), utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020 versión 2.00. Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío a 250 °C durante 6h. El área superficial específica (BET) se calculó mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller en el rango de presión relativa p/p_0 : 0,01 – 0,25. El volumen de poro y el diámetro de poro se determinaron mediante el método de Villaroel-Barrera-Sapag (VBS). Estudios de microscopía electrónica (SEM-EDS) se llevaron a cabo utilizando el equipo FeSEM de Karl Zeiss modelo Sigma. A su vez, se realizaron micrografías electrónicas de transmisión (TEM) con un equipo JEOL JEM 2100-plus. Para los análisis de espectroscopía del infrarrojo (IR-TF) se empleó el equipo Nicolet iS10, Thermo Scientific. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido se registraron a temperatura ambiente bajo la técnica de “magic angle spinning” (MAS), utilizando un espectrómetro Bruker AV400-IIIHD. Los espectros de RMN MAS de ^{27}Al se registraron con una sonda de 3,2 mm, con una longitud de pulso $<\pi/12$ y un retardo de reciclado de 1 s, centrifugando las muestras a 20 kHz. Finalmente, se llevaron a cabo estudios de adsorción-desorción de piridina seguida por espectroscopía de IR (FTIR-Py).

Actividad catalítica

Inicialmente, el sólido Al-M(10)-MEG fue evaluado en la reacción de deshidratación del glicerol en fase gaseosa, bajo presión atmosférica. Para ello, se utilizó un reactor de lecho fijo y se emplearon 200 mg de catalizador. Como primer paso, se llevó a cabo un pretratamiento con flujo de N_2 (30mL/min) a 350°C a fin de eliminar moléculas adsorbidas en la superficie del material. Luego se realizó la reacción, en las mismas condiciones de flujo y la temperatura se evaluó en 250 °C, 300 °C y 350 °C. Se empleó una solución acuosa de glicerol al 10 % p/p la cual fue vaporizada sobre el lecho catalítico, manteniendo un caudal de 3,6 mL·h⁻¹. Los productos gaseosos se recolectaron condensados cada 60 min. El tiempo máximo de evaluación fue de 300 min.

Resultados e Discusión

Se llevó a cabo la adsorción y desorción de N_2 con el fin de analizar las propiedades texturales de los materiales.

Todos los sólidos presentaron isotermas de tipo IV (Figura 1 (C)) con bucles de histéresis de H2 (b) según la clasificación IUPAC 2015, siendo típicos de estructuras mesoporosas con forma y tamaño de los poros no uniformes (10,11). En los sólidos con mayor contenido de aluminio, un cambio en la forma del bucle de histéresis observado, sugiere modificaciones en la geometría porosa como resultado de la incorporación de altas concentraciones del metal. Asimismo, en estas muestras, la etapa de condensación capilar tiene lugar a una presión relativa menor.

En la tabla 1 se muestra la composición química y las propiedades texturales de las muestras calcinadas. El área superficial obtenida se encuentra en un rango de 260 a 471 m²/g, características de este tipo de sólidos. Los diámetros de poro, calculados mediante el método VBS, corresponden a los de materiales mesoporosos (12). Estos diámetros tienden a disminuir en las muestras con mayor contenido de aluminio incorporado al gel, lo cual corrobora los resultados previamente discutidos.

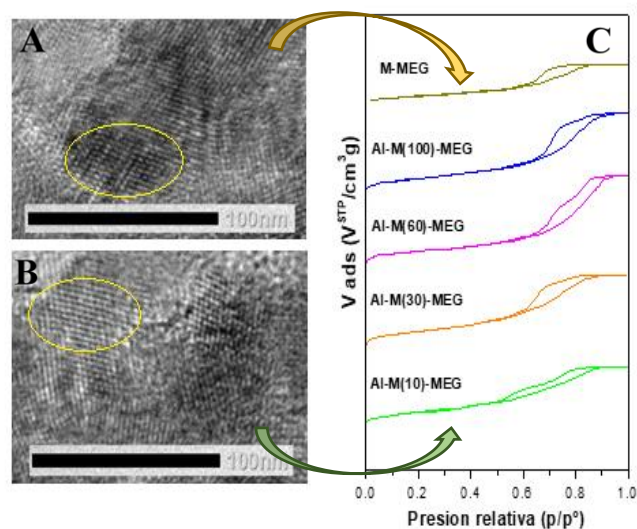


Figura 1. Micrografías TEM. (A): M-MEG; (B): Al-M(10)-MEG (C): Isotermas de Fisisorción de N₂.

La estructura mesoporosa fue verificada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 1 se muestran imágenes correspondientes a materiales representativos. La **Figura 1(A)** muestra la vista frontal de los poros de disposición hexagonal. La **Figura 1(B)** evidencia regiones con mesocanales rectos alineados a lo largo del eje longitudinal (13,14). Estos resultados son consistentes con aquellos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N₂ para materiales no homogéneos. Es importante señalar que, luego de la incorporación de aluminio, la estructura del material se conservó.

Tabla 1. Propiedades texturales y composición química de los materiales sintetizados.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Cont. de Al (%p/p)	Diámetro de poro (nm)	Área 960/800
Al-M(10)-MEG	393	2,93	7,11	0,714
Al-M(30)-MEG	474	0,85	8,62	0,706
Al-M(60)-MEG	340	0,33	10,80	0,670
Al-M(100)-MEG	396	0,10	10,28	0,640
M-MEG	260	-	8,60	0,440

El contenido de aluminio en los materiales fue confirmado inicialmente mediante análisis SEM-EDS (**Tabla 1**), donde se observó que el mismo aumentaba al disminuir la relación Si/Al, en concordancia con las proporciones adicionadas durante la síntesis. Para profundizar en la caracterización y confirmar la incorporación del heteroátomo en la red estructural del material, se emplearon técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN). Los espectros IR en el rango de 1600–400 cm⁻¹ de los materiales sintetizados (figura no mostrada) presentan las principales bandas descritas en la literatura para materiales mesoporosos: 1243, 1081, 800 y 458 cm⁻¹, correspondientes a modos de estiramiento del enlace Si-O-Si(12,15) Además, fue observada una banda a 960 cm⁻¹, la cual puede atribuirse al solapamiento de las señales correspondientes a los grupos Si-O-H y Si-O-Al (15,16). Con el objetivo de evidenciar la incorporación del aluminio en la estructura, se analizó la variación de la relación entre las absorbancias integradas de las bandas situadas en 960 y 800 cm⁻¹ (**Tabla 1**). Los resultados mostraron que la relación entre las absorbancias aumenta proporcionalmente con el contenido de metal empleado durante la síntesis, lo que puede interpretarse como una evidencia de la incorporación efectiva del aluminio en la estructura. Este comportamiento es coherente con los datos obtenidos por SEM-EDS (**Tabla 1**), donde se observa que el incremento del contenido de aluminio en los materiales se corresponde con los porcentajes teóricos previstos para su incorporación.

A fin de caracterizar el entorno local del núcleo de aluminio en estructuras mesoporosas se llevaron a cabo experimentos de RMN. En los espectros de todas las muestras (figura no mostrada) fue observado un pico alrededor de 50 ± 2 ppm correspondiente al aluminio tetraédrico (reemplazando al Si en la estructura) y un pico a

0 ± 2 ppm atribuido al aluminio extra red en coordinación octaédrica (1,16,17). En el sólido Al-M(10)-MEG se pudo observar el predominio de aluminio tetraédrico (intra red). Así, las condiciones de síntesis permitieron incorporar y estabilizar dentro de la estructura altas cantidades de Al tetraédrico (cerca del 2,9 % en peso) en las muestras sintetizadas con mayor contenido de Al. Para los sólidos con contenidos menores del metal, predominó la orientación octaédrica del mismo.

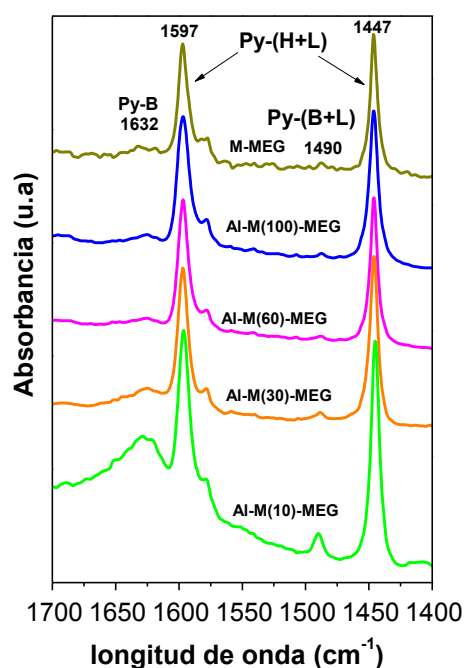


Figura 2. Espectros FTIR-Py de los sólidos sintetizados.

Con el objetivo de identificar la naturaleza ácida de las muestras, estas se analizaron mediante adsorción y desorción de piridina, seguida de espectroscopía FTIR. La **Figura 2** presenta los espectros FTIR-Py a temperatura ambiente para todas las muestras sintetizadas. Se puede observar que en todos los materiales se detectaron bandas a 1597 y 1447 cm^{-1} incluyendo al material puro (16). Así, estas señales pueden ser atribuidas a la contribución de dos señales: piridina coordinada a grupos silanol y a sitios ácidos de tipo Lewis en las muestras con aluminio. Asimismo, se registró una banda a 1632 cm^{-1} en todos los sólidos, la cual se asocia a la interacción de la piridina con sitios ácidos de Brønsted (16). La muestra Al-M(10)-MEG mostró una mayor intensidad de sitios ácidos de Lewis y Brønsted, entretanto, para los sólidos con menor contenido del metal, las intensidades de dichas bandas fueron menores. Las áreas integradas de las bandas correspondientes a los sitios ácidos de Brønsted (1632 cm^{-1}) y Lewis (1597 y 1447 cm^{-1}) se cuantificaron y son mostradas en la Tabla 2. Los resultados indican que un mayor contenido de aluminio en

el sólido se traduce en una mayor proporción de sitios ácidos. Además, la banda observada a 1490 cm^{-1} , considerada representativa de la contribución conjunta de ambos tipos de acidez (Brønsted y Lewis), mostró una intensidad con aumento proporcional al contenido de aluminio en las muestras.

Tabla 2. Áreas integradas de bandas correspondientes a sitios ácidos.

Muestra	Área 1447 cm^{-1}	Área 1597 cm^{-1}	Área 1632 cm^{-1}
Al-M(10)-MEG	3,12	1,58	1
Al-M(30)-MEG	2,18	1,37	0,32
Al-M(60)-MEG	1,93	1,30	0,16
Al-M(100)-MEG	1,75	1,26	0,08

Para analizar la fuerza de los sitios ácidos en los materiales, se registraron espectros luego de la adsorción de piridina y su posterior evacuación a temperatura ambiente, 50, 100 y 200 $^{\circ}\text{C}$ (figura no mostrada). La muestra Al-M(10)-GM presentó una alta proporción de sitios ácidos de Brønsted, evidenciada por la elevada intensidad de la banda a 1632 cm^{-1} a temperatura ambiente (**Figura 2**); sin embargo, esta señal tiende a desaparecer tras la desorción a 50 $^{\circ}\text{C}$, lo que indica que dichos sitios ácidos de Brønsted son de carácter débil. Este hecho resulta interesante, ya que se ha informado ampliamente que la presencia de sitios ácidos de Brønsted fuertes conduce a reacciones indeseables que promueven la deposición de coque (18). A su vez, en dicha muestra las bandas características a piridina coordinada a sitios ácidos de Lewis se observaron hasta los 200 $^{\circ}\text{C}$. Este comportamiento, además de confirmar nuevamente la presencia de sitios ácidos de Lewis, indica que estos son de carácter fuerte.

Actividad catalítica

El catalizador con las mejores propiedades texturales y mayor proporción de sitios ácidos, Al-M(10)-MEG, fue evaluado en la reacción de deshidratación de glicerol en fase gaseosa. En la **Figura 3 (A)** se presentan los resultados catalíticos de conversión a diferentes tiempos de reacción para las tres temperaturas evaluadas. Se puede observar que en todos los casos, la conversión del glicerol alcanza valores máximos durante la primer hora de reacción y luego en la segunda hora de reacción, se muestra una caída en la actividad de los catalizadores. En la **Figura 3 (B)** se muestran los valores de selectividades media por cada temperatura de reacción analizada. La evaluación llevada a

cabo a 250 °C, presentó la mejor conversión de glicerol (97%) con una selectividad del 88% a acetol y 11% a acroleína en la primer hora de reacción. A mayores temperaturas, la conversión de glicerol disminuye posiblemente debido a una posible sinterización y a la formación de depósitos de coque que podrían estar bloqueando los sitios ácidos y en consecuencia, disminuyendo la actividad catalítica del catalizador. La selectividad en los materiales se puede considerar dependiente del tipo de sitios ácidos que contienen (8,19). En este sentido, los sitios ácidos de Brønsted favorecen la formación de acroleína, mientras que los sitios ácidos de Lewis están asociados con la producción de acetol. Por lo tanto, dichos resultados, coinciden con la alta proporción de sitios ácidos presentes en el material evaluado. Para las determinaciones a 300°C y 350 °C, la conversión mantuvo valores similares durante la primer hora de reacción (alrededor de un 63%). Para tiempos mayores de reacción, la evaluación a 350°C obtuvo mayor conversión a diferencia de la determinación a 300°C.

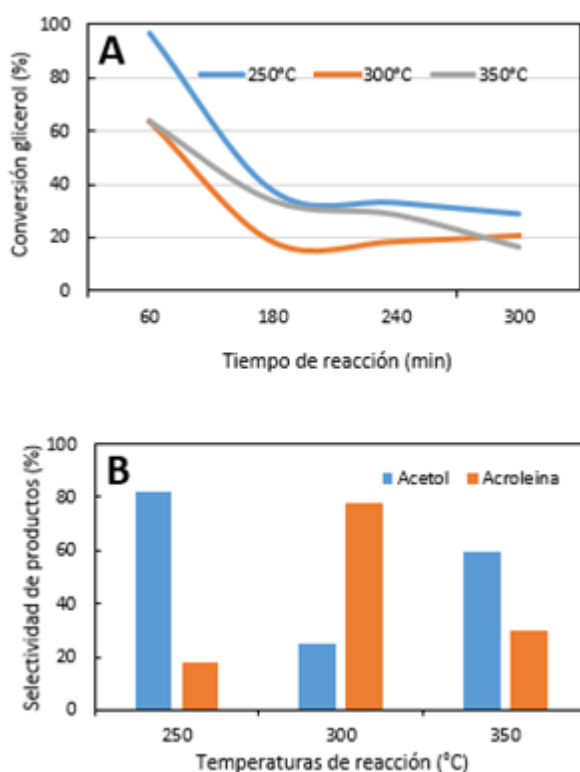


Figura 3. (A): Conversión de glicerol con respecto al tiempo de reacción. (B): Selectividades hacia acetol y acroleína.

A medida que aumentó la temperatura, la selectividad de acetol disminuyó, mientras que la selectividad de acroleína fue mayor en la determinación a 300°C, posiblemente

debido a la formación in-situ de pseudo- sitios ácidos de Brønsted a partir de sitios ácidos de Lewis, considerando que se trata de una solución acuosa con alta cantidad de vapor de agua. Para la evaluación a la temperatura mas alta, la selectividad de la acroleína disminuyó. Este hecho, al igual que el aumento en la conversión de glicerol antes mencionado, podría deberse a la generación de reacciones secundarias que llevan a una deposición de carbono en la superficie del sólido luego de un aumento de la temperatura de reacción.

Conclusiones

Silices ácidas mesoporosas se prepararon exitosamente a partir de precursores renovables: ceniza de cascarilla de arroz como fuente de silicio y monoestearato de glicerilo como moldeante de la estructura, mediante una metodología limpia y sencilla (Sol-Gel) con incorporación directa de aluminio en el gel de síntesis. La estructura mesoporosa de los sólidos fue corroborada por fisisorción de N₂ y TEM. La presencia de Al se evidenció por SEM-EDS y FTIR, y la introducción del metal en la estructura se confirmó por RMN. Al-M(10)- MEG obtuvo la mayor incorporación de aluminio y a su vez, mostró la mayor proporción e intensidad de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted. El material Al-M(10)-MEG se evaluó en la reacción de deshidratación de glicerol en fase gaseosa. Se evaluaron tres temperaturas diferentes durante cinco horas de reacción. La mayor conversión de glicerol se logró a 250°C, alcanzando un 97% en la primer hora de reacción con una selectividad del 88% a acetol y un 11% de selectividad a acroleína. A mayores temperaturas de reacción, la conversión fue menor mientras que la mayor selectividad hacia acroleína se logró a la temperatura de reacción de 300°C. A su vez, la posible formación de coque dentro de los mesocanales del material, y la generación de reacciones secundarias, así como también el fenómeno de sinterizado, podrían influenciar dichos resultados catalíticos mencionados. De esta manera, se concluye que a través del empleo de precursores renovables y la aplicación de metodologías ecoamigables es posible la generación de materiales con un elevado potencial para ser utilizados en la valorización de glicerol, a fin de contribuir a la eficiencia y sustentabilidad en procesos químicos, como la producción de biodiesel.

Agradecimientos

G.A.E., E.G.V., M.P.C. y M.B.P. agradecen a CONICET y a la UTN-FRC por el apoyo financiero. M.B.P agradece a T.P. B, S.B.C.P y LABPEMOL-UFRN por la contribución a esta investigación durante la estancia abril-agosto 2025. M.B.P agradece a CAPES por la oportunidad de la estancia bajo el programa “Move la América”.

Referencias

1. Vaschetto, Ochoa Rodríguez, Pérez Pariente, E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2023**, 360, 112719.
2. Carraro, P. M.; Benzaquén, T. B.; Eimer, G. A. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, 28 (19), 23707–23719.
3. Elías, V. R.; Cuello, N. I.; Andrini, L.; Félix, ; Requejo, G.; Oliva, M. I.; Eimer, G. A. *J. Porous Mater.* **2018**, 25, 789–799.
4. Peña, J.; Procesos, G.; Aplicados, F. *Año* **2008**, 75, 207–216.
5. Khoshbin, R.; Karimzadeh, R. *Adv. Powder Technol.* **2017**, 28 (3), 973–982.
6. Xia, S.; Yuan, Z.; Wang, L.; Chen, P.; Hou, Z. *Bioresour. Technol.* **2012**, 104, 814–817.
7. Gatti, M. N.; Lombardi, B.; Gazzoli, D.; Santori, G. F.; Pompeo, F.; Nichio, N. N.; Demonceau, A.; Dragutan, I.; Dragutan, V. *Catal. 2017, Vol. 7, Page 6* **2016**, 7 (1), 6.
8. Lopes, A. M. S.; Júnior, M. A. do N.; Valentini, A.; Pergher, S. B. C.; Braga, T. P. *Catal. Today* **2025**, 451 (October 2024).
9. Nda-Umar, U. I.; Ramli, I.; Taufiq-Yap, Y. H.; Muhamad, E. N. *Catal. 2019, Vol. 9, Page 15* **2018**, 9 (1), 15.
10. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87 (9–10), 1051–1069.
11. Grosman, A.; Ortega, C. **2008**, No. Figure 2, 3977–3986.
12. Vaschetto, E.; Pecchi, G. A.; Casuscelli, S. G.; Eimer, G. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 200, 110–116.
13. Elías, V.; Sabre, E.; Sapag, K.; Casuscelli, S.; Eimer, G. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, 413–414, 280–291.
14. Rodrigues, S.; Uma, S.; Martyanov, I. N.; Klabunde, K. J. **2004**, 165, 51–58.
15. Vaschetto, E. G.; Casuscelli, S. G.; Eimer, G. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 268 (November 2017), 170–177.
16. Vaschetto, E.; Monti, G. A.; Herrero, E. R.; Casuscelli, S. G.; Eimer, G. A. *Applied Catal. A, Gen.* **2013**, 453, 391–402.
17. Eimer, G. A.; Pierella, L. B.; Monti, G. A.; Anunziata, O. A. *Catal. Letters* **2002**, 78 (1–4), 65–75.
18. Zhao, S.; Wang, W. D.; Wang, L.; Wang, W.; Huang, J. *J. Catal.* **2020**, 389, 166–175.
19. Li, X.; Huang, L.; Kochubei, A.; Huang, J.; Shen,

W.; Xu, H.; Li, Q. *ChemSusChem* **2020**, 13 (18), 5073–5079.