

Valoración Sustentable de Glicerol a Monoglicéridos mediante Catálisis Heterogénea

Nancy F. Bálsamo^{1*}, Marcos I. Oliva², Griselda A. Eimer¹ y Mónica E. Crivello¹

¹ Centro de Investigación y Tecnología Química, Facultad Regional Córdoba, UTN-CONICET
Maestro López y Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, teléfono y fax: 54-0351-4690585, Argentina
² Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET, Universidad Nacional de Córdoba - Córdoba, Argentina.

* nancybalsamo@gmail.com

Resumen - Los biocombustibles son soluciones renovables para reemplazar las contaminantes reservas de combustibles fósiles. Sin embargo, se generan grandes excedentes de glicerol, subproducto del biodiesel. El glicerol se utiliza en cosméticos, alimentos y productos farmacéuticos. Los catalizadores heterogéneos tienen bajo costo y minimizan los problemas ambientales y de proceso generados por los catalizadores homogéneos. En este trabajo se estudian los óxidos metálicos mixtos como catalizadores en la reacción de transesterificación. Para aumentar la propiedad básica del óxido de Mg-Al se incorporó un tercer metal (Ca o Ba). Los Óxidos metálicos mixtos obtenidos por descomposición térmica de Hidróxidos dobles laminares se estudiaron en la transesterificación de estearato de metilo con glicerol para la producción de monoglicéridos. Los resultados catalíticos mostraron que la conversión y la selectividad a monoglicérido aumentaron junto con la densidad de sitios básicos. El óxido con Ba incorporado por impregnación mostró la mayor densidad de sitios básicos medios y el mejor rendimiento catalítico.

Palabras Claves: Glicerol, Monoglicéridos, Catálisis heterogénea, Hidróxidos Dobles Laminares, Óxidos metálicos mixtos.

Sustainable Valuation of Glycerol to Monoglycerides by Heterogeneous Catalysis

Abstract - Biofuels are renewable solutions to replace the ever dwindling energy reserves and environmentally pollutant fossil fuels. Therefore, large surpluses of glycerol, biodiesel byproduct, are generated. Glycerol is used as an ingredient in cosmetics, foods and pharmaceutical products. Heterogeneous catalysts are potentially low cost and can solve many of the problems encountered in homogeneous catalysts. In this paper, mixed metal oxides as transesterification catalysts are studied. Especially the relationship between physicochemical properties and catalytic activity was revised. Mixed metal oxides obtained by thermal decomposition of Layered Double Hydroxides have been studied in the transesterification of methyl stearate to monoglycerides production. To increase the basic property of the Mg-Al oxide a third metal (Ca or Ba) was incorporated. The catalytic results showed that conversion and selectivity to monoglyceride increased, specially, with the basic sites density. The oxide with Ba incorporated by impregnation showed most medium basic sites density and the highest catalytic performance.

Keywords: Glycerol, Monoglycerides, Heterogeneous catalysis, Layered double hydroxides, Mixed metal oxides.

INTRODUCCIÓN

El biodiesel posee la ventaja de ser considerado un complemento de los combustibles de petróleo (Hansen et al., 2005). El crecimiento planteado a nivel mundial y local respecto al aumento de la producción de

biodiesel (Ito et al., 2005) está generando una sobreabundancia de glicerol, subproducto del biodiesel (Chi et al., 2007, Yazdani y González, 2007, Sandun et al., 2007). Por cada 100 kg de biodiesel producido se genera aproximadamente 10 kg de glicerol crudo que, dependiendo del proceso de fabricación, posee una pureza entre 55 y 90% (Hazimah et al., 2003). Ésto provoca una caída progresiva en los precios del mismo y da lugar a una preocupación medioambiental por su exceso ya que se transforma prácticamente en un desecho. La producción de biodiesel a nivel local muestra un vigoroso incremento, 276,98%, en sólo cuatro años. Un obstáculo importante en la utilización del biodiesel es su elevado costo de fabricación, particularmente referido al costo de la materia prima (Haas et al., 2006). El biodiesel suele costar aproximadamente 1,5 veces más que el gasoil dependiendo del aceite utilizado como materia prima (Ju y Vali, 2005). Por otro lado, dentro de los factores significativos de ese costo está el valor del glicerol como subproducto el cual, como ya se mencionó, viene decayendo progresivamente a medida que aumenta su generación. Sin embargo si éste pudiera ser reutilizado daría lugar a una reducción del 13 al 14% en los costos totales de producción de biodiesel (Zhang et al., 2003). A sus usos tradicionales en formulación o síntesis de alimentos, cosméticos y productos farmacéuticos, detergentes líquidos y anticongelantes (Corma et al., 2007) se suman nuevas alternativas de aplicación de glicerol como la producción de Hidrógeno (Shabaker et al., 2004), de combustibles líquidos (Corma et al., 2007) y de aditivos para combustibles (Karinen y Krause, 2006). Entre las aplicaciones mencionadas la transesterificación a monoglicéridos resulta atractiva debido a que estos emulsionantes utilizados en el área de la química fina se importan actualmente por lo que el aumento del valor agregado del glicerol para su utilización, tanto en las industrias tradicionales como en aquellas emergentes, resulta de gran interés en las distintas áreas de investigación.

Por otra parte en los procesos industriales existe la necesidad de desarrollar caminos sintéticos que, además de cumplir con el requisito de obtener productos con altos rendimientos, deben contener un número reducido de pasos y ser amigables con el medio ambiental (Sheldon y Dakka, 1994, Anastas y Warner, 1998). Una gran variedad de materiales sólidos básicos usados como catalizadores eco compatibles son válidos para la producción en química fina. La posibilidad de sustituir bases líquidas por sólidos vuelve más sencilla la separación y remoción del catalizador del medio de reacción y reduce las operaciones unitarias de purificación del producto. Los óxidos metálicos mixtos obtenidos por descomposición térmica de nanoarcillas aniónicas del tipo hidróxidos dobles laminares (HDL) pueden aumentar la actividad de los sitios básicos con un tercer metal incorporado en la estructura.

Los HDL o compuestos tipo Hidrotalcita (HT) son una clase de nanoarcillas aniónicas bidimensionales. Estos materiales cristalizan en una estructura laminar como consecuencia de la presencia de cationes relativamente pequeños cargados positivamente en la proximidad de iones OH^- muy polarizables. Cuando una fracción de cationes Mg^{2+} se sustituye por cationes Al^{3+} se forma la Hidrotalcita. A consecuencia de esta sustitución se genera una carga residual positiva por lo que en la región interlaminar se depositan aniones que compensarán la carga y moléculas de agua que estabilizarán la estructura. Cuando se utilizan cationes di y tri valentes diferentes a Mg y Al se forman los HDL. La fórmula general de los compuestos tipo HT o HDL se expresa con la fórmula general $(\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2)^{x+}(\text{A}^{n-}_{x/n})^{x-} \cdot m \text{H}_2\text{O}$, donde M representa los cationes metálicos y A al anión interlaminar.

Con la incorporación de un tercer metal los óxidos metálicos mixtos con propiedades básicas derivados de HDL pueden ser modificados en sus propiedades. En este trabajo se analiza la síntesis y actividad catalítica de los materiales con la incorporación de un tercer metal del grupo alcalino térreo, Ca o Ba. La actividad catalítica de los materiales fue evaluada a través de la reacción de transesterificación de estearato de metilo con glicerol para la obtención selectiva de monoglicéridos, emulsionantes no tóxicos utilizados en las industrias alimenticias, farmacéuticas y cosméticas.

DESARROLLO

Síntesis

La estructura de las nanoarcillas aniónicas o los HDL pueden adaptarse a una amplia gama de variables

para su preparación en laboratorio tales como: naturaleza y radio de los cationes, tipo y clase de anión compensador de carga, cantidad de agua interlaminar, tamaño y forma del cristal, etc. (Cavani et al., 1991, Trifirò et al., 1996).

Para la preparación de los materiales se utilizaron dos métodos de síntesis: co-precipitación e impregnación por vía húmeda.

El método de co-precipitación consiste en la precipitación simultánea de una solución conteniendo los cationes metálicos en las proporciones deseadas junto con una solución de carbonatos que aporta el anión interlaminar de la estructura. Siendo el medio de reacción básico, se adicionó una solución de NaOH 2M. La misma se utiliza para mantener el pH constante en $10 \pm 0,2$, valores óptimos para lograr la precipitación de los hidróxidos metálicos constituyentes de las láminas de la estructura (Kannan et al., 2005, Rivera-Ortega et al., 2006). A temperatura ambiente y bajo vigorosa agitación las soluciones se gotean a 60 ml h^{-1} en un vaso de precipitado que contiene 50 ml de agua destilada (Li et al., 2011). Finalizado el goteo el gel obtenido se mantiene en agitación por 4 h, luego se lo deja envejecer por 18 h. Los precipitados obtenidos se filtran y lavan con agua destilada hasta pH 7 (Crivello et al., 2007). Este paso es esencial para eliminar las posibles impurezas de sodio que pueden enmascarar la actividad catalítica de las muestras cambiando las propiedades básicas de la superficie. Luego del lavado se seca en estufa a 90°C por 12 h (Climent et al., 2010). Por último se calcina en atmósfera de aire a 450°C por 9 h. De esta manera se obtienen los OMM de Mg-Al.

Para la incorporación del tercer metal (Ca o Ba) por el método de co-precipitación se sustituyó un 15% de los moles totales de Mg por los metales a incorporar mientras que la relación de cationes $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ se mantuvo constante e igual a 3. El tercer metal se incorporó en la solución de los cationes metálicos utilizando nitratos como fuente de Ba y cloruros como fuente de Ca.

Los óxidos mixtos obtenidos por la descomposición térmica de la Hidrotalcita de Mg-Al presentan la propiedad de reconstruir la estructura laminar luego de rehidratarse mediante una solución acuosa o por una corriente gaseosa húmeda de dióxido de carbono. Así, las propiedades de estos materiales pueden ser modificadas por la impregnación metálica por vía húmeda y se conoce como método de impregnación. El óxido mixto de Mg-Al fue la matriz o soporte sobre el cual se realiza la impregnación. Para ello se utiliza una solución acuosa de la sal del metal a impregnar (Ca o Ba) (Marchi et al., 1998).

Para modificar el material siguiendo el método de impregnación se coloca en un balón 0,75 g del OMM de Mg-Al obtenido por el método de co-precipitación en contacto con una solución acuosa de la fuente correspondiente del tercer metal a incorporar. Esta solución posee una concentración 10% en peso del tercer metal como carga teórica de síntesis en el sólido final. Se coloca el balón en un evaporador rotatorio donde se gira a 60 rpm durante 20 min. Luego el excedente de agua se evapora utilizando vacío en un baño a 60°C . El sólido obtenido se deja secar en estufa a 90°C por 12 h (Bálsamo et al., 2012). Con el objeto de aumentar el área superficial específica, luego del secado el sólido se calcina a 350°C por 2 h y 500°C por 8 h en corriente de aire.

La denominación de las muestras fue $(\text{MMgAl})_c$, siendo “M” el tercer metal incorporado (Ca o Ba), el subíndice “C” indica el método de síntesis utilizado, en este caso co-precipitación.

Caracterización

Los materiales sólidos se caracterizaron por difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro de polvo Philips PW 3838. El área superficial de los materiales sintetizados se determinó por el método BET. Las medidas fueron realizadas en un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2700. Para espectroscopía de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) se utilizó un equipo VISTA-MPX CCD Simultaneous ICP-OES – VARIAN. Los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se realizaron a través de un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). La determinación de sitios básicos se realizó por molécula sonda de CO_2 mediante desorción a temperatura programada (TPD) en un equipo CHEMBET 3000. El análisis de los productos se realizó por Cromatografía Gaseosa en un equipo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se muestran los difractogramas de los HDL sintetizados por co-precipitación los que presentaron la estructura característica de la fase Hidrotalcita (PCPDFWIN 70-2151) independientemente del metal incorporado. Las difracciones correspondientes a 2θ próximas a $11,62^\circ$ y $23,38^\circ$ corresponden a los planos (003) y (006) característicos de dicha fase y su intensidad es relativa al grado de cristalinidad del material (Mantilla et al., 2010). Al comparar los difractogramas se puede observar que las diferencias más marcadas se presentaron con respecto a la cristalinidad. Así, la muestra sin un tercer metal incorporado $(MgAl)_c$ (Fig. 1a) presentó las mayores intensidades, por lo tanto la mejor cristalinidad. En tanto el ensanchamiento en las líneas de difracción de los difractogramas de las muestras con un tercer metal incorporado comparadas con el difractograma de la muestra $(MgAl)_c$ puede ser atribuido a la incorporación de un catión de mayor tamaño que el radio iónico del Mg (Stanimirova et al., 2003).

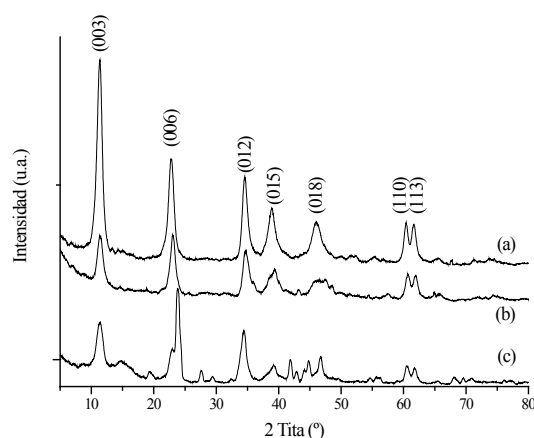


Figura 1 - DRX de HDL modificados con metales del grupo II por co-precipitación:
(a) $(MgAl)_c$ (b) $(CaMgAl)_c$ (c) $(BaMgAl)_c$

En la Fig. 2 se muestran los difractogramas de Rayos X de los óxidos metálicos mixtos obtenidos por co-precipitación. En la calcinación a $450^\circ C$ se produce la deshidratación, deshidroxilación y eliminación de carbonatos de los precursores con la consecuente formación de los óxidos mixtos. Al producirse la eliminación de los aniones interlaminares colapsa la estructura laminar, los planos de reflexión basal (003) y (006) desaparecen. Se pudo determinar que junto con la presencia de MgO en fase periclase se observaron otras fases de los metales alcalino-térreos señalados en la Fig. 2: BaO (PCPDFWIN 74-1228), $BaCO_3$ (PCPDFWIN 71-2394) y CaO (PCPDFWIN 28-0775). Las fases presentes corresponden a óxidos, no detectándose la formación de óxidos mixtos.

Los difractogramas de los materiales con el tercer metal incorporado por impregnación por vía húmeda (no mostrados en este trabajo) evidencian la recuperación parcial de la estructura de capas. El proceso de rehidratación causó cambios sustanciales en la composición de las capas octaédricas por lo que los patrones de difracción no coinciden con los de la HT. Este comportamiento puede atribuirse a condiciones propias del método de síntesis como el breve lapso de tiempo de contacto entre la matriz (OMM de $(MgAl)_c$) y la solución acuosa que contiene el metal a incorporar y a que no contempla etapa de lavado de las muestras.

La Fig. 3 muestra los patrones de difracción de rayos X de los óxidos metálicos mixtos con el tercer metal incorporado por el método de impregnación. En todos los casos se detectó MgO en fase periclase (JCPDS 78-

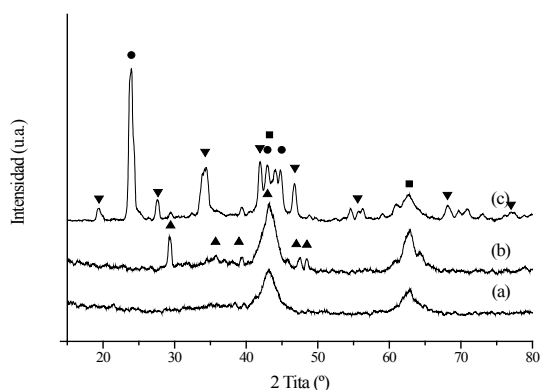


Figura 2 - DRX de OMM a partir de los HDL obtenidos por co-precipitación: (a) $(MgAl)_O$, (b) $(CaMgAl)_O$, (c) $(BaMgAl)_O$. (■) MgO, (▼) BaO, (●) BaCO₃, (▲) CaO

0430) y picos incipientes característicos de los óxidos del tercer metal.

Al comparar los patrones de difracción de los óxidos metálicos obtenidos se observaron fases más cristalinas en aquéllos con Ba incorporado que en los óxidos modificados con Ca lo cual se dedujo a partir de los picos más intensos y estrechos observados en la Fig. 3.

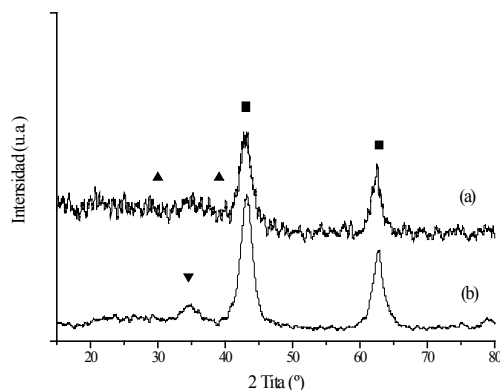


Figura 3 - DRX de Óxidos Metálicos Mixtos obtenidos por impregnación: (a) $(CaMgAl)_I$ y (b) $(BaMgAl)_I$. (■) MgO, (▲) CaO y (▼) BaO

En la Tabla 1 se muestran las áreas superficiales de los precursores y sus óxidos obtenidos por ambos métodos. Las áreas superficiales específicas de los óxidos metálicos mixtos fueron, en todos los casos, mayores a las de los HDL (entre 70 y 100 m²g⁻¹) debido a la deshidroxilación de las láminas de hidróxidos y a la eliminación de los aniones carbonatos del espacio interlamilar como CO₂. Luego de la incorporación del tercer metal por impregnación se obtuvieron áreas inferiores a la de los OMM obtenidos por co-precipitación salvo en la muestra $(Mg-Al)_I$.

En la Tabla 1 se muestran también los resultados obtenidos del análisis de composición química de los OMM de Ca y Ba sintetizados por ambos métodos.

De los resultados de ICP se deduce que fue posible introducir aproximadamente un 25% del tercer metal (Ca o Ba) por co-precipitación con respecto al valor teórico. En los óxidos obtenidos por impregnación el

Muestra	Área (m ² g ⁻¹)	% de moles de M ²⁺ respecto de (Mg ²⁺ +M ²⁺)		
		Teórico	ICP	XPS
(MgAl) _C	270	--	--	--
(CaMgAl) _C	223	15	4,2	0,5
(BaMgAl) _C	200	15	3,9	1,3
(MgAl) _I	318	--	--	--
(CaMgAl) _I	120	8,9	10,6	12,5
(BaMgAl) _I	172	2,6	4,5	2,7

Tabla 1 - Resultados de área superficial y composición química de los OMM

incremento en el porcentaje de metal impregnado, para ambos cationes, indica que en el bulk hubo una disminución del contenido de Magnesio.

También se muestran las relaciones a nivel superficial de cada uno de los materiales sintetizados por ambos métodos obtenidas a partir de los resultados de la técnica de XPS. La relación catiónica a nivel superficial disminuyó con respecto al bulk en las muestras obtenidas por co-precipitación mientras que dicha relación aumentó en las muestras obtenidas por impregnación. Comparando ambos métodos de síntesis se observó, como era de esperar, una mayor proporción del tercer metal a nivel superficial con el método de impregnación.

La distribución de la fuerza básica de los óxidos metálicos mixtos modificados con Ca y Ba se evaluó a partir de la capacidad de estos materiales de retener la molécula sonda ácida de CO₂.

Mediante la deconvolución de los perfiles de desorción de los óxidos se pudieron identificar tres zonas entre 100-210°C, 250-300°C y 380-750°C. La primera es asignada a los OH⁻ correspondientes a sitios débiles mientras que las últimas se asocian con O²⁻ interactuando con el metal los cuales corresponden a sitios medios y fuertes respectivamente (Díez et al., 2011, Kustrowski et al., 2005, Di Cosimo et al., 1998).

En la Tabla 2 se muestra la basicidad específica en micromoles de CO₂ desorbidos por gramo de material para cada tipo de sitio asignado. Se pudo constatar que todos los óxidos presentaron mayor densidad de sitios fuertes; sin embargo en el caso del óxido metálico mixto con Ba incorporado por el método de impregnación fue también importante la densidad de sitios medios. Este catalizador también mostró la mayor densidad de sitios básicos totales.

Muestra	Densidad de sitios básicos (μmoles CO ₂ g ⁻¹)			
	OH ⁻ débiles	O ²⁻		Totales
		medios	fuertes	
(CaMgAl) _C	0,27	0,10	2,45	2,82
(BaMgAl) _C	0,23	0,16	0,62	1,01
(CaMgAl) _I	0,10	1,30	2,13	3,53
(BaMgAl) _I	0,23	2,19	2,88	5,30

Tabla 2 - Basicidad de los OMM expresado como densidad de sitios básicos débiles, medios y fuertes

En la Tabla 3 se muestran los resultados de actividad catalítica expresados como conversión, selectividad y rendimiento en % de moles que presentaron los óxidos metálicos mixtos obtenidos por ambos métodos. Se destaca que los materiales obtenidos por el método de impregnación no produjeron triestearato de glicerilo (TG).

Todos los catalizadores mostraron, independientemente del método de síntesis utilizado, altas conversiones y selectividades a monoglicéridos. Se podría afirmar que los resultados de rendimiento observados estarían íntimamente relacionados con la densidad de los sitios básicos medios debido a que el mayor valor se obtuvo mediante el óxido metálico mixto con Ba incorporado por el método de impregnación, que justamente presentó la mayor densidad de sitios básicos medios.

Catalizador	Conversión (mol %)	Selectividad (mol %)			Rendimiento (mol %)
		MG	DG	TG	MG
(CaMgAl) _c	97	49	45	6	47
(CaMgAl) _i	70	83	17	0	58
(BaMgAl) _c	50	97	2	1	48
(BaMgAl) _i	92	79	21	0	72

Tabla 3 - Resultados de actividad catalítica de los OMM con metales del grupo II incorporado

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar HDL con Ca y Ba incorporado por el método de co-precipitación independientemente del catión metálico utilizado. Además de impregnar sobre óxidos mixtos de Mg-Al, utilizando vía húmeda, los metales alcalino-térreos, Ca y Ba.

Por ambos métodos de síntesis el tratamiento térmico generó la formación de MgO en fase periclase y de óxidos de los metales alcalino-térreos incorporados.

Las áreas superficiales de los óxidos metálicos mixtos fueron, en todos los casos, mayores a las de los HDL debido a la deshidroxilación de las láminas de hidróxidos y a la eliminación de los aniones carbonatos del espacio interlamina como CO₂.

El porcentaje de incorporación del tercer metal mediante el método de co-precipitación fue inferior a los valores de síntesis, en tanto en las muestras sintetizadas por impregnación se logró mayor incorporación del tercer metal, aunque provocando la disminución en el contenido de Mg. Se observaron marcadas diferencias entre la distribución a nivel superficial y en el bulk del porcentaje del tercer metal incorporado.

Todos los óxidos presentaron propiedades básicas con mayor densidad de sitios fuertes, excepto el OMM, (BaMgAl)_p, que también mostró una elevada concentración de sitios básicos medios además de ser el material con mayor densidad de sitios totales.

El catalizador que presentó el mejor rendimiento a monoglicérido fue el (BaMgAl)_i, lo cual podría atribuirse a su alta densidad de sitios básicos medios.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la ANPCyT para la compra del instrumento de análisis SPECS Multitécnica (PME8-2003) y al geólogo Julio Fernández por su colaboración en la caracterización de los materiales.

REFERENCIAS

- Hansen, Zhang, Lyne, "Ethanol–diesel fuel blends—a review", *Bioresour. Technol.*; 96, 277-285, (2005).
- Ito, Nakashimada, Senba, Matsui, Nishio, "Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process", *J. Biosci. Bioeng.*; 100, 260-265, (2005).
- Chi, Pyle, Wen, Frear, Chen, "A laboratory study of producing docosahexanoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation", *Process Biochem.*; 42, 1537-1545, (2007).
- Yazdani, González, "Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry", *Curr. Opin. Biotech.*; 18, 213-219, (2007).
- Sandun, Sushil, Kiran, Ranjitha, "Glycerol based automotive fuels from future biorefineries", *Fuel*; 86, 2806-2809, (2007).
- Hazimah, Ooi, Salmiah, "Recovery of glycerol and diglycerol from glycerol pitch", *J. Oil Palm. Res.*; 15, 1-5, (2003).
- Haas, McAloon, Yee, Foglia, "A process model to estimate biodiesel production costs", *Bioresour. Technol.*; 97, 671-678, (2006).
- Ju and Vali, "Rice brain oil as a potential resource for biodiesel: a review", *J. Sci. Ind. Res.*; 64, 866-882, (2005).
- Zhang, Dub, McLean, Kates, "Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis", *Bioresour. Technol.*; 90, 229-240, (2003).
- Corma, Huber, Sauvanaud, O'Connor, "Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst", *J. Catal.*; 247, 307-327, (2007).
- Shabaker, Huber, Dumesic, "Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts" *J. Catal.*; 222, 180-191, (2004).
- Corma, Iborra, Velty, "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals", *Chem. Rev.*; 107, 2411-2502, (2007).
- Karinen, Krause, "New biocomponents from glycerol", *Appl. Catal., A*; 306, 128-133, (2006).
- Sheldon and Dakka, "Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals", *Catal. Today*; 19, 215-246, (1994).
- Anastas and Warner, "Green Chemistry: theory and practice", Oxford University Press, Oxford, (1998).
- Cavani, Trifirò, Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications" *Catal. Today*; 11, 173-301, (1991).
- Trifirò and Vaccari, Atwood, MacNicol, Davies, VoÈgtle (Eds.), "Comprehensive Supramolecular Chemistry", 7, 10, Pergamon Press, Oxford, (1996).
- Kannan, DUBY, Knozinger, "Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol", *J. Catal.*; 231, 381-392, (2005).
- Rivera-Ortega, Fetter, Bosch-Giral, "Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita sintetizados por irradiación de microondas", *Rev. Mex. Ing. Quim.*; 5, 263-268, (2006).
- Li, He, Cheng, Ma, Dou, Hao, "Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: Effects of preparation methods", *Appl. Catal., B*; 101, 570-579, (2011).
- Crivello, Pérez, Fernández, Eimer, Herrero, Casuscelli, Rodríguez-Castellón, "Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamylic alcohol", *Appl. Catal., A*; 317, 11-19, (2007).
- Climent, Corma, Iborra, Epping, Velty, "Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures", *J. Catal.*; 225, 316-326, (2004).
- Marchi and Apesteguía, "Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides", *Appl. Clay Sci.*; 13, 35-48, (1998).
- Bálsamo, Mendieta, Oliva, Eimer, Crivello, "Synthesis and characterization of metal mixed oxides from Layered Double Hydroxides", *Procedia Mater. Sci.*; 1, 506-513, (2012).
- Mantilla, Tzompantzi, Fernández, Díaz Góngora, Gómez, "Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al + Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials", *Catal. Today*; 150, 353-357, (2010).
- Stanimirova, Kirov, "Cation composition during recrystallization of layered double hydroxides from mixed (Mg, Al) oxides", *Appl. Clay Sci.*; 22, 295-301, (2003).
- Díez, Ferretti, Torresi, Apesteguía, Di Cosimo, "Effect of MgO activation conditions on its catalytic properties for base-catalyzed reactions", *Catal. Today*; 173, 21-27, (2011).

Kustrowski, Sulkowska, Chmielarz, Rafalska-Lasocha, Dudek, Dziembaj, "Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg–Al oxides in the aldol condensation of acetone", Microporous Mesoporous Mater.; 78, 11-22, (2005).

Di Cosimo, Díez, Xu, Iglesia, Apesteguía, "Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al basic oxides", J. Catal.; 178, 499-510, (1998).