

ESTUDIO DE ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS MODIFICADOS CON Cu EN LA TRANSESTERIFICACIÓN CON GLICEROL

Argüello, D. S.^{a*}; Peralta, M. F.^a; Bálsamo, N. F.^a; Eimer, G. A.^a; Crivello, M. E.^a

^a Centro de Investigación y Tecnología Química, CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, CP 5016ZAA, Córdoba, Argentina.

*darguello@frc.utn.edu.ar

Resumen

Los hidróxidos dobles laminares son nanoarcillas aniónicas de estructura laminar. La calcinación a alta temperatura de estos compuestos genera los óxidos metálicos mixtos con una gran superficie específica, alta dispersión de los cationes, estabilidad térmica y propiedades básicas superficiales; características que le otorgan a los óxidos metálicos mixtos excelentes propiedades para reacciones catalizadas por sitios básicos. La incorporación de un tercer metal en los HDL hidróxidos dobles laminares permite modificar su composición y propiedades. Por consiguiente, se investigó la influencia de distintos contenidos de cobre en las propiedades fisicoquímicas de los óxidos metálicos mixtos. Los hidróxidos dobles laminares se prepararon por el método de coprecipitación con una relación de $(\text{Mg}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) : \text{Al}^{3+}$ de 3:1 y distinto contenido de Cu. Los precursores se calcinaron a 450 °C por 9 horas, para obtener los óxidos metálicos mixtos correspondientes. Los materiales fueron caracterizados fisicoquímicamente por DRX, sorción de N_2 , MP-AES, espectroscopía UV-vis, DTP- CO_2 , SEM y XPS. El 10% en peso de glicerol generado como subproducto en la producción del biodiesel, puede ser utilizado como materia prima renovable para favorecer económicamente el proceso. Los óxidos metálicos mixtos fueron evaluados en la conversión catalítica de glicerol hacia un producto de mayor valor agregado, como el carbonato de glicerilo. Los catalizadores presentaron rendimientos relativos del orden de 80% atribuibles a una adecuada distribución de la basicidad de superficie que promueve sitios activos accesibles para catalizar la reacción de transesterificación.

Abstract

Layered double hydroxides are a type of anionic nanoclays with a lamellar structure. The high-temperature calcination process of these compounds generates mixed metal oxides with a large specific surface area, high cation dispersion, thermal stability, and basic surface properties. These characteristics give them excellent properties for reactions catalyzed by basic active sites. The incorporation of a third metal in the layered double hydroxides allows modifying their composition and properties. Consequently, the influence of different Cu contents on the physicochemical properties of mixed metal oxides was investigated. The layered double hydroxides were prepared by the co-precipitation method with $(\text{Mg}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) : \text{Al}^{3+}$ ratio of 3:1 and different copper contents. They were calcined at 450 °C for 9 hours to obtain the corresponding mixed metal oxides. The materials were characterized physicochemically by XRD, N_2 sorption, MP-AES, UV-vis spectroscopy, TPD- CO_2 , SEM and XPS. The 10% by weight of glycerol generated as a by-product in the production of biodiesel can be used as a renewable raw material to promote the process economically. The mixed metal oxides were evaluated in the catalytic conversion of glycerol towards an added value product, such as glyceryl carbonate. The catalysts showed relative

yields of around 80% attributable to an adequate distribution of the surface basicity that promotes accessible active sites to catalyze the transesterification reaction.

Palabras clave: Óxidos mixtos, Catálisis heterogénea, Glicerol, Carbonato de glicerilo.

INTRODUCCIÓN

La producción de biodiesel genera un 10% en peso de glicerol como subproducto, por lo que resulta factible su utilización como materia prima renovable para favorecer económicamente el proceso. La conversión catalítica de glicerol hacia un producto de mayor valor agregado, como el carbonato de glicerilo (CG) resulta de gran interés para la industria por su baja toxicidad, capacidad de hidratación y biodegradación [1]. Este compuesto puede ser utilizado en la industria química, farmacéutica, de baterías de litio, etc. Como alternativa sustentable para producirlo se propone la transesterificación entre el glicerol y un alquil carbonato, empleando catalizadores sólidos como los óxidos metálicos mixtos (OMM) derivados de hidróxidos doble laminares (HDL) un tipo de nanoarcillas aniónicas sintéticas [2]. Los HDL son de estructura laminar y tienen la fórmula general: $[M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{n+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ donde M^{2+} y M^{3+} pueden ser cationes metálicos mono, di, tri y tetravalentes, mientras que A representa el anión compensador de carga, generalmente carbonato, que junto con m moléculas de agua se ubican en el espacio interlaminares; x puede variar entre 0,17 y 0,33, dependiendo de la combinación de metales di y trivalentes. Las propiedades de los HDL están fuertemente influenciadas por la composición y naturaleza de los aniones y cationes. La incorporación de un tercer metal en la estructura permite modificar su comportamiento catalítico tanto en la actividad, como en la selectividad. Los OMM alcanzan una composición homogénea a escala molecular y muestran un comportamiento particular comparado con los óxidos metálicos puros. Debido a la combinación de distintas fases en la red molecular, presentan alta área superficial, estabilidad térmica y dispersión homogénea de la fase activa. En este trabajo se presentan la síntesis y caracterización de los OMM y los estudios de la conversión catalítica de glicerol y etilencarbonato a CG

utilizando dichos materiales con distinto contenido de cobre, como catalizadores.

DESARROLLO

Metodología

Síntesis de catalizadores

Los HDL fueron sintetizados por el método de coprecipitación y se incorporaron 15, 20 y 25 % en moles de Cu, con respecto al total de moles de Cu y Mg. Se mantuvo una relación molar de $(Mg^{2+}+Cu^{2+}):Al^{3+}$ igual a 3. Los precursores fueron calcinados a 450°C por 9 h para obtener los OMM. Los compuestos se designaron como HT-Cu(x) y OMM-Cu(x) donde x indica el porcentaje de cobre. Mientras que, HT-MgAl y OMM-MgAl no contienen Cu.

Los materiales fueron caracterizados por: difracción de rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina y la presencia de fases, empleando un difractómetro X'Pert Pro-PANalytical equipado con $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). El análisis elemental se llevó a cabo mediante espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES), en un equipo Agilent 4200 (Agilent, USA) después de disolver las muestras con digestión ácida, según el método US EPA 3052A. El área superficial y características de los poros de los materiales calcinados se determinaron mediante análisis de sorción de N_2 , a -196 °C en un equipo ASAP 2020 Plus 2.0 (Micromeritics, USA). Las morfologías de los catalizadores se observaron mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM), en un instrumento Sigma-ZEISS equipada con un analizador de rayos X de energía dispersiva (EDS, Oxford AZTec). Por desorción a temperatura programada con molécula sonda de CO_2 (DTP) se determinó la basicidad de la superficie de los OMM, empleando un instrumento Chemisorb 2720 (Micromeritics, USA). Para conocer el estado de

coordinación de las especies de cobre, se realizó espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa (UV-vis RD) utilizando un espectrofotómetro JASCO-V650, en un rango de longitud de onda 200-900 nm. Las mediciones de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizaron utilizando un espectrómetro equipado con una fuente de rayos X monocromática de aluminio (Al K α = 1486,6 eV), en un equipo Thermo Scientific K-Alpha. Los valores de energía de enlace fueron referenciados al C 1s a 284,8 eV.

Reacción catalítica

Para la síntesis de CG por transesterificación de glicerol (Gly) y etilencarbonato (EC) se utilizó una relación molar 2:1 de EC:Gly. Las reacciones se realizaron a 70 °C, en ausencia de disolvente, empleando 2,55% en peso de catalizador, durante 90 min. Después del tiempo de reacción, el catalizador sólido se separó con centrifugación y el líquido sobrenadante se analizó por cromatografía gaseosa, empleando un instrumento Agilent Technologies 7820A equipado con una columna capilar HP-20M (25 m x 0,20 mm x 0,20 μ m) y un detector FID. Para los cálculos de conversión, rendimiento y selectividad se usó el método de normalización de área empleando factores de respuesta calculados a partir del ciclohexanol como estándar interno. Para analizar la estabilidad del catalizador, el mismo, previo a ser reutilizado, se separó de la mezcla de reacción por centrifugación, se lavó con acetona y se secó a 100 °C.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de los HDL y en todos los casos se observan los picos de difracción característicos de estos materiales, lo cual confirmó la formación de la estructura deseada [3].

El tratamiento térmico de los precursores a 450 °C destruyó la estructura laminar de los HDL, (ver Figura 2) dando lugar a los OMM. Los mismos exhibieron picos a 2 θ igual a 43° y 63°, que corresponden a las reflexiones (200) y (220), respectivamente, de la estructura periclase de MgO [4]. No se detectaron fases segregadas, lo que sugiere que los cationes de cobre están bien dispersos en la matriz de óxidos de Mg y Al. Un tenue pico de difracción a 2 θ ~ 36° correspondería

a la fase de CuO. La presencia de fases de Al pobremente cristalizadas, de tamaño de cristalito pequeño y/o de naturaleza amorfa no puede descartarse completamente.

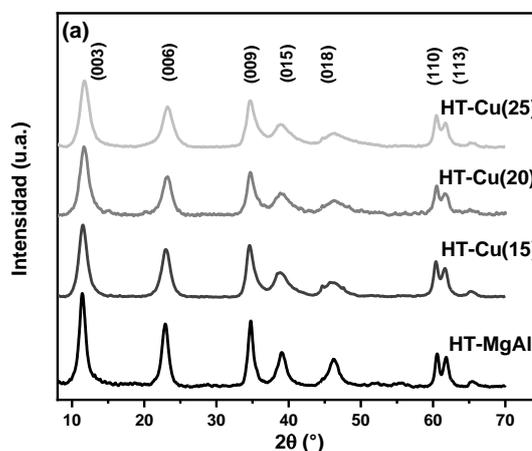


Figura 1: DRX de los precursores.

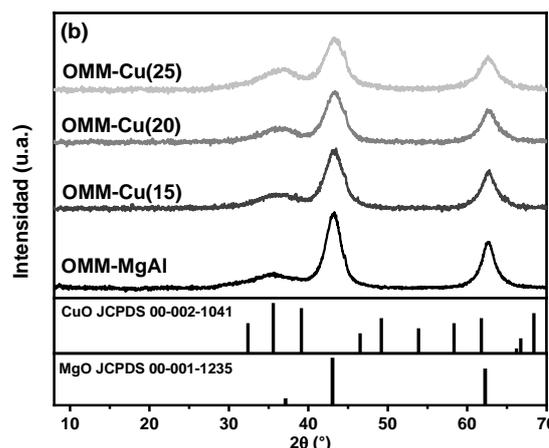


Figura 2: DRX de los óxidos mixtos.

Tabla 1: Composición metálica de los materiales.

Catalizador OMM	Bulk (MP-AES)		Superficial (XPS)	
	Cu (%at.)	(Mg+Cu)/Al	Cu (%at.)	(Mg+Cu)/Al
MgAl	0,00	2,98	0,00	1,19
Cu(15)	15,25	3,04	15,25	0,68
Cu(20)	20,34	3,11	18,41	0,67
Cu(25)	24,87	2,97	19,86	0,63

Los resultados de MP-AES, resumidos en la Tabla 1, muestran que los contenidos de cobre, en el bulk de los OMM, fueron similares a los teóricos. Se produjo un enriquecimiento de Al en la superficie de los OMM, según los datos obtenidos por XPS. Las propiedades texturales

de los catalizadores se determinaron por adsorción-desorción de N_2 (ver Figura 3) y los resultados se enumeraron en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades texturales de los materiales.

Material	Área superficial (m^2g^{-1})		OMM	
	HT	OMM	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
MgAl	110	253	14,00	0,796
Cu(15)	120	248	13,62	0,810
Cu(20)	127	241	11,79	0,784
Cu(25)	118	233	11,78	0,741

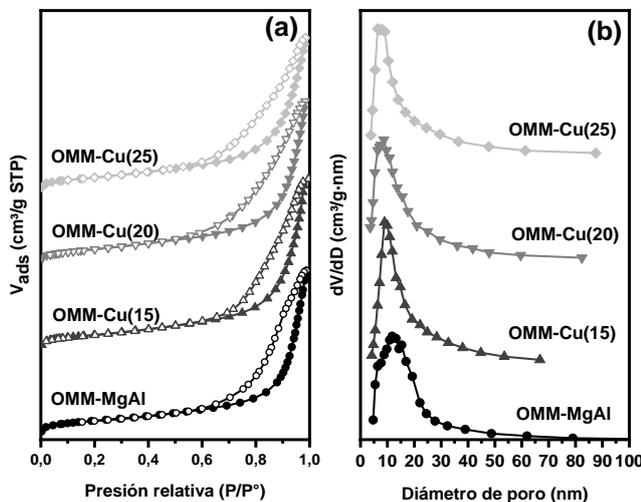


Figura 3: (a) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y (b) distribución de tamaño de poros.

Los OMM exhibieron una mayor área superficial que sus precursores debido a la liberación de los aniones CO_3^{2-} , como CO_2 , durante la calcinación de los mismos. En todos los casos, el área superficial disminuye con el aumento del contenido de cobre. No obstante, las relativamente altas áreas superficiales de los OMM promueven una dispersión uniforme del metal activo sobre el soporte de MgO, lo cual resulta importante para la reacción de transesterificación. Según la clasificación de la IUPAC, todos los OMM exhiben isothermas tipo IV con ciclos de histéresis H3 (ver Figura 3(a)) lo que indica la presencia de mesoporos, dato que se confirma por la distribución del tamaño de poros (ver Figura 3(b)) [3]. Los ciclos de histéresis indican que hay poros en forma de rendija o

hendidura formados por el colapso de las capas en la calcinación. Las distribuciones de los tamaños de los poros, estimadas usando el método BJH, indica que los catalizadores tienen poros de varios tamaños y se extienden en toda la región de mesoporos (hasta 50 nm aprox.). El tamaño y el volumen de poros disminuye con el aumento del contenido de cobre, probablemente debido a diferencias morfológicas en los cristalitas que surgen con el cambio en la concentración del cobre.

De las micrografías obtenidas por SEM se tomó como representativo el OMM-Cu(15) (ver Figura 4), ya que todos los OMM presentaron una morfología similar. Se observó que tras la calcinación a 450 °C los OMM presentan la estructura típica tipo rosetas. No se observaron cambios notables en la morfología, ni tampoco aglomeración con la variación del contenido de Cu, lo cual pudo evidenciar la incorporación exitosa de partículas de CuO en la periclasa con un fuerte sinergismo superficial. Las morfologías superficiales coincidieron con el análisis obtenido por las isothermas de adsorción-desorción de N_2 [3], [5].

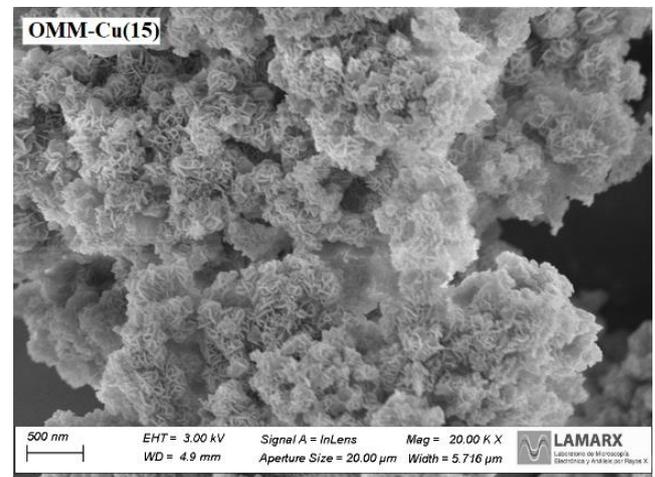


Figura 4: Micrografía SEM del OMM-Cu(15).

Se llevó a cabo un estudio de desorción de CO_2 a temperatura programada para comprender la fortaleza y concentración de los sitios básicos presentes en la superficie de los catalizadores. La basicidad del catalizador juega un rol clave en la transesterificación entre el glicerol y el EC, ya que una adecuada fuerza de los sitios básicos es

fundamental para la extraer el protón del grupo hidroxilo primario del glicerol y mejorar la nucleofilicidad de esta molécula. Los perfiles de desorción fueron deconvolucionados y se distinguieron tres regiones principales de 50-300 °C (se agruparon las sub-bandas con máximos alrededor de 160 °C y 230 °C), de 300-500 °C y de 500-950 °C, asociadas a los sitios básicos débiles, medios y fuertes, respectivamente (ver Figura 5).

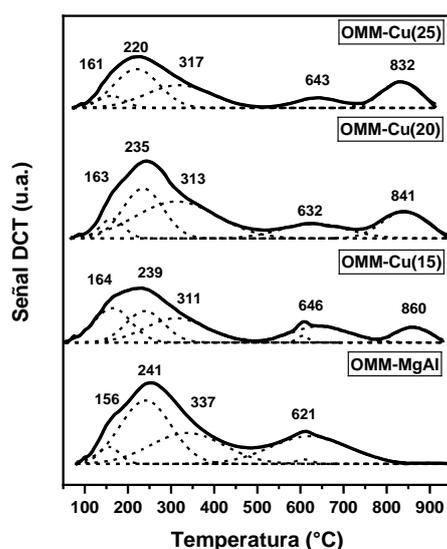


Figura 5: Perfiles de DTP-CO₂ de los OMM.

Los sitios básicos débiles corresponden a grupos OH⁻ de superficie. El pico alrededor de 310 °C puede atribuirse a los pares ácido-base de Mg²⁺-O²⁻, Al³⁺-O²⁻ y Cu²⁺-O²⁻ correspondiente a sitios básicos medios. Los picos a una temperatura mayor a 620 °C se atribuyen a los sitios básicos fuertes asociados a los aniones O²⁻ aislados de baja coordinación [6]. En los OMM-Cu(x), apareció un pico de desorción a alta temperatura cerca de 830-860 °C, lo que indica un aumento adicional de la basicidad de los sitios básicos fuertes. El número de sitios básicos se estimó mediante la integración de las curvas de TPD (ver Tabla 4). En general, en todos los OMM se observó un predominio en la concentración de sitios básicos débiles. Los picos de desorción asociados a los sitios básicos débiles y fuertes se desplazan a una temperatura más baja con el aumento del contenido de Cu, lo cual indica que disminuye la fuerza de esos sitios.

Tabla 4: Propiedades básicas de los OMM.

OMM	Número de sitios básicos (mmol g ⁻¹)			
	Débil (%) ^a	Medio (%)	Fuerte (%)	Total
MgAl	1,0 (44)	0,6 (28)	0,6 (28)	2,2
Cu(15)	0,7 (45)	0,4 (27)	0,4 (28)	1,5
Cu(20)	0,7 (32)	0,8 (39)	0,6 (28)	2,1
Cu(25)	0,6 (42)	0,4 (30)	0,4 (29)	1,3

^a El número entre paréntesis indica el porcentaje de la contribución.

En la Figura 6(a) se muestran los espectros de XPS de la región del Cu 2p_{3/2} y se observan dos contribuciones principales; la primera centrada en ~933,4 eV, que se asigna principalmente a las especies de Cu²⁺ y la otra alrededor de 941,9 eV, que se atribuye al satélite shake-up, típico de especies divalentes. Comelli [7] señaló que las especies de Cu pueden ser fotorreducidas, por lo que los espectros fueron tomados empleando tiempos cortos de irradiación, para minimizar la fotorreducción de las especies Cu²⁺. No obstante, en todos los casos se detecta una fotorreducción parcial. Los espectros de XPS del O 1s de los OMM se muestran en la Figura 6(b). Se distinguieron tres contribuciones alrededor de 529,5 eV (O_α), 532,0 eV (O_β) y 533,3 eV (O_γ) que son características de las especies de O²⁻ de superficie (oxígeno reticular unido a los cationes metálicos de la estructura), hidróxidos metálicos de superficie (oxígeno adsorbido en la superficie) y oxígeno carboxilo de los carbonatos o especies de H₂O adsorbidas, respectivamente [4]. La presencia significativa del carácter de O²⁻ es consistente con la presencia de sitios básicos fuertes de Lewis en los OMM. Las energías de enlace de las contribuciones y sus porcentajes se resumen en la Tabla 5. La presencia significativa del carácter OH⁻ y O²⁻ es consistente con la presencia de sitios básicos débiles y fuertes de Lewis en los OMM.

Tabla 5: Resultados de la deconvolución de los espectros XPS de O1s de los OMM.

Catalizador OMM	Energía de enlace (eV)		
	O _α (%) ^a	O _β (%)	O _γ (%)
MgAl	529,7 (6)	532,0 (61)	533,5 (33)
Cu(15)	530,3 (23)	532,2 (41)	533,8 (36)
Cu(20)	529,5 (25)	530,8 (39)	532,4 (36)
Cu(25)	529,0 (29)	530,7 (41)	532,6 (29)

^a El número entre paréntesis indica el porcentaje de la contribución.

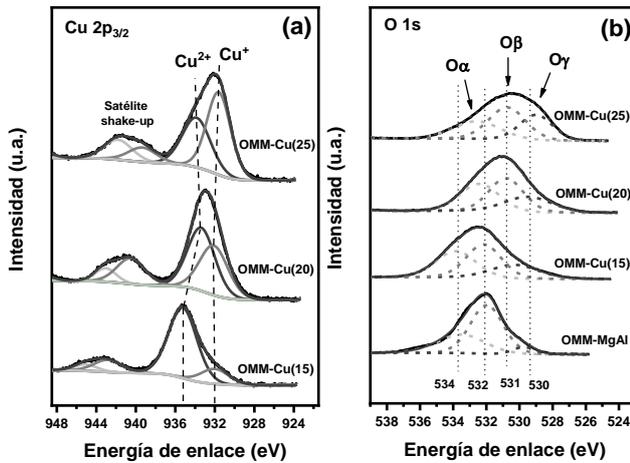


Figura 6: Espectros XPS de los OMM.

Mediante análisis por UV-vis-RD se determinó la coordinación y agregación del cobre presente en las muestras. La Figura 7 presenta los espectros UV-vis RD de los precursores y sus formas calcinadas.

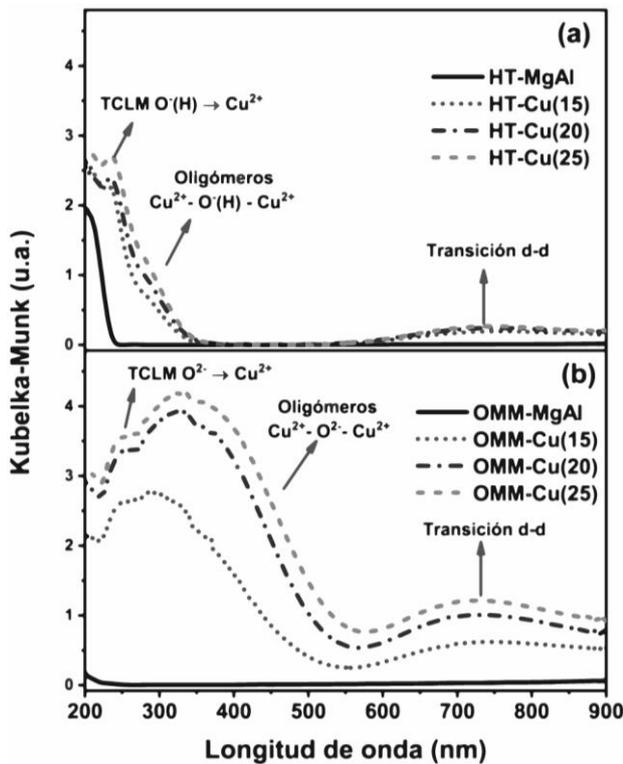


Figura 7: Espectros UV-vis RD de los materiales.

En la Figura 7(a) los espectros de los HDL-Cu(x) exhibieron una banda de absorción alrededor de 235 nm que se puede asignar a una

TCLM (transferencia de carga ligando-metal) desde el O en (OH)⁻ al Cu²⁺ aislado en coordinación octaédrica. La banda a 280 nm puede asignarse a una TCLM desde O en (OH)⁻ a Cu²⁺ en coordinación octaédrica presente en oligómeros del tipo Cu-O(H)-Cu. Una banda alrededor de 780 nm se puede asignar a las transiciones d-d del Cu²⁺ en una estructura octaédrica distorsionada (efecto Jahn-Teller). Las bandas en los espectros UV-vis de las HT-Cu(x) eran típicamente menos intensas y más estrechas que las de los correspondientes OMM. En la Figura 7(b) los espectros UV-vis RD de los OMM consisten de bandas ubicadas alrededor de 250 nm, 350 nm y por encima de 700 nm. Estas bandas se relacionan con la TCLM entre el O²⁻ y el Cu²⁺, la transferencia de carga entre el Cu²⁺ y el oxígeno en especies oligonucleares [Cu-O-Cu]_n y la transición d-d en los iones Cu²⁺ en un entorno octaédrico, respectivamente [8]. Con el aumento del contenido de cobre se observó el aumento en la intensidad de las bandas y por consiguiente el incremento de las especies monoméricas y oligoméricas de cobre.

La Tabla 6 resume la actividad de los catalizadores OMM para la reacción de transesterificación entre el glicerol y EC. Las selectividades y rendimientos obtenidos son relativos al CG y glicidol (GD) formados. Las conversiones de glicerol disminuyeron ligeramente con el aumento del contenido de cobre, mientras que la selectividad hacia GC mostró un leve aumento con respecto al OMM-MgAl. Estos resultados indicaron que la actividad de los OMM se puede asociar a la basicidad, el área superficial, el diámetro y volumen de poros. Dado que el OMM-Cu(15) presentó el mayor rendimiento a CG se continuó trabajando con este catalizador.

Tabla 6: Actividad catalítica de los catalizadores OMM.

Catalizador OMM	Conversión de Gly (%)	Selectividad a CG (%)	Rendimiento a CG (%)
MgAl	95,9	89,4	85,7
Cu(15)	95,6	93,6	89,5
Cu(20)	95,3	92,4	88,0
Cu(25)	94,3	93,8	88,4

Cuando se elevó la temperatura de reacción de 45 a 80 °C, al utilizar el OMM-Cu(15), la conversión de glicerol aumentó hasta 95,6 %. La

selectividad a CG aumentó de 72,6% a los 45 °C, hasta 93,6% a los 70 °C, luego disminuye ligeramente (ver Figura 8). La disminución de la selectividad se atribuye a los sitios básicos que aumentan la descomposición del CG a GD a alta temperatura. Los resultados indican que una temperatura más alta puede causar una mayor conversión de glicerol, pero una menor selectividad a GC, razón por la se trabajó a 70 °C.

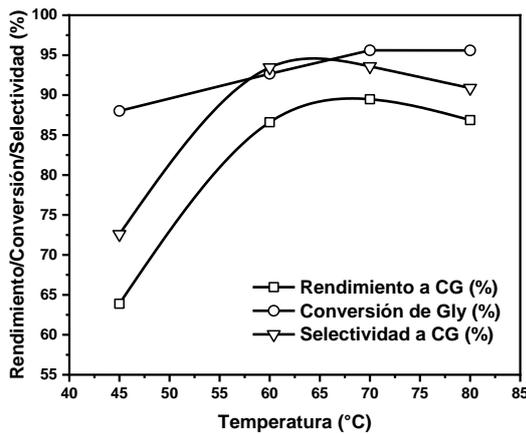


Figura 8: Actividad catalítica del OMM-Cu(15) a distinta temperatura de reacción.

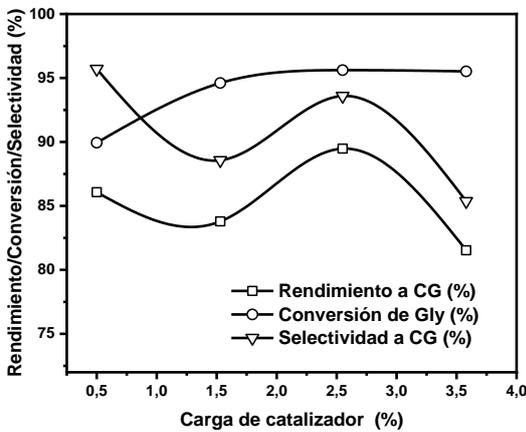


Figura 9: Actividad catalítica del OMM-Cu(15) a distinta carga de catalizador.

Al aumentar la masa del catalizador de 0,5 a 3,6 % en peso (ver Figura 9) se observó un incremento de la conversión de glicerol y el rendimiento a CG presentó un máximo de 89,5 % con un 2,55 % de catalizador. La disminución en el rendimiento a CG podría atribuirse a una dispersión inadecuada del catalizador en el medio

de reacción y a una mayor disponibilidad de sitios básicos superficiales fuertes que facilitarían la descarbonilación del CG a GD.

Las pruebas de reciclo del catalizador se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción. No se observa una desactivación marcada luego de 4 ciclos de reacción (ver Figura 10).

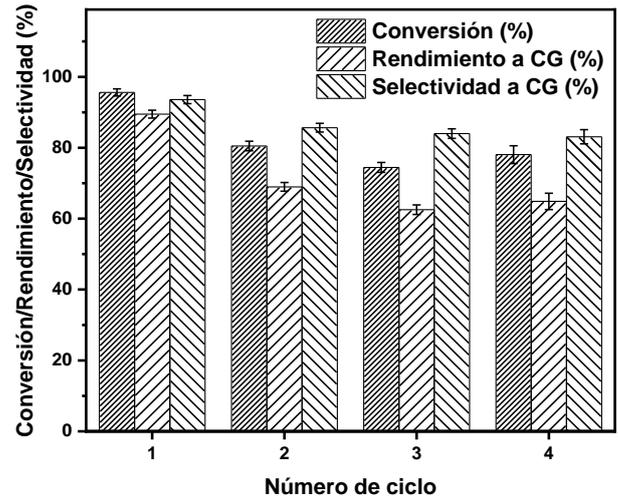


Fig. 10: Reutilización del catalizador OMM-Cu(15).

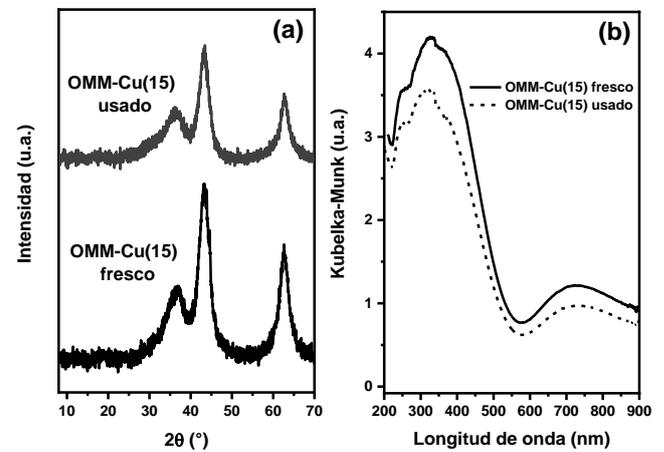


Fig. 11: (a) DRX y (b) UV-vis RD del catalizador OMM-Cu(15) fresco y usado.

Los patrones de DRX del OMM-Cu(15) fresco y usado luego de los 4 ciclos son mostrados en la Figura 11 (a) no evidenciaron cambios de fases. Los espectros UV-RD del OMM-Cu(15) fresco y luego de emplearlo en 4 reciclos se muestran en la Figura 11(b). El espectro UV-RD mostró una leve disminución de la intensidad de la señal que indicaría una disminución de especies

monoméricas y oligoméricas de cobre. Por lo tanto, los resultados de la evaluación catalítica y la caracterización fisicoquímica indicaron que el catalizador de OMM-Cu(15) poseía una buena estabilidad catalítica.

CONCLUSIONES

En el presente estudio, los óxidos mixtos a base de Mg y Al, con Cu como tercer metal incorporado, fueron obtenidos por descomposición térmica de precursores HDL. Los óxidos mixtos fueron eficientes para la síntesis de CG a través de la transesterificación libre de solvente entre el glicerol y el EC. Los resultados de la caracterización fisicoquímica del catalizador demuestran que los OMM presentaron una buena área superficial, volumen de poros y basicidad superficial. Además, la incorporación de Cu en la matriz de Mg-Al mostró una influencia en la distribución de la fuerza básica de superficie, lo que benefició la actividad catalítica. El rendimiento catalítico de los OMM-Cu(x) en la transesterificación dependió en gran medida de la densidad de sitios básicos fuertes y débiles de los catalizadores. El catalizador OMM-Cu(15) exhibió una óptima densidad de sitios básicos, la mayor área superficial y un mayor tamaño de poros que se reflejó en un máximo rendimiento a GC (89,5 %). Además, este catalizador se pudo reutilizar cuatro veces sin pérdida significativa en su actividad catalítica. La estabilidad del catalizador se comprobó mediante los resultados de los análisis de las técnicas de DRX y UV-RD. Por lo tanto, este trabajo ha proporcionado un sistema catalítico activo, estable y práctico para una síntesis de carbonato de glicerilo más económica y sostenible a partir de glicerol y etilencarbonato.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Universidad Tecnológica Nacional (UTN).

REFERENCIAS

- [1] Sonnati, M.O.; Amigoni, S.; Taffin De Givenchy, E.P.; Darmanin, T.; Choulet, O.; Guittard, F. (2013). Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: Synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chemistry*, 15(2), 283-306.
- [2] Climent, M.J.; Corma, A.; De Frutos, P.; Iborra, S.; Noy, M.; Velty, A.; Concepción, P. (2010). Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs. *Journal of Catalysis*, 269(1), 140-149.
- [3] Marimuthu, M.; Marimuthu, P.; Ashok, A.K.; Palanivelu, S.; Rajagopalan, V. (2018). Tuning the basicity of Cu-based mixed oxide catalysts towards the efficient conversion of glycerol to glycerol carbonate. *Molecular Catalysis*, 460, 53-62.
- [4] Fu, X.; Ren, X.; Shen, J.; Jiang, Y.; Wang, Y.; Orooji, Y.; Xu, W.; Liang, J. (2021). Synergistic catalytic hydrogenation of furfural to 1,2-pentanediol and 1,5-pentanediol with LDO derived from CuMgAl hydrotalcite. *Molecular Catalysis*, 499, 111298.
- [5] Shen, L. L.; Xia, K.; Lang, W.Z.; Chu, L.F.; Yan, X.; Guo, Y.J. (2017). The effects of calcination temperature of support on PtIn/Mg(Al)O catalysts for propane dehydrogenation reaction. *Chemical Engineering Journal*, 324, 336-346.
- [6] Luggren, P.J.; Apesteguía, C.R.; Di Cosimo, J.I. (2016). Upgrading of biomass-derived 2-hexanol to liquid transportation fuels on Cu-Mg-Al mixed oxides. Effect of Cu content. *Fuel*, 177, 28-38.
- [7] Comelli, N.A.; Ruiz, M.L.; Aparicio, M.S.L.; Merino, N.A.; Cecilia, J.A.; Rodríguez-Castellón, E.; Lick, I. D.; Ponzi, M. I. (2018). Influence of the synthetic conditions on the composition, morphology of CuMgAl hydrotalcites and their use as catalytic precursor in diesel soot combustion reactions. *Applied Clay Science*, 157, 148-157.
- [8] Bravo-Suárez, J.J.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R.V. (2012). Ultraviolet-visible spectroscopy and temperature-programmed techniques as tools for structural characterization of Cu in CuMgAlOx mixed metal oxides. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(34), 18207-18221.