

# Efecto de la variación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la oxidación de trans-2-hexen-1-ol empleando V-MCM-41

## Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variation on the oxidation of trans-2-hexen-1-ol using V-MCM-41

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

### Doctorando:

**Belén Melisa Viola**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba – Argentina  
bviola@frc.utn.edu.ar

### Directora:

**Sandra Graciela Casuscelli**

### Codirectora:

**Analía Laura Cánepa y Griselda Alejandra Eimer**

### Resumen

Se estudió la reacción de oxidación del alcohol trans-2-hexen-1-ol empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, acetonitrilo como solvente y materiales del tipo MCM-41 como catalizadores. Para ello, se sintetizaron sólidos con vanadio que fueron caracterizados por área específica, DRX, UV-Vis RD e ICP. Los materiales obtenidos presentaron elevada área y el ordenamiento estructural característico de la familia MCM-41. La evaluación catalítica mostró que las mejores conversiones molares de alcohol se lograron con V-MCM-41(0,17%) y una relación molar sustrato/oxidante: 4/1. Al incrementar el oxidante, las conversiones molares de alcohol disminuyeron debido al aumento de agua en el medio. Esto podría explicarse por la adsorción preferencial del agua sobre los centros de vanadio además de la relación proporcional observada entre lixiviado y agua. Aplicando una relación molar 4/1 se lograron conversiones de trans-2-hexen-1-ol cercanas al 15% con selectividades del 50,42% mol, 47,85% mol y 1,72% mol para 2-hexanal, 2,3-epoxihexanol y ácido trans-2-hexenóico, respectivamente.

Palabras clave: materiales mesoporosos, oxidación, agua, biomasa.

### Abstract

The results of the oxidation reaction of alcohol trans-2-hexen-1-ol using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant, acetonitrile as solvent and MCM-41 type materials as catalysts was studied. Solids with vanadium were synthesized and characterized by specific area, XRD, UV-Vis RD and ICP. The materials presented a high area and the characteristic structural arrangement of the MCM-41 family. The catalytic evaluation showed that the best alcohol molar conversions were achieved with V-MCM-41(0.17%) and with a substrate/oxidant molar ratio: 4/1. As the concentration of the oxidant increased, the molar conversions of alcohol was decreased as a consequence of the water increase in the medium. This could be explained by the preferential adsorption of water on the centers of vanadium and by the proportional relationship observed between the leachate and the water. Thus, applying a 4/1 molar ratio, trans-2-hexen-1-ol conversions close to 15% were achieved with selectivities of 50.42 mol%, 47.85 mol% and 1.72 mol% for 2-hexanal, 2,3-epoxyhexanol and trans-2-hexenoic acid, respectively.

Keywords: mesoporous materials, oxidation, water, biomass.

## Introducción

Los aceites esenciales son compuestos orgánicos y volátiles que se encuentran en la vegetación y cumplen un rol importante en el ciclo de vida de las plantas. La emisión de estos compuestos a la atmósfera depende de factores como la luz, el agua y la humedad, así como también de la interacción de las plantas con otros vegetales, animales y microorganismo (Camilo Marín-Loaiza & Céspedes, 2007: 328-338). Una de las principales funciones de los compuestos volátiles consiste en el mecanismo de defensa. Así, antes situaciones de daño o estrés, las plantas liberan volátiles de seis átomos de carbono (Pang, 2015: 196-197) que actúan como bactericidas, fungicidas e insecticidas (Farag & Paré, 2002: 545-546; Camilo Marín-Loaiza & Céspedes, 2007: 328-3389). Entre ellos, el trans-2-hexen-1-ol, uno de los alcoholes responsables del aroma característico de las plantas. Este compuesto se encuentra en abundancia en las hojas verdes y en las bayas de las uvas (Watkins & Wijesundera, 2006: 595), en los arándanos (Du & Rouseff, 2014: 4537), kiwi (Talens et al., 2003: 636) y damascos (Gokbulut & Karabulut, 2012: 1100), entre otros. Mediante la oxidación de esta molécula pueden obtenerse intermediarios estratégicos para la industria química, agroquímica, de fragancias y farmacéutica (Sienel et al., 2008). Además, la oxidación de alcoholes es reconocida como una de las transformaciones fundamentales dado que los compuestos carbonílicos obtenidos son utilizados como intermediarios en la síntesis de químicos finos (Mizuno, 2009: 157). Particularmente, el trans-2-hexenal es utilizado como fumigante natural y controlador de plagas (Ma et al., 2017: 206-207), mientras que los epóxidos son empleados en la producción de polímeros y en la industria de la química fina (Geravand et al., 2019: 1)

Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 presentan una estructura hexagonal con un arreglo regular de poros. Entre sus características principales se encuentran su elevada área específica y el tamaño de sus poros, que los convierte en materiales atractivos para reacciones con moléculas voluminosas. La incorporación de diferentes átomos en las paredes del poro abrió la posibilidad del uso de los tamices moleculares en el campo de la catálisis (Farzaneh et al., 2004: 203). Así, el V-MCM-41 ha sido utilizado en múltiples reacciones de oxidación utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante (Zhao et al., 2020: 1424-1435 ; Xu et al., 2006: 48-56; Wu et al., 2014: 70-75).

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la reacción de oxidación del alcohol trans-2-hexen-1-ol en fase líquida, empleando MCM-41 modificados con V como catalizador y variando la concentración del oxidante ( $H_2O_2$ ).

## Experimental

### *Síntesis de catalizadores*

La síntesis de los materiales mesoporosos se realizó mediante el método sol-gel según lo dispuesto por Elias et al. (2009). Se empleó tetraetil ortosilicato (TEOS, Aldrich 98%) como fuente de silíceo, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr, Merk 99%) como agente director de estructura y una solución 2M de hidróxido de sodio (NaOH) para ajustar el pH en 11. Las relaciones molares del gel inicial fueron: Si/metal=60, OH/Si=0,5, CTABr/Si=0,12 y  $H_2O/Si=132$ .

Para llevar adelante la síntesis, se colocó la cantidad necesaria de agua destilada y NaOH en un recipiente. Posteriormente, se incorporó el CTABr a 40 °C (313,15 K) para favorecer su disolución. A continuación, se agregó el TEOS gota a gota, a temperatura ambiente, y la mezcla se mantuvo en agitación magnética vigorosa durante 4 h. Posteriormente, la síntesis permaneció en agitación durante 3 h más a 70 °C (343,15 K). El gel obtenido se filtró y lavó con agua destilada hasta obtener un pH neutro. A continuación, el sólido obtenido se secó en un horno a 60 °C (333,15 K) por 12 h. Para remover el agente director de estructura, el material se calcinó a 500 °C (773,15 K) bajo flujo de  $N_2$  durante 6 h empleando una rampa de calentamiento de 2 K/min. Luego, se calcinó a 500 °C (773,15 K) bajo flujo de aire durante 6 h. Así, se obtuvo la matriz silícea pura denominada MCM-41. Para sintetizar materiales mesoporosos modificados con vanadio, posterior a la adición del TEOS, la mezcla permaneció en agitación durante 30 min y se añadió la fuente del metal  $VO(SO_4) \cdot H_2O$  (sulfato de vanadilo, Aldrich 99,99%) disuelta en agua. La síntesis permaneció 7 h en agitación a temperatura ambiente. Finalmente, el gel obtenido fue filtrado, lavado, secado y calcinado como se describió anteriormente. Así, se obtuvo el denominado V-MCM-41 (X%) donde, entre paréntesis, se indica el % P/P real de metal incorporado que se determinó mediante ICP-OES.

### *Caracterización fisicoquímica*

Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante área específica empleando un Chemisorb de Micromeritics 2700. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos en un difractor X'Pert Pro PANalytical con una configuración de  $2\theta$  entre 2° y 70°. El UV-Visible con reflectancia difusa (UV-Vis RD) se obtuvo empleando un espectrómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora tipo RSA-PE-20, en el rango de 200–900 nm. La espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se realizó empleando un espectrofotómetro Agilent Technologies 5110.

### Evaluación catalítica

Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo en un reactor batch de vidrio de 10 mL conectado a un condensador de reflujo. Se empleó acetonitrilo (Sintorgan, 99,5%) como solvente, trans-2-hexen-1-ol (Sigma Aldrich, 96%) como reactivo, peróxido de hidrógeno (Cicarelli, 30%) como oxidante y los materiales sintetizados (MCM-41 y V-MCM-41) como catalizadores. Con el fin de mantener la temperatura de reacción en 70 °C (343,15 K), el reactor fue sumergido en un baño conectado a un controlador de temperatura. Además, se empleó agitación magnética vigorosa para obtener una mezcla de reacción homogénea. En una reacción típica, el volumen de reacción empleado fue de 7 mL, la concentración de catalizador de 9 g/L y la relación molar solvente/reactivo fue igual a 10/1. Se estudiaron distintas relaciones molares de sustrato/oxidante que se calcularon manteniendo constante el reactivo y variando la cantidad de oxidante con el fin de observar la influencia del peróxido de hidrógeno y del agua en el desarrollo de la reacción. El tiempo total de reacción evaluado fue de 5 h, período durante el cual se extrajeron distintas muestras de reacción mediante la boca lateral del reactor. Cada muestra extraída se filtró empleando un filtro Milipore para recuperar el catalizador y poder analizar las muestras mediante cromatografía gaseosa empleando un Agilent 7820 A equipado con una columna capilar HP-1 y un detector FID. La identificación de los productos de reacción se realizó mediante cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masa Thermo Scientific TSQ 8000 EVO. Usando el método de normalización de área mediante factor de respuesta, obtenido mediante curvas de calibración, se calculó el porcentaje de cada componente en las muestras de reacción. El consumo de oxidante se midió utilizando titulación yodométrica.

## Resultados

### Caracterización fisicoquímica

El valor de área que presentó la matriz MCM-41 fue de 1250 m<sup>2</sup>/g, mientras que los materiales con vanadio presentaron áreas de 1117 m<sup>2</sup>/g y 1183 m<sup>2</sup>/g para el V-MCM-41 (0,1%) y V-MCM-41 (0,17%), respectivamente. La disminución en el área, respecto de la matriz, probablemente se deba a un bloqueo parcial de los mesoporos generado por nanoclusters de V y/o partículas de óxidos de tamaño inferior a 5 nm (Chanquía et al., 2016: 173-175). Los patrones de difracción de rayos X (DRX) a bajo ángulo (Figura 1A) evidencian un buen ordenamiento estructural demostrado por las señales de los planos (100), (110) y (200) presentes en los materiales del tipo MCM-41. A alto ángulo (Figura 1B), tanto para la matriz como para los materiales con V, se observa un hombro ubicado a 2θ=23.3° representativo del carácter amorfo de estos materiales. Los sólidos modificados con V no presentaron señales características de óxidos metálicos, esto sugiere que el V se encuentra disperso en el material y/o que, en el caso de existir especies de óxidos, serían partículas o nanoclusters con tamaños inferiores a la detección del equipo.

En la Figura 2 se presenta el UV-Vis RD de los materiales sintetizados, sin incluir a la matriz sílicea pura ya que no presenta absorción en la longitud de onda analizada. Como puede observarse, ambos materiales con vanadio presentaron una banda centrada a 250 nm correspondiente a las especies metálicas aisladas y tetraédricamente coordinadas con oxígeno (Wu et al., 2014: 73). Sin embargo, el material con mayor contenido de metal mostró una señal en el rango de 350-500 nm que podría ser asignada a nanoclusters de vanadio y vanadios coordinados octaédricamente (Cánepa et al., 2015: 67-68).

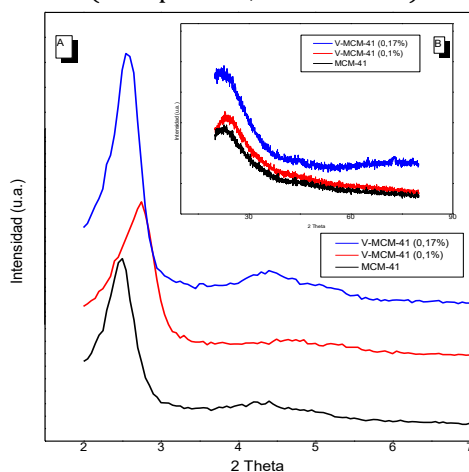


Figura 1A: DRX a bajo ángulo de MCM-41, V-MCM-41 (0,1%) y V-MCM-41 (0,17%). Figura 1B: DRX a alto ángulo de MCM-41, V-MCM-41 (0,1%) y V-MCM-41 (0,17%)

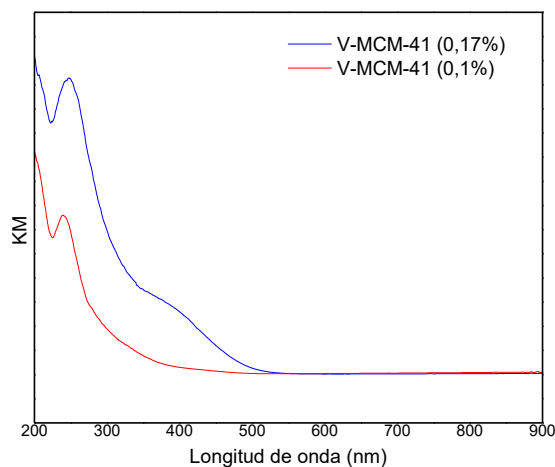


Figura 2: UV-Vis RD de V-MCM-41 (0,1%) y V-MCM-41 (0,17%)

### Evaluación catalítica

El estudio catalítico comenzó con el diseño de blancos de reacción. En primer lugar, se evaluó la estabilidad del oxidante frente a la temperatura de trabajo. Así, se realizó una reacción sólo con solvente y oxidante a 70 °C, sin reactivo ni catalizador. Los resultados demostraron que, a la temperatura analizada, no hubo descomposición térmica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante las 5 h evaluadas. Con el fin de conocer las conversiones de trans-2-hexen-1-ol obtenidas sin catalizador, se realizaron reacciones empleando solvente y distintas relaciones molares sustrato/oxidante: 1/1, 2/1 y 4/1. Para todos los casos analizados, las conversiones de trans-2-hexen-1-ol obtenidas no superaron el 3% molar evidenciando la necesidad de incluir un catalizador. Por otro lado, se evaluó la performance catalítica de la matriz sílicea pura MCM-41 obteniéndose una conversión cercana al 2% molar. Por último, se realizó otro blanco empleando trans-2-hexen-1-ol, solvente y V-MCM-41 (0,17%), sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Bajo esas condiciones, la conversión de trans-2-hexen-1-ol fue inferior al 1% molar. Estas dos últimas experiencias dejan evidencia de la necesidad de incorporar un oxidante y un catalizador activo en el medio de reacción para lograr mayores conversiones.

Los materiales sintetizados V-MCM-41 (0,1%) y V-MCM-41 (0,17%) se evaluaron en la reacción de oxidación del alcohol trans-2-hexen-1-ol empleando relaciones molares sustrato/oxidante iguales a: 1/1, 2/1 y 4/1. Al comparar las conversiones de alcohol en las mismas condiciones de reacción, puede observarse que un incremento en la carga de vanadio favorece la conversión de sustrato, logrando los mejores resultados con V-MCM-41 (0,17%) (Figuras 3A y 4A). Por otro lado, al variar las relaciones molares sustrato/oxidante, las conversiones de alcohol obtenidas siguieron el orden: 4/1 > 2/1 > 1/1 (Figura 3A y Figura 4A), aunque con el material de mayor contenido de vanadio y una relación molar sustrato/oxidante 4/1, la reacción se frena a la hora, observándose una conversión de alcohol superior con una relación molar 2/1, luego de 3h de reacción. Este comportamiento se debe a que el consumo del oxidante es del orden del 95% para la relación molar 4/1 (Figura 5B), lo que impidió obtener mayores conversiones de alcohol a mayores tiempos de reacción. Con el fin de interpretar los resultados obtenidos, es necesario remarcar que los moles de sustrato se mantuvieron constantes en todas las relaciones molares, mientras que los moles de oxidante fueron modificados. En la Tabla 1 se presentan las concentraciones molares iniciales para cada relación molar sustrato/oxidante analizada.

Concentraciones iniciales	Relaciones molares sustrato/oxidante		
	4/1	2/1	1/1
[trans-2-hexen-1-ol]	1,48	1,42	1,42
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	0,37	0,72	1,32
[Agua]	1,63	3,17	5,89

Tabla 1: Concentraciones molares iniciales de reacción para las distintas relaciones molares estudiadas

Como puede observarse, el incremento en la concentración de peróxido de hidrógeno viene acompañado de un aumento, notablemente superior, del agua en el medio de reacción. Esto se debe a que el peróxido de hidrógeno utilizado es una solución acuosa de concentración 30% P/P. Debido a esto, el efecto del aumento del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> queda enmascarado frente al elevado incremento del agua que lo acompaña. Así, la relación molar con mayor concentración de oxidante presentó la menor conversión de trans-2-hexen-1-ol, obteniendo resultados diferentes a los esperados, ya que al incrementar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se esperaba que las conversiones de alcohol se incrementaran. La tendencia observada podría deberse a una adsorción preferencial del agua sobre la superficie del catalizador, quien competiría con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por los centros de V e imposibilita la formación del intermediario peroxometálico necesario para la transferencia de oxígeno (Neumann & Levin-Elad, 1994: 90).

En la Tabla 2 se presentan las selectividades obtenidas para cada relación molar estudiada. En todos los casos, las selectividades fueron: 2-hexenal > 2,3-epoxihexanol > ácido trans-2-hexenico. La mayor selectividad del aldehído frente al epóxido podría justificarse por una interacción debilitada del doble enlace con el catalizador debido a restricciones estéricas como consecuencia de la posición interna del C=C (Dusi et al., 1998: 424). Por otro lado, el ácido se obtiene por la oxidación del aldehído. Analizando la evolución de estos productos en función del tiempo, se observa una disminución en la selectividad del 2-hexenal acompañado del incremento en la selectividad del ácido. Por otro lado, las selectividades varían en función a la relación molar sustrato/oxidante empleada. A medida que se incrementa el contenido de oxidante, se favorece la formación del aldehído, al mismo tiempo que se observan la sobre oxidación de éste para generar al ácido.

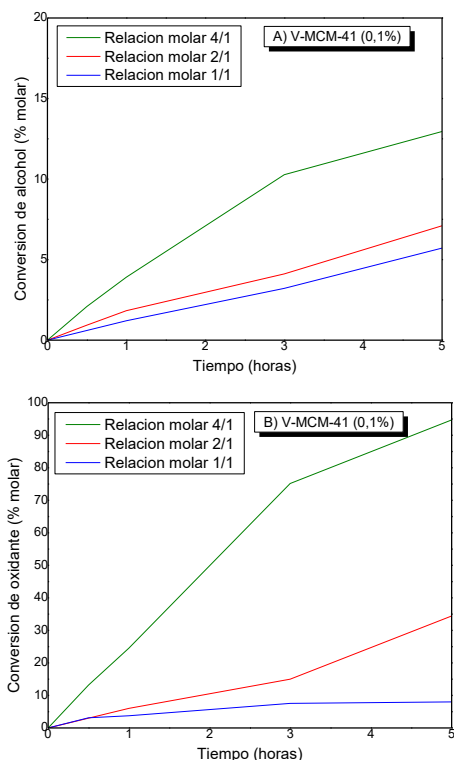


Figura 3: A) Conversión molar de alcohol empleando V-MCM-41 (0,1%), B) Conversión molar de oxidante empleando V-MCM-41 (0,1%)

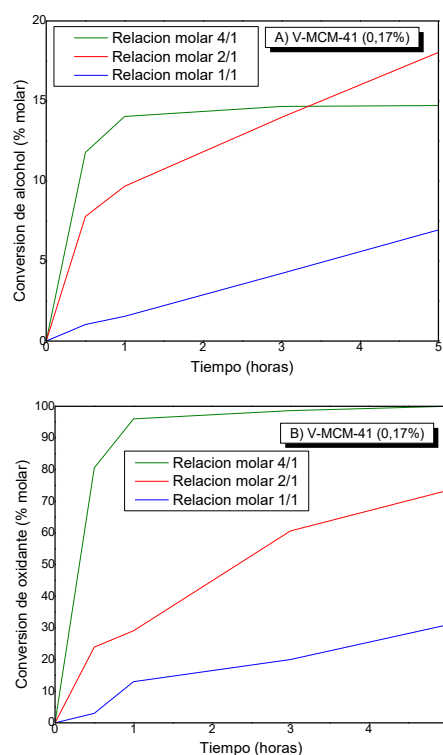


Figura 4: A) Conversión molar de alcohol empleando V-MCM-41 (0,17%), B) Conversión molar de oxidante empleando V-MCM-41 (0,17%)

Relaciones molares	Concentraciones molares		Selectividades (% molar)		
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[Agua]	Aldehído	Epóxido	Ácido
4/1	0,37	1,63	50,42	47,85	1,72
2/1	0,72	3,17	53,55	41,90	4,55
1/1	1,32	5,89	69,41	25,48	5,10

Tabla 2: Selectividades obtenidas a las 5h de reacción empleando V-MCM-41(0,17%)

Finalmente, se estudió la estabilidad del V-MCM-41 (0,17%) frente a las diferentes relaciones molares estudiadas midiendo el contenido de vanadio remanente luego de su uso mediante ICP-OES. En la Figura 5 se presenta el porcentaje de metal lixiviado en función de los moles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y agua empleados en las distintas relaciones molares. Así, la relación molar sustrato/oxidante con mayor contenido de agua y oxidante presentó la mayor pérdida de metal. Esto podría deberse a las fuertes propiedades complejantes y solvolíticas de los oxidantes y de los productos, como consecuencia de su polaridad, causando el lixiviado de las especies metálicas (Bäckvall, 2010: 39). Si bien existen estudios indican que el lixiviado de vanadio puede ser activo (Arends & Sheldon, 2001: 177-178), las bajas conversiones logradas en la relación molar 1/1 con un 96% de metal en solución, indican que el metal en solución estaría inhibido por la fuerte coordinación del agua como ligando (Bäckvall, 2010: 39). Bäckvall (2010) indica que este comportamiento se observa principalmente cuando se emplea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en combinación con metales de transición temprana.

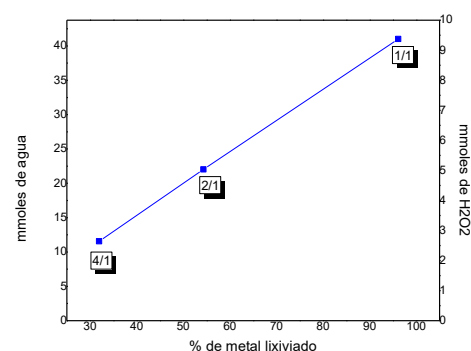


Figura 5: Lixiviado de vanadio en función de mmol de agua y oxidante

## Conclusiones

Se logró sintetizar, caracterizar y evaluar catalíticamente materiales mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con vanadio. La performance de los sólidos V-MCM-41 (0,1%) y V-MCM-41 (0,17%) se evaluó en la reacción de oxidación del trans-2-hexen-1-ol con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para todas las relaciones molares sustrato/oxidante evaluadas, las mejores conversiones molares de alcohol se obtuvieron al emplear el material con el mayor contenido de V. Sin embargo, los

resultados más favorables se lograron con una relación molar 4/1 debido al menor contenido de agua presente en el medio de reacción. Aplicando esta relación, no sólo se observó un menor porcentaje de lixiviado sino también se disminuyó la adsorción preferencial del agua en los sitios activos del material. A fines de evitar el efecto nocivo de ésta, se proponen futuras modificaciones en los parámetros experimentales, tales como el trabajo en concentraciones de oxidante más bajas, así como también la posibilidad de emplear un oxidante con mayor grado pureza.

## Referencias

- Arends, I. W. C. E., & Sheldon, R. A. (2001). Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. *Ap. Cat. A: General*, 212 (1-2), 175-187. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00855-3
- Bäckvall, J.-Erling. (2009). *Modern oxidation methods*.
- Camilo Marín-Loaiza, J., & Céspedes, C. L. (2007). Volatile compounds from plants. origin, emission, effects, analysis and agro applications. *Rev. Fitotec. Mex*, 30 (4), 327-351.
- Cánepa, A. L., Chanquía, C. M., Vaschetti, V. M., Eimer, G. A., & Casuscelli, S. G. (2015). Biomass toward fine chemical products: Oxidation of  $\alpha$ -pinene over sieves nanostructured modified with vanadium. *J. Mol. Cat. A: Chem*, 404. doi: 10.1016/j.molcata.2015.04.009
- Chanquía, C. M., Cánepa, A. L., Winkler, E. L., Rodríguez-Castellón, E., Casuscelli, S. G., & Eimer, G. A. (2016). Nature of active vanadium nanospecies in MCM-41 type catalysts for olefins oxidation. *Mat. Chem. Phys*, 175, 172-179. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.03.014
- Dusi, M., Mallat, T., & Baiker, A. (1998). Titania-Silica Mixed Oxides: Influence of Reaction Additives on the Epoxidation of (E)-2-Hexen-1-ol. *J. Cat.*, 173 (2), 423-432. doi: 10.1006/jcat.1997.1918.
- Du, X., & Rouseff, R. (2014). Aroma active volatiles in four southern highbush blueberry cultivars determined by gas chromatography-olfactometry (GC-O) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *J. Agri. Chem*, 62, 4537-4543. doi: 10.1021/jf500315t
- Elías, V., Crivello, M. E., Herrero, E., Casuscelli, S.G., Eimer, G. A. (2009). Some considerations to optimize the synthesis procedure and the structural quality of mesostructured silicas, *J. Non-Cry. Sol.* 335 (22-23), 1269-1273. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.019
- Farag, M. A., & Pare, P. W. (2002). C6-Green leaf volatiles trigger local and systemic VOC emissions in tomato. *Phytochemistry*. 61(5), 545-54. doi: 10.1016/S0031-9422(02)00240-6. PMID: 12409021.
- Farzaneh, F., Zamanifar, E., & Williams, C. D. (2004). V-MCM-41 as selective catalyst for epoxidation of olefins and trans-2-hexene-1-ol. *J. Mol. Cat. A: Chem*, 218, 203-209. doi: 10.1016/j.molcata.2004.03.046
- Geravand, E., Farzaneh, F., & Ghiasi, M. (2019). Metalation and DFT studies of metal organic frameworks UiO-66(Zr) with vanadium chloride as allyl alcohol epoxidation catalyst. *J. Mol. Structure*, 1198. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126940>
- Gokbulut, I., & Karabulut, I. (2012). SPME-GC-MS detection of volatile compounds in apricot varieties. *F. Chem.* 132, 1098-1102. doi:10.1016/j.foodchem.2011.11.080
- Ma, W., Zhao, L., & Xie, Y. (2017). Inhibitory effect of (E)-2-hexenal as a potential natural fumigant on *Aspergillus flavus* in stored peanut seeds. *Industrial Crops and Products*, 107, 206-210. doi: 10.1016/j.indcrop.2017.05.051
- Mizuno, N. (2008). *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis Design, Reactions and Characterization*
- Neumann, R., & Levin-Elad, M. (1994). Vanadium silicate xerogels in hydrogen peroxide catalyzed oxidations. *Ap. Cat. A: Gen.*, 122 (2), 85-97, [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)00206-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)00206-1)
- Pang, X. (2015). Biogenic volatile organic compound analyses by PTR-TOF-MS: Calibration, humidity effect and reduced electric field dependency. *J. Env. Sci.*, 32, 196-206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.013>
- Talens, P., Escriche, I., Martínez-Navarrete, N., & Chiralt, A. (2003). Influence of osmotic dehydration and freezing on the volatile profile of kiwi fruit. *F. Res. Int.*, 36, 635-642. doi:10.1016/S0963-9969(03)00016-4
- Watkins, P., & Wijesundera, C. (2006). Application of zNose<sup>TM</sup> for the analysis of selected grape aroma compounds. *Talanta*, 70, 595-601. doi: 10.1016/j.talanta.2006.01.032
- Wu, K., Li, B., Han, C., & Liu, J. (2014). Synthesis, characterization of MCM-41 with high vanadium content in the framework and its catalytic performance on selective oxidation of cyclohexane. *Ap. Cat. A: Gen.*, 479, 70-75. doi: 10.1016/j.apcata.2014.04.004
- Xu, J., Chu, W., & Luo, S. (2006). Synthesis and characterization of mesoporous V-MCM-41 molecular sieves with good hydrothermal and thermal stability. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 256, 48-56. doi: 10.1016/j.molcata.2006.03.078
- Zhao, J., Zhang, Y., Xu, L., Tian, F., Hu, T., & Meng, C. (2020). Weak base favoring the synthesis of highly ordered V-MCM-41 with well-dispersed vanadium and the catalytic performances on selective oxidation of benzyl alcohol. *Chin. J. Chem. Eng.*, 28, 1424-1435. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.02.027>