



**REMOCIÓN DE FENOL UTILIZANDO CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITA  
DE Mg-Al, MODIFICADOS CON Co, Cu y Zn**

**Leidy Carolina Jaimes Arias**

Universidad de ciencias aplicadas y ambientales  
Química  
Bogotá D.C, Colombia  
2016

**REMOCIÓN DE FENOL UTILIZANDO CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITA  
DE Mg-Al, MODIFICADOS CON Co, Cu y Zn**

**Leidy Carolina Jaimes Arias**

Tesis presentada para obtener el título de: Químico

Dirigida por:  
Camilo Andrés Perdomo Madrigal  
Químico, M. Sc.

Universidad de ciencias aplicadas y ambientales  
Química  
Bogotá D.C, Colombia  
2016

*“El éxito consiste en obtener lo que se desea. La felicidad, en disfrutar lo que se obtiene”.*  
*Ralph Waldo Emerson*

## **Agradecimientos**

A Dios por iluminarme en el transcurso de mi carrera, a mis padres Ana de Dios Arias y Samuel Jaimes Rodríguez por su apoyo y cariño incondicional, a mis hermanos por la confianza.

A mi novio Mauricio Gómez Parra, por su apoyo y la motivación para seguir siempre adelante.

A mi director de tesis Camilo Perdomo Madrigal, por su tiempo, conocimientos y orientación, porque más que un docente es un gran ser humano, gracias.

A la universidad de ciencias aplicadas y ambientales por ser parte de mí desarrollo profesional, así como los laboratorios de química por permitirme desarrollar la parte experimental.

## Resumen

En esta investigación se realizó la síntesis y caracterización de sólidos tipo hidrotalcita compuestos de  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  y diferentes metales de transición ( $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ), manteniendo una relación  $M^{2+}/M^{3+}$  igual a 3 mediante la metodología de la co-precipitación.

Estos catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (EDS) y difracción de rayos x (DRX), permitiendo verificar la obtención de las hidrotalcitas en todos los casos y la incorporación de todos los metales precursores en su estructura. Adicionalmente, se evaluó la actividad catalítica de estos sólidos para la remoción de fenol en agua empleando  $H_2O_2$  como agente oxidante y siguiendo la reacción por espectrofotometría UV. Con estos ensayos pudo observarse que el catalizador con la mayor actividad es la hidrotalcita con  $Mg^{2+}-Al^{3+}-Co^{2+}$  gracias a las propiedades redox del metal de transición. Así mismo, pudo evidenciarse la formación del intermediario p-benzoquinona durante el proceso, permitiendo poner en evidencia la oxidación del fenol durante los ensayos

**Palabras clave:** Hidrotalcitas, fenol, oxidación catalítica, co-precipitación, tratamiento de Agua

## Abstract

In this study, hydrotalcite-like catalysts composed by  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  and transition metal ( $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) were synthesized by co-precipitation method. The ratio  $M^{2+}/M^{3+} = 3$  was assured in all the solids. The catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction in order to identify the hydrotalcite structure formation and the correct introduction of the metal active phases during the synthesis process. Additionally, the catalytic activity of the catalysts in the phenol removal was evaluated, using  $H_2O_2$  as oxidizing agent and following the reaction by UV spectrophotometry. It was concluded that the catalyst with the best activity was the hydrotalcite conformed by  $Mg^{2+}$ - $Al^{3+}$ - $Co^{2+}$  thanks to the  $Co^{2+}$  redox properties. In the same way, the production of p-benzoquinone was noticed, concluding that the mechanism of transformation of Phenol was by oxidation in the reaction media. .

**Key words:** Hydrotalcite; Phenol; oxidation catalyst; co-precipitation, Water treatment.

# Contenido

<b>Resumen .....</b>	<b>5</b>
<b>Lista de figuras .....</b>	<b>9</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>10</b>
<b>Lista de abreviaturas.....</b>	<b>11</b>
<b>Introducción general .....</b>	<b>12</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>15</b>
<b>1. Capítulo 1: Estado del arte.....</b>	<b>16</b>
1.1 Propiedades del fenol .....	17
1.1.1 Síntesis y usos del fenol .....	17
1.1.2 Fenol y la salud.....	19
1.2 Productos de la oxidación del fenol.....	19
1.3 Tratamientos de aguas residuales industriales .....	20
1.3.1 Métodos convencionales.....	20
1.3.2 Tratamientos destructivos .....	21
1.4 Hidrotalcitas para la oxidación de fenol.....	27
1.4.1 Estructuras de las hidrotalcitas (HDLs) .....	28
1.4.2. Síntesis.....	30
1.4.3 Aplicaciones.....	30
1.5 Conclusiones .....	31
1.6. Bibliografía.....	32
<b>2. Capítulo 2: Síntesis y caracterización de los catalizadores .....</b>	<b>35</b>
2.1 Introducción .....	36
2.2 Reactivos.....	37
2.3 Síntesis de los catalizadores.....	37
2.3.1 Preparación de los catalizadores tipo hidrotalcita.....	37
2.4 Caracterización de los catalizadores.....	39
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	39
2.4.2 Difracción de rayos X.....	39
2.5 Resultados.....	39
2.6 Conclusiones .....	43
2.7 Bibliografía.....	44
<b>3. Capítulo 3: Actividad catalítica .....</b>	<b>45</b>
3.1 Fases activas utilizadas para los procesos de oxidación .....	46
3.2 Diseño del test catalítico .....	48

3.2.1 Estandarización de la solución de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	49
3.2.2 Curva de calibración .....	49
3.2.3 Efecto del MnO <sub>2</sub> en la cuantificación del fenol.....	50
3.3 Actividad catalítica del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
3.4 Actividad catalítica de los catalizadores .....	51
3.5 Remoción del fenol .....	53
3.6 Conclusiones .....	54
3.7 Recomendaciones .....	55
3.8 Bibliografía.....	56
ANEXO A .....	57



## Lista de figuras

<b>Figura 1-1</b> Síntesis de fenol a partir del isopropanol .....	18
<b>Figura 1-2</b> Mecanismo de oxidación del fenol .....	19
<b>Figura 1-3</b> Intervalos de aplicación de diferentes tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuestos orgánicos .....	21
<b>Figura 1-4</b> Clasificación de los procesos avanzados de oxidación .....	22
<b>Figura 1-5</b> Diagrama del proceso de oxidación fotocatalítico con $\text{TiO}_2$ .....	27
<b>Figura 1-6</b> Trabajos científicos relacionados con el proceso CWPO .....	28
<b>Figura 1-7</b> Estructura de los hidróxidos dobles laminares (HDLs) .....	29
<b>Figura 2-1</b> Instalación experimental para la síntesis de hidrotalcitas .....	38
<b>Figura 2-2</b> Hidrotalcitas sintetizadas. (a) HT-MgAl; (b) HT-MgAlCo; (c) HT-MgAlCu; (d) HT-MgAlZn. ....	39
<b>Figura 2-3</b> Micrografías de las HT-MgAl (a,b,c); HT-MgAlCo (d,e,f); HT-MgAlCu (g,h,i); HT-MgAlZn (j,k,l).....	40
<b>Figura 2-4</b> Perfiles de DRX para los catalizadores tipo hidrotalcita .....	42
<b>Figura 3-1</b> Instalación experimental para el ensayo catalítico .....	48
<b>Figura 3-2</b> Espectro de absorción UV del fenol .....	50
<b>Figura 3-3</b> Curva del fenol a 270 nm .....	50
<b>Figura 3-4</b> Ausencia y presencia de $\text{MnO}_2$ en la cuantificación de fenol.....	51
<b>Figura 3-5</b> Espectro UV del fenol durante el ensayo de actividad en presencia del agente oxidante51	
<b>Figura 3-6</b> Espectro UV del fenol durante el ensayo de actividad del catalizador HT-MgAl .....	52
<b>Figura 3-7</b> Espectro UV del fenol durante el ensayo de actividad del catalizador HT-MgAlZn. ....	52
<b>Figura 3-8</b> Espectro UV del fenol durante el ensayo de actividad del catalizador HT-MgAlCu.....	53
<b>Figura 3-9</b> Espectro UV del fenol durante el ensayo de actividad del catalizador HT-MgAlCo.....	53
<b>Figura 3-10</b> Remoción de fenol en presencia de $\text{H}_2\text{O}_2$ y los catalizadores HT-MgAlCo, HT-MgAlCu y HT-MgAlZn .....	54

## Lista de tablas

<b>Tabla 1-1</b> Principales propiedades del fenol .....	17
<b>Tabla 1-2</b> Principales usos industriales del fenol .....	18
<b>Tabla 1-3</b> Potenciales de oxidación de agentes oxidantes .....	21
<b>Tabla 1-4</b> Clasificación de los PAOs.....	23
<b>Tabla 2-1</b> Propiedades de los reactivos utilizados en la síntesis de los catalizadores tipo hidrotalcita .....	37
<b>Tabla 2-2</b> Propiedades de los reactivos utilizados en la estandarización de peróxido de hidrogeno y degradación de fenol.....	37
<b>Tabla 2-3</b> Relaciones molares de los metales utilizados para la síntesis de hidrotalcitas .....	38
<b>Tabla 2-4</b> Porcentajes molares obtenidos a partir del análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) .....	41
<b>Tabla 2-5</b> Relaciones molares obtenidos a partir del análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) .....	41
<b>Tabla 2-6</b> Parámetros cristalográficos de los catalizadores tipo hidrotalcita .....	43

## Lista de abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
HT	Hidrotalcita
PAOs	Procesos avanzados de oxidación
MIBK	Metil isobutil cetona
DIPE	Diisopropil éter
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
SEM	Microscopia electrónica de barrido
CWPO	Oxidación húmeda catalítica con peróxido

## Introducción general

La creciente industrialización ha mejorado el desarrollo económico y social, pero desafortunadamente también ha incrementado los índices de contaminación y el vertimiento de residuos al medio ambiente. Los efectos que tienen los contaminantes presentes en los efluentes industriales sobre los cuerpos de agua, suelo y en la salud humana, son diversos y con características bastantes heterogéneas<sup>1</sup>. En el caso de la contaminación del agua, se puede inferir, que el adecuado tratamiento de dichos contaminantes permite no solo reducir sus efectos nocivos, sino que a la vez, se incrementa la posibilidad de reutilizar el agua para distintas actividades. En ese sentido, el papel que juegan los tratamientos al final de los procesos productivos, son de vital importancia.

Pese a los avances en el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, hay efluentes que contienen sustancias que no se eliminan efectivamente mediante los tratamientos físicos, químicos y biológicos convencionales; siendo la alta concentración en la que dichas sustancias se encuentran y su naturaleza química las principales causas de los bajos rendimientos en la remoción del contaminante. En consecuencia, existe una tendencia hacia el desarrollo de alternativas y procesos limpios, que den solución a las problemáticas ambientales, garantizando así, la descontaminación de los efluentes y el cumplimiento de la normatividad.

Dentro de estos residuos, el fenol es uno de los contaminantes más comunes. Los fenoles son compuestos hidroxilados aromáticos en los que el grupo hidroxilo está directamente unido al anillo aromático, se caracterizan por su alto potencial carcinogénico, mutagénico y presentan un alto riesgo para la vida de los mamíferos<sup>2</sup>. Pueden llegar al medio acuático debido a su amplio uso en la industria agrícola, petroquímica, textil, de pinturas, plástico y plaguicidas<sup>3</sup>. El fenol se obtiene a partir de la destilación del alquitrán de hulla, por cada tonelada de hulla se obtiene 0,25 kg de fenol<sup>4</sup>. Sin embargo, predomina la producción sintética de fenol por disociación de hidroperóxido de cumeno, obteniéndose acetona como producto secundario<sup>5</sup>. También se recurre a la síntesis a partir del benceno, utilizando ácido bencenosulfónico o clorobenceno<sup>2</sup>.

En el contexto nacional, los residuos líquidos generados son principalmente tratados por métodos convencionales como; filtración, sedimentación, floculación, coagulación y desinfección. También son utilizados tratamientos secundarios biológicos, para convertir la materia orgánica (fina coloidal y disuelta), en floc biológico sedimentable que puede ser removido en tanques de sedimentación. Estos procesos remueven aproximadamente 85% de la demanda bioquímica de oxígeno y los sólidos suspendidos, aunque no remueven cantidades significativas de nitrógeno, fósforo, ni metales pesados<sup>6</sup>.

En Colombia, la reglamentación y la creación de planes para el manejo de aguas residuales ha sido evidenciado desde el año 2002, donde el ministerio de medio ambiente reguló los niveles máximos permisibles de algunos compuestos fenólicos en lodos, como el pentaclorofenol (100 mg/L), 2,4,5-triclorofenol (400 mg/L) y 2,4,6-triclorofenol (2 mg/L)<sup>7</sup>. Actualmente, la reglamentación para el fenol está enfocada en el vertimiento y descarga de residuos al alcantarillado. Mediante la resolución 631 del 17 de marzo de 2015 del ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, estableciendo un límite máximo de

descargas industriales de 0.2 mg/L de fenol<sup>8</sup>. En el sector cafetero algunos estudios muestran presencia de fenoles totales en el intervalo de 1129 a 2582 mg, el resultado se reportó como mg equivalentes de ácido gálico por gramo de café (EAG/ g café)<sup>9</sup>.

Según el ministerio de medio ambiente los principales sectores que generan residuos fenólicos en Colombia son: Industrias forestales, metalmecánica, textil, sector hospitalario, estaciones de servicio (comercialización de lubricantes) y el principal de todos el químico con un 31,31%. Agrupando actividades de: Elaboración de medicamentos, fabricación de materias primas para farmacia, elaboración de cosméticos, y de productos de aseo, laboratorios de análisis, fabricación de artículos de vidrio y aditivos para la construcción, pinturas, agroquímicos y fertilizantes<sup>10</sup>. De tal forma su control resulta de vital importancia, ya que también pueden llegar al suelo y agua, como resultado de la degradación de los plaguicidas u otros compuestos que han sido aplicados al suelo y/o agua relacionados con emisiones en procesos de manufactura, producción de energía y en algunos de los procesos de metalúrgica y la minera<sup>11</sup>.

Una alternativa para dar solución a la problemática expuesta, la constituye el uso de procesos avanzados de oxidación (PAOs), estos han sido empleados por décadas en la degradación de compuestos orgánicos en aguas superficiales, residuales industriales y domésticas, así como en la destrucción de contaminantes en lodos y para controlar algunos compuestos orgánicos volátiles (COVs), incluyendo, la mineralización de dichos contaminantes hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O por el uso de radicales hidroxilo (OH<sup>\*</sup>)<sup>12</sup>.

Dentro de los procesos avanzados de oxidación puede resaltarse la *Oxidación húmeda catalítica con peróxido (CWPO)*; ya que constituye una tecnología emergente para la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas, especialmente de efluentes industriales. Se basa en procesos fisicoquímicos que involucran la generación y uso de especies transitorias oxidantes, principalmente de radicales hidroxilo (OH<sup>\*</sup>), opera a temperaturas alrededor de 25°C y 130 °C y a presiones de 1-5 atm, empleando peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como agente oxidante<sup>12</sup>. El principal reto de este proceso que limita su implementación industrial es el desarrollo de catalizadores sólidos que combinen una buena actividad y estabilidad que permita mantenerlos en operación por largos periodos con una alta eficiencia en el consumo de peróxido de hidrógeno. Entre las principales ventajas se pueden mencionar:

- Se consigue la degradación (mineralización) completa del contaminante formando principalmente dióxido de carbono y agua.
- No se generan lodos o subproductos de reacción que a su vez requieran un proceso de tratamiento posterior.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.

Para la oxidación catalítica de fenol se ha propuesto el uso de hidróxidos dobles laminares (HDLs) o compuestos tipo hidrotalcita<sup>13,14</sup>, conocidos de esta manera por las similitudes estructurales con la hidrotalcita, un mineral cuya fórmula es Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Son considerados como materiales tecnológicamente prometedores ya que no son tóxicos, son fáciles de sintetizar, tienen alta capacidad de adsorción e intercambio iónico<sup>15</sup>. Además, son ampliamente utilizados en el área de catálisis gracias a sus propiedades básicas.

Basado en lo descrito anteriormente, en este trabajo de investigación se evaluó el uso de sólidos tipo hidrotalcita sintetizados en el laboratorio como una alternativa para la remoción de fenol, empleando como agente oxidante peróxido de hidrógeno. Contribuyendo así, al desarrollo de procesos para la eliminación de contaminantes tóxicos, abriendo la posibilidad al desarrollo de temas de investigación en degradación de compuestos orgánicos, para promover en el país el avance tecnológico al utilizar técnicas limpias y amigables con el ambiente.

# Objetivos

## Objetivo general

Evaluar la remoción de fenol utilizando catalizadores tipo hidrotalcita de Mg-Al, modificados con Co, Cu y Zn.

## Objetivos específicos

- Sintetizar los catalizadores tipo hidrotalcita de Mg-Al y modificarlos con iones  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .
- Caracterizar los catalizadores tipo hidrotalcita por medio de las técnicas microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (EDS) y difracción de rayos x (DRX).
- Establecer las condiciones de reacción apropiadas que permitan estudiar la actividad catalítica de los sólidos en el proceso de remoción de Fenol.

## **1. Capítulo 1: Estado del arte**

En este capítulo se presentan las definiciones, propiedades y avances en las tecnologías reportadas en literatura para el tratamiento de aguas residuales y el uso de diferentes materiales catalíticos para la degradación de fenol. Asimismo, se mostrarán los aspectos más relevantes alrededor de las hidrotalcitas, sus propiedades y su obtención.



## 1.1 PROPIEDADES DEL FENOL


	
Fórmula	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Peso molecular (g/mol)	94,11
T de fusión (°C )	40,9
T ebullición (°C )	181,75
Solubilidad en agua (rt-)	9,3 g de fenol/ 100 mL H <sub>2</sub> O
pK <sub>a</sub>	9,89
Punto de inflamación (°C )	79 (vaso cerrado)
Temperatura de autoignición (°C )	715

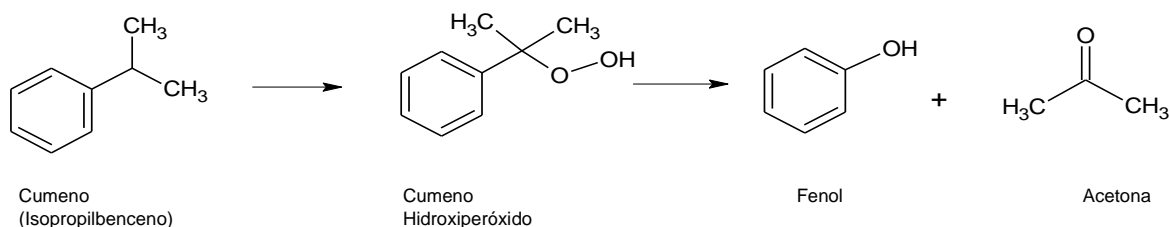
Tabla 1-1. Principales propiedades del fenol<sup>2</sup>

Algunas propiedades físicas y químicas del fenol se presentan en la tabla 1-1. Inicialmente este compuesto se clasificó equivocadamente como ácido carboxílico debido a su carácter ácido, fue descubierto por el químico alemán Runge en el año de 1834, en el alquitrán de la hulla<sup>2</sup>. Se diferencia de los alcoholes por tener un grupo hidroxilo (OH) unido directamente a su anillo aromático, puede transformarse fácilmente para producir éteres o ésteres y es muy estable por su aromaticidad. A temperatura y presión ambiente es un sólido cristalino higroscópico. Es muy soluble en alcohol etílico, en éter y en varios disolventes polares, así como en hidrocarburos tales como el benceno. En el agua tiene una solubilidad limitada y se comporta como un ácido débil. Además, el fenol líquido caliente ataca metales como el aluminio, magnesio, plomo y zinc y se caracteriza por tener un olor típico dulce, o similar al alquitrán penetrante<sup>16</sup> y es catalogado como una sustancia tóxica para el medio ambiente<sup>17</sup>.

### 1.1.1 Síntesis y usos del fenol

El inicio de la primera guerra mundial impulsó la preparación industrial de grandes cantidades de fenol sintético, que era necesario como materia prima para fabricar el ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) usado como explosivo. Actualmente, se fabrican aproximadamente ocho millones de toneladas métricas de fenol al año en el mundo para su uso en productos como resina baquelita y en adhesivos para pegar la madera laminada<sup>5</sup>.

El fenol se fabricó por varios años por el proceso Dow, donde el clorobenceno reacciona con hidróxido de sodio (NaOH) a temperatura y presión elevadas, sin embargo, se utiliza una síntesis alternativa a partir del isopropilbenceno, comúnmente llamado *cumeno*. El cumeno reacciona con aire a temperaturas altas por oxidación bencílica a través de un mecanismo por radicales para formar hidroxiperóxido de cumeno, el cual se convierte en fenol y en acetona por el tratamiento con ácido. Este es un proceso eficiente debido a que se preparan al mismo tiempo dos sustancias químicas valiosas (figura 1-1)<sup>5</sup>.



**Figura 1-1.** Síntesis de fenol a partir del isopropilbenceno<sup>5</sup>.

El fenol también está presente en el alquitrán de hulla producido durante la coquización, el cual puede separarse concentrando el fenol por destilación fraccionada; separando las sustancias neutras y básicas por extracción con solución de hidróxido de sodio (que transforma el fenol en fenolato sódico, soluble en agua), posteriormente se regenera el fenol del fenolato de sodio por acidificación y se purifica por destilación y cristalización<sup>2</sup>. Existen otras alternativas para la síntesis de fenol como la oxidación directa, cloración y sulfonación<sup>18</sup>.

El fenol es el material de partida para la síntesis de fenoles clorados y los conservantes de alimentos BHT (butilhidroxitolueno) y BHA (butilhidroxianisol). El pentaclorofenol, un preservador de madera muy utilizado, se prepara por reacción de fenol con cloro gaseoso (Cl<sub>2</sub>) en exceso. El herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) es preparado a partir de 2,4-diclorofenol y el hexaclorofeno, agente antiséptico usado en hospitales, el cual es preparado a partir de 2,4,5-triclorofenol. Los fenoles se encuentran ampliamente distribuidos en plantas y animales, se presentan en la madera y en las agujas de pino, té, vino y alimentos ahumados<sup>2</sup> y en la orina de los herbívoros como fenolsulfato.

Adicionalmente, el fenol se usa principalmente en la producción de resinas fenólicas, también se usa en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. Es muy utilizado en la industria química, farmacéutica y clínica como un potente fungicida, bactericida, antiséptico y desinfectante, también para la producción de bisfenol A (materia prima para producir resinas epoxi y policarbonatos), en el proceso de fabricación de ácido acetilsalicílico (aspirina) y en preparaciones médicas como enjuagues bucales y pastillas para el dolor de garganta. Tal y como se observa en la tabla 1-2, el principal uso del fenol es para la fabricación de resinas fenólicas por condensación del fenol con formaldehído, seguido del bisfenol A (resinas de policarbonato y epóxido), seguido de ciclohexanona (caprolactama), anilina (MDI), 2,6-xilenol (PPO) y alquilfenoles<sup>19</sup>.

Especie Química	Estados unidos (%)	Europa Occidental (%)	Japón (%)
Resinas fenólicas	35	28	30
Bisfenol-A	35	26	38
Caprolactama	17	31	-
Anilina	3	-	15
Alquilfenoles	5	4	3
otros	5	11	14

**Tabla 1-2.** Principales usos industriales del fenol<sup>19</sup>.

### 1.1.2 Fenol y la salud

El fenol se absorbe rápidamente por la piel y causa irritación de las mucosas<sup>20</sup>, la exposición prolongada puede producir comas, convulsiones, e incluso la muerte. Internamente, el fenol afecta el hígado, los riñones, los pulmones y el sistema vascular, la ingestión de 1 g de fenol es mortal para el ser humano<sup>2</sup>.

Un aspecto importante a tener en cuenta, además de los efectos nocivos que posee el propio fenol, es la formación de sus derivados clorados y nitrogenados, que pueden llegar a ser altamente tóxicos y que incrementan su toxicidad con el número de sustituyentes que incorporan. En el caso del fenol este ha sido clasificado dentro de la categoría de contaminantes prioritarios de la EPA debido a su toxicidad y baja biodegradabilidad<sup>18</sup>.

## 1.2 PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN DEL FENOL

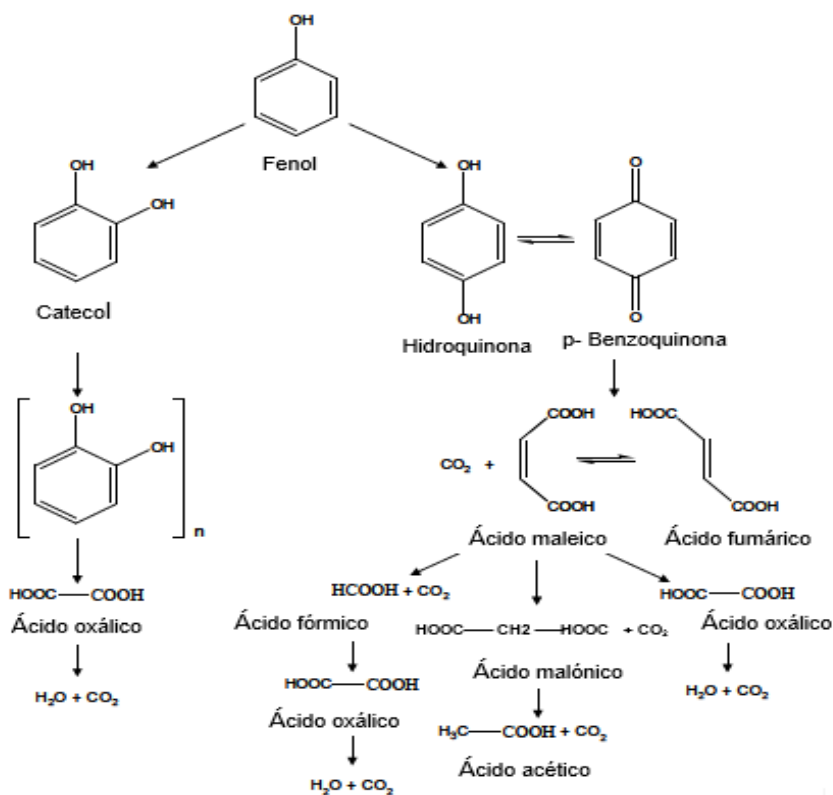


Figura 1-2. Mecanismo de oxidación del fenol<sup>13</sup>.

En los últimos años han surgido una serie de tecnologías destinadas a la eliminación completa de compuestos aromáticos persistentes en agua. El fenol es un contaminante que ha sido ampliamente estudiado, y cuya ruta de oxidación probable se lleva a través de radicales libres, según los mecanismos que se muestran en la figura 1-2.

La degradación de fenol puede dar lugar a una gran cantidad de productos intermedios. Entre los intermediarios detectados mayoritariamente destacan algunos compuestos de

naturaleza aromática como catecol, hidroquinona, p-benzoquinona y ácidos orgánicos de cadena corta (ácido maleico, acético, malónico y oxálico), siendo estos últimos los más resistentes a la oxidación total a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

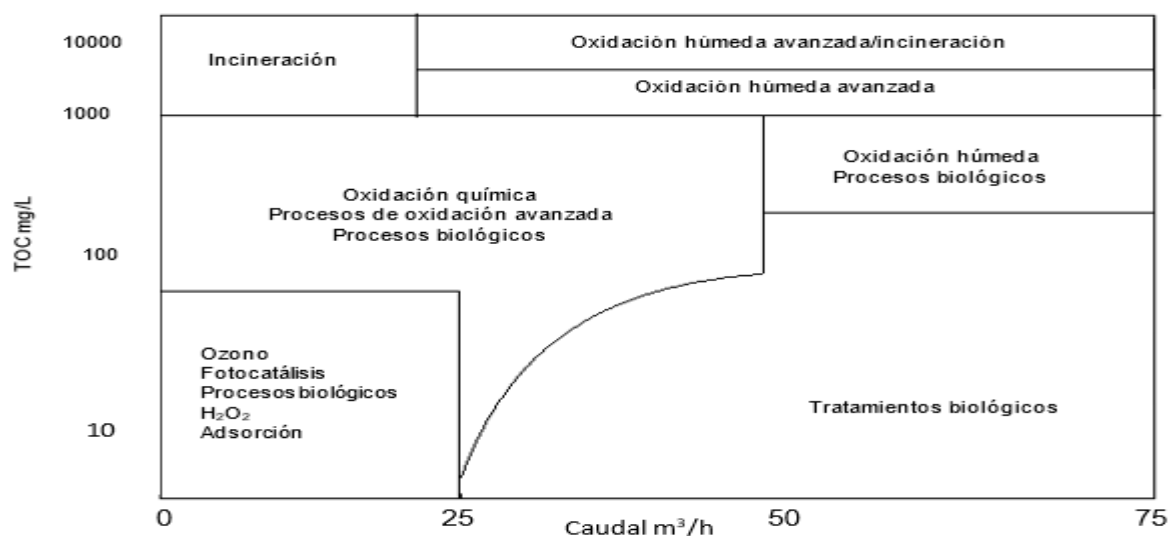
### 1.3 TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Entre las fuentes industriales más importantes de contaminación por fenoles se encuentran los hornos de coque (28-3.900 mg/L), refinerías de petróleo (6-500 mg/L), industria petroquímica (2,8-1.220 mg/L), procesamiento de carbón (9-6.800 mg/L) y otras industrias como la farmacéutica, producción de plásticos y pinturas, vinícola, industria del corcho y papeleras (0,1-1.600 mg/L)<sup>3</sup>. Esto ha llevado a que se generen nuevas tecnologías para el tratamiento de residuos industriales, garantizando la eliminación o recuperación del compuesto orgánico en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente o para garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno.

#### 1.3.1 Métodos convencionales

Los métodos de depuración de aguas residuales empezaron a desarrollarse ante la necesidad de velar por la salud pública y evitar las condiciones adversas provocadas por la descarga del agua residual al medio ambiente. Disponiendo de distintas etapas de tratamiento comenzando por **pretratamientos** físicos, en los que se separan los sólidos de mayor tamaño; tratamientos **primarios**, que se basan fundamentalmente en provocar la coagulación y floculación de materia en suspensión para su posterior decantación; tratamientos biológicos o **secundarios**, donde se engloban todos los procesos de digestión aeróbica o anaeróbica de la materia orgánica del efluente y, por último, en determinadas ocasiones tratamientos **terciarios**, los cuales tienen como objetivo la eliminación de la materia orgánica u otros contaminantes que permanecen en el agua residual tras los procesos convencionales anteriores<sup>21</sup>. Sin embargo, las características particulares de las aguas industriales, por la heterogeneidad de sus vertidos y la toxicidad de muchos de ellos, hace necesaria su gestión por separado empleando tratamientos terciarios ya que son específicos en función del tipo y carga de contaminante. En la figura 1-3, se muestra de forma cualitativa, los intervalos de aplicación más apropiados para los tratamientos de degradación.

Los métodos utilizados para el tratamiento de aguas residuales pueden ser clasificados en no destructivos y destructivos. La aplicación de una técnica no destructiva se entiende como una etapa previa de concentración antes de abordar su destrucción química, que implican operaciones físicas, que concentran o separan el contaminante. Destacándose la separación por adsorción (carbón activado, arcillas o resinas sintéticas)<sup>23</sup>, extracción con disolventes metil isobutil cetona (MIBK) y diisopropil éter (DIPE)<sup>24</sup> y tecnologías de membranas<sup>25-26</sup>. En los tratamientos destructivos, los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales son mineralizados a dióxido de carbono o transformados en sustancias biodegradables que permitan el vertimiento del efluente.



**Figura 1-3.** Intervalos de aplicación de diferentes tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuestos orgánicos<sup>22</sup>.

### 1.3.2 Tratamientos destructivos

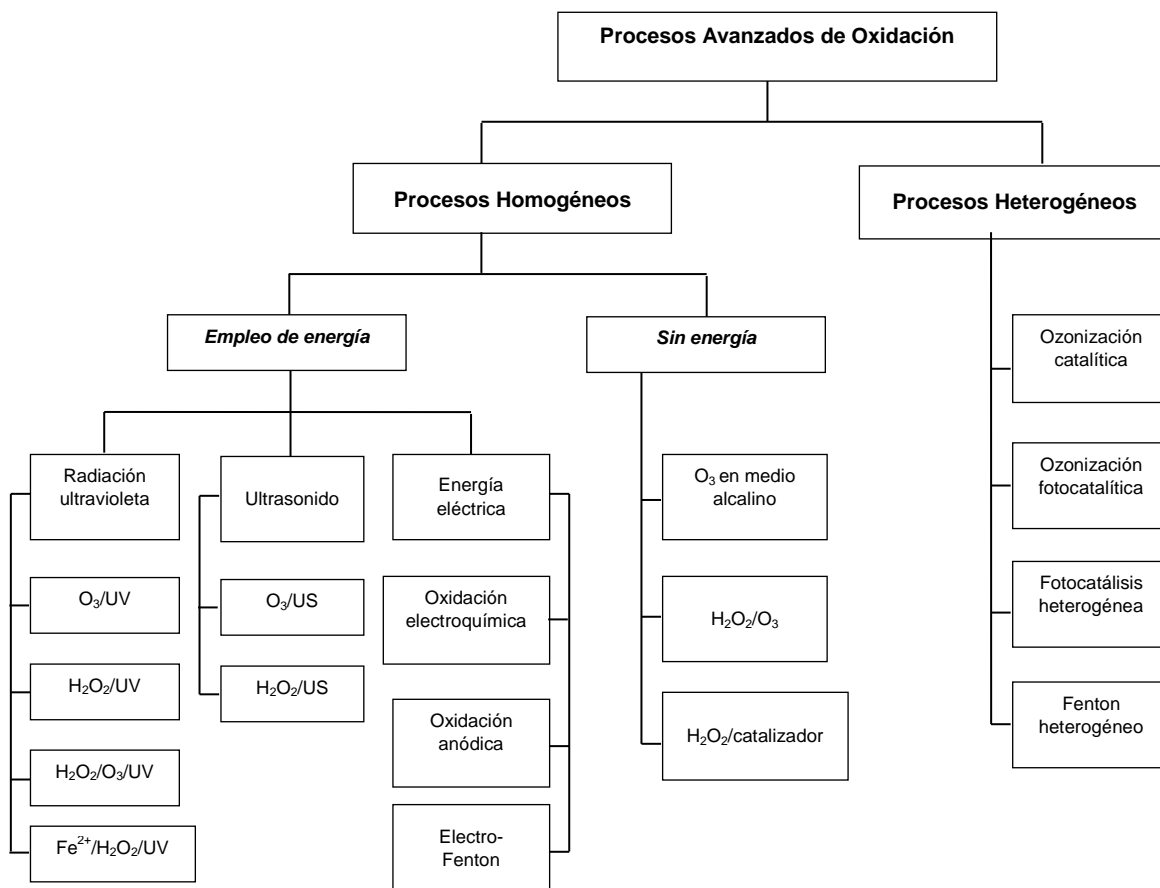
- **Procesos avanzados de oxidación**

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs), son aquellos procesos oxidativos en fase acuosa que se basan en el uso de radicales hidroxilo como especie principal que favorece la oxidación. Son procesos bastante eficientes para tratar compuestos recalcitrantes, que difícilmente podrían ser eliminados a partir de tratamientos biológicos. Durante la oxidación, los PAOs tienen la característica de degradar los compuestos orgánicos a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , o por lo menos a compuestos menos tóxicos que los originalmente tratados<sup>27</sup>. Los radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) han recibido mucha atención, debido a su alto potencial redox y a su naturaleza no selectiva para la mayoría de contaminantes orgánicos. En efecto, tal como se aprecia de la tabla 1-3, éstos cuentan con el segundo potencial de oxidación más alto entre las especies químicas individuales. También se observa, que la mayoría de agentes oxidantes tienen un potencial oxidante comparable al del radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), por lo tanto es posible utilizar estos agentes oxidantes para el tratamiento de aguas residuales.

Oxidante	Potencial de oxidación (V)
Flúor	3.0
Radical hidroxilo	2.8
Ozono	2.1
Aniones persulfato	2.01
Peróxido de hidrógeno	1.8
Permanganato de potasio	1.7
Péroxido de cloro	1.5

**Tabla 1-3.** Potenciales de oxidación de los principales agentes oxidantes<sup>28</sup>.

Si bien los PAOs guardan entre si la característica primordial de emplear radicales hidroxilo en el proceso oxidativo, estos procesos se pueden diferenciar por el tipo de agentes que usan como precursores, así como por la forma en la que están dispuestos en el medio. En la figura 1-4, se presenta un diagrama que ilustra la división de los diferentes PAOs dependiendo de las características mencionadas, cada uno de los procesos que allí se exponen, usan de una u otra manera la formación de los radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) para propiciar la degradación de la materia orgánica presente en el agua.



**Figura 1-4.** Clasificación de los procesos avanzados de oxidación<sup>27</sup>.

La versatilidad de los PAOs es una ventaja marcada frente a otros tratamientos al momento de abordar los efluentes residuales complejos. Entre las principales ventajas se pueden destacar la elevada capacidad para mineralizar los contaminantes orgánicos a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , la descomposición de las sustancias en componentes menos nocivos para el medio ambiente, su potencial de ser combinado con otro tipo de procesos como los biológicos, sus pocas exigencias operacionales, la producción de radicales hidroxilos partiendo de diversas fuentes y la habilidad de funcionar a bajas temperaturas<sup>29,30</sup>. La principal desventaja en algunos casos es el alto costo de los reactivos o de las fuentes de energía como la luz ultravioleta. De aquí la necesidad de buscar métodos mas economicos<sup>30</sup>.

Una de las posibles clasificaciones de los PAOs se puede dar en función del mecanismo de generación de los radicales hidroxilos. Esta clasificación se muestra la tabla 1-4, donde se recogen los principales tipos de PAOs según sean fotoquímicos o no fotoquímicos.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe (II)/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ozonización con ozono	Fotocatálisis heterogénea
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton (Fe(II)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)

**Tabla 1-4.** Clasificación de los PAOs.

- **Proceso fenton**

El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton, cuando descubrió que el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) podía activarse con iones ferrosos para oxidar ácido tartárico<sup>31</sup>. Este proceso consiste en la adición de sales de hierro en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y en medio ácido, para la formación de radicales (OH<sup>•</sup>).

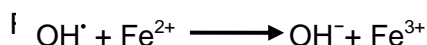
El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, bifenilos policlorados (PCBs), nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, octacloro-p-dioxina, formaldehído, ácido fórmico, fenol, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol y nitrobenzeno<sup>32</sup>. El mecanismo de este reactivo no ha sido completamente explicado debido a la variedad de complejos de hierro (II) y hierro (III), numerosos productos intermedios y sus reacciones consecutivas. Un papel importante lo juegan la formación de iones Fe<sup>3+</sup>, la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la formación del radical hidroxilo (OH<sup>•</sup>).

Una breve descripción del proceso de oxidación con reactivo Fenton indica que, el peróxido de hidrógeno reacciona con el ion Fe<sup>2+</sup> para formar el reactivo de Fenton (un complejo inestable de óxido de hierro), que posteriormente reacciona para formar radicales hidroxilo.<sup>32</sup> La reacción neta está dada por la reacción (1-1):



En la anterior ecuación se observa la formación del radical hidroxilo, que se produce por la descomposición del peróxido de hidrógeno por efectos del hierro, el cual cambia de estado de oxidación de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. En el proceso de Fenton, después que el ion Fe<sup>2+</sup> descompone al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, los radicales (OH<sup>•</sup>) siguen reaccionando con el ion Fe<sup>2+</sup> remanente de la disolución, hasta que este se convierte totalmente en Fe<sup>3+</sup>. El subproducto, los iones férricos, a su vez reaccionan con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o radicales superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) para regenerar el ion Fe<sup>2+</sup>.

Posteriormente, el radical hidroxilo reacciona con el hierro Fe<sup>2+</sup> para formar el ion Fe<sup>3+</sup>. Como se ilustra en la Reacción (1-2).



El ion  $\text{Fe}^{3+}$  descompone catalíticamente al  $\text{H}_2\text{O}_2$ , después un mecanismo de reacción entre radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) y perhidroxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), los cuales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable.

El uso del reactivo Fenton como oxidante en el tratamiento de aguas residuales se vuelve atractivo, si se considera que el hierro es una sustancia abundante y poco contaminante al medio ambiente, al igual que el peróxido de hidrógeno, facilitando la degradación de los contaminantes de casi cualquier tipo; así, el proceso Fenton se puede considerar efectivo en la generación de radicales hidroxilo, pero con la enorme necesidad de manejar elevadas cantidades de hierro, en la medida que por cada molécula de radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) generada, debe existir una de  $\text{Fe}^{2+}$  presente en el medio, el proceso estará definido por la conveniencia de las condiciones operacionales que permitan una buena degradación, bajo un esquema de costos igualmente factible<sup>33</sup>.

- **Oxidación con ozono**

El ozono es un oxidante fuerte, ya que su potencial de oxidación es de 2,07 V comparado con 2,8 V del radical hidroxilo. Se produce generalmente mediante un método de descarga eléctrica en presencia de aire u oxígeno. Los mecanismos que ocurren durante la oxidación con ozono, dependen en la mayoría de los casos del pH de la solución. Así, para condiciones ácidas la oxidación directa se produce por la formación de aniones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), mientras que, para condiciones básicas o con peróxido de hidrógeno predomina la oxidación debida al radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), mecanismo fundamental cuando el propósito de la utilización del ozono es la oxidación o la conversión de compuestos recalcitrantes<sup>34</sup>.

Algunos estudios muestran la eficacia de eliminación de 4-clorofenol por tratamiento con ozono y peróxido de hidrógeno, llegando al resultado de que con 113 mg/L de ozono se pueden eliminar 20 mg/L de 4-clorofenol. Esta eliminación se produce mediante la transformación del 4-clorofenol en 4-quinona, que posteriormente se oxida a ácido fórmico y ácido oxálico<sup>35</sup>.

Para obtener resultados satisfactorios en el tratamiento, es necesario que el ozono se produzca continuamente en el lugar de la aplicación; sin embargo, esta recomendación representa la mayor desventaja del proceso debido a los altos costos que esto genera<sup>36</sup>. La aplicación de ozono favorece la remoción del color con eficiencias de remoción entre 95% y 97% tratando efluentes de la industria de pulpa y papel<sup>36</sup>; sin embargo, en lo que se refiere a la reducción de demanda química de oxígeno (DQO) o carbono orgánico total (COT), las eficiencias no exceden usualmente 40 a 50%, respectivamente<sup>34</sup>. Por tanto, este comportamiento indica la importancia de aplicar ozono cuando el propósito es aumentar la biodegradabilidad de efluentes que contienen compuestos recalcitrantes, facilitando el tratamiento posterior con procesos biológicos, es decir, el ozono como oxidante parcial.

- **Oxidación electroquímica**

El uso de la electricidad para el tratamiento de aguas fue propuesto por primera vez en el Reino Unido en el año de 1889<sup>37</sup>. Dentro de los métodos electroquímicos se encuentra la oxidación anódica para la electrogeneración de los radicales ( $\text{OH}^\bullet$ ) producidos por la oxidación del agua en el ánodo, empleando ánodos de Pt,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ <sup>38</sup>, y recientemente electrodos de diamante dopados con boro (DDB)<sup>39</sup>.



Los tratamientos electroquímicos son métodos utilizados para remover tanto contaminantes orgánicos, como inorgánicos de aguas residuales de diferente origen, en estos procesos los contaminantes se destruyen por la oxidación anódica directa (OAD) o indirecta (OAI) del proceso. Un ejemplo representativo de estos procesos electroquímicos es la presencia de iones cloruro, los cuales se oxidan en el ánodo formando cloro gaseoso, que disuelto en el agua genera hipoclorito, un agente oxidante y desinfectante, lo cual explica la disminución de coliformes presentes en el agua residual. Por otra parte, la electrocoagulación ha sido utilizada en el tratamiento de aguas de diferentes contaminantes en donde se utilizan electrodos de aluminio para la decoloración y remoción de compuestos fenólicos en aguas residuales provenientes de la industria aceitunera, sus eficiencias de remoción son 95% en color y 91% en polifenoles<sup>40</sup>. La oxidación electroquímica es muy eficiente pero debido a la inversión relativamente grande y a los altos consumos de energía, esta tecnología no tiene una amplia aplicación en todo el mundo.

- **Combinación peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)**

Este proceso de oxidación avanzada conlleva a la formación de radicales hidroxilo a través de la fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en disolución acuosa y, en una reacción secundaria, radicales hidroperóxido (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) mostradas en las reacciones (1-3) y (1-4):



El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, probablemente debido a que la longitud de onda, 253,7 nm del anión peróxido (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) base conjugada del peróxido de hidrógeno, tiene un valor mayor de coeficiente de absorción (240 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> frente a 18,6 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Aunque la fotólisis directa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es un proceso intrínsecamente muy eficaz, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> absorbe solo ligeramente en el UV a longitudes de onda menores de 300 nm, esto obliga al uso de concentraciones relativamente altas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esta técnica ha sido utilizada con éxito, en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos)<sup>41</sup>.

- **Foto-Fenton (Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)**

La reacción Fenton es la más aplicada a la hora de eliminar compuestos recalcitrantes, debido a su simplicidad, pero la mayor desventaja de este proceso es que produce un residuo de lodos de hierro, hecho que ha llevado al desarrollo del proceso foto-Fenton. En este contexto el proceso foto-Fenton es un claro ejemplo de fotocatalisis homogénea y está basado en la reacción Fenton<sup>2</sup>, a la que se aumenta su eficiencia mediante radiación, que produce la fotólisis de hidroxocomplejos de Fe<sup>3+</sup>. El ión Fe<sup>2+</sup> fotogenerado produce radicales hidroxilo adicionales, este proceso es catalítico ya que el ión Fe<sup>2+</sup> oxidado a ión Fe<sup>3+</sup>, se reduce de nuevo al ión Fe<sup>2+</sup> por acción de la radiación. Ambas reacciones generan radicales hidroxilo que no son nada selectivos en su reactividad, por lo que se espera que en la mayoría de los casos se generen una gran variedad de productos de reacción.

Este proceso, reduce la formación de lodos que produce el proceso Fenton original, sin embargo, es necesario controlar muy exhaustivamente el pH del medio. En general se recomienda mantener el pH en un rango que oscile entre 2,6 y 4 unidades para un mejor rendimiento del sistema<sup>42</sup>. En condiciones ácidas (pH 2-4) estos reactivos son unos poderosos oxidantes de compuestos orgánicos, y tienen una actividad catalítica máxima a un pH de 2,8 aproximadamente, donde se alcanza la mayor concentración de la principal especie fotoactiva hidróxido de hierro (II) reacción (1-5). Esta especie es la más importante debido a la combinación entre su alto coeficiente de absorción y su alta concentración relativa con respecto a otras especies de Fe<sup>3+</sup>.



- **Fotocatálisis Heterogénea**

La fotocatalisis, hace referencia a la reacción catalítica que implica la absorción de radiación por parte de una especie fotosensible, que, en este caso, es el catalizador capaz de producir tras absorción de luz, transformaciones químicas de los reactivos. El concepto de fotocatalisis heterogénea se basa en el uso de un sólido semiconductor de banda ancha (TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, SnO<sub>2</sub>, ZnS, entre otros) en suspensión bajo irradiación (visible o UV) para generar una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas<sup>43</sup>.

En la región interfacial entre sólido excitado y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción de contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores y, particularmente, el TiO<sub>2</sub>. Las principales ventajas del TiO<sub>2</sub> son su alta estabilidad química cuando se expone a compuestos ácidos y básicos, su no toxicidad, su costo relativamente bajo y su alto poder oxidante.

Los orbitales moleculares de los catalizadores tienen una estructura de banda, las bandas de interés en la fotocatalisis son la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), separadas entre sí por una energía denominada “distancia energética entre bandas”. Cuando se irradia el material semiconductor con luz ( $h\nu$ ) de mayor energía que la distancia energética entre bandas, un electrón pasa desde la banda de valencia a la banda de conducción, generando una carga formal positiva en la banda de valencia que recibe el nombre de hueco ( $h^+$ )<sup>44</sup>. Estos pares electrón-hueco ( $e^-$ ,  $h^+$ ) tienen una vida media de nanosegundos, cuyo mecanismo se describe en la figura 1-5. En ese pequeño intervalo de tiempo migran a la superficie y reaccionan con especies adsorbidas, mientras que los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar en la superficie y en el seno de la partícula.

En la aplicación del método al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de éste con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el anión OH<sup>-</sup> dando lugar a la formación del radical OH<sup>•</sup> que posteriormente oxidará al contaminante. Al mismo tiempo, los electrones generados reaccionan con algún agente oxidante, generalmente oxígeno aunque se pueden agregar otras especies como el peróxido para favorecer esta reacción y con esto, la eficiencia global del proceso.

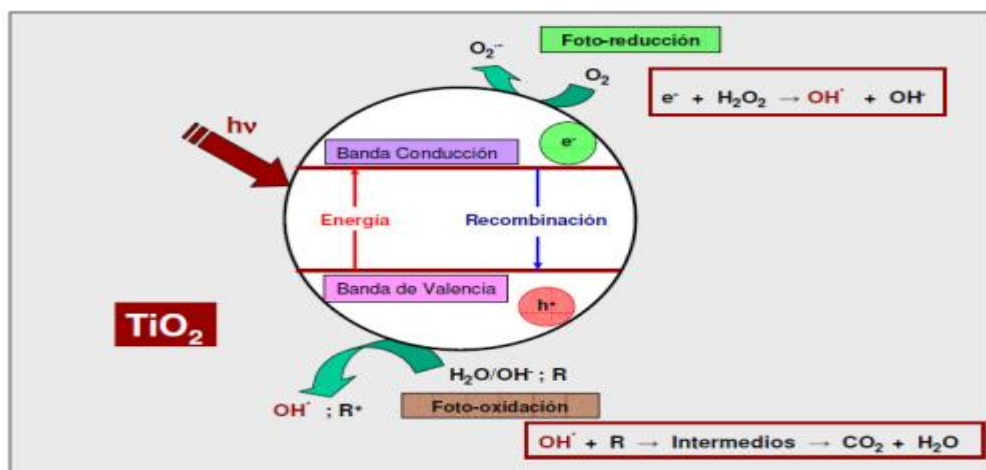
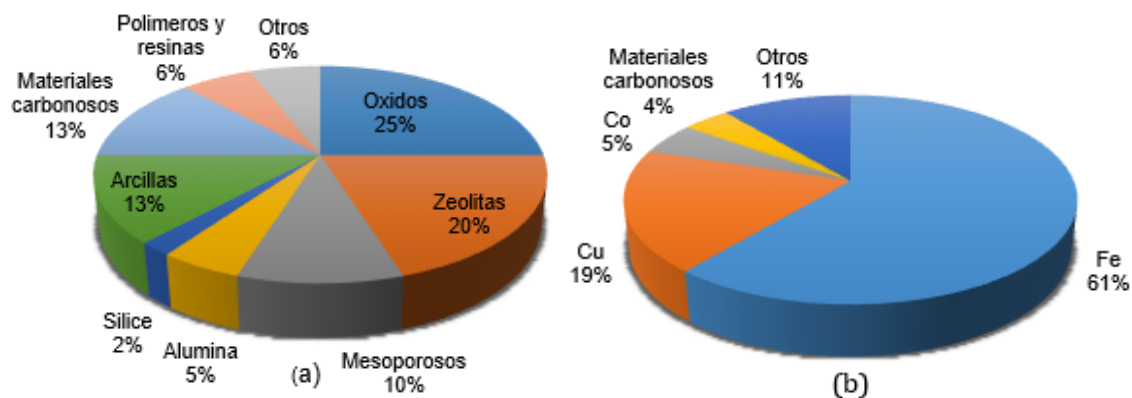
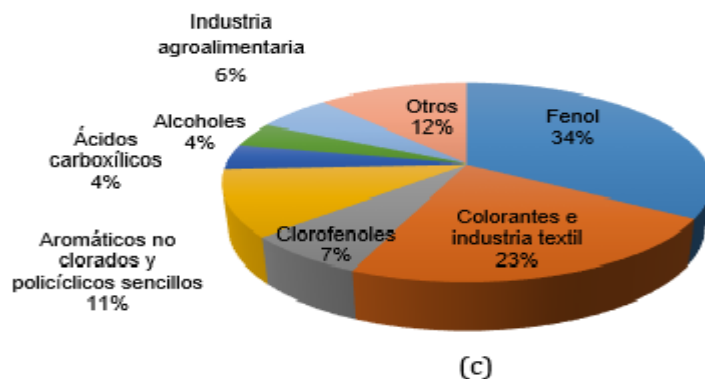


Figura 1-5. Diagrama del proceso de oxidación fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$ <sup>44</sup>.

#### 1.4 HIDROTALCITAS PARA LA OXIDACIÓN DE FENOL

Los catalizadores utilizados deben presentar una serie de propiedades para facilitar su aplicación. Su actividad debe ser elevada y mantenerse a lo largo del tiempo de uso, que ha de ser lo más alto posible. Además, deben presentar una buena estabilidad física, química y mecánica en las condiciones de operación. En la bibliografía existe una amplia información sobre el uso de catalizadores empleados en la oxidación de compuestos orgánicos con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En la figura 1-6 se muestra el porcentaje de trabajos científicos encontrados en la bibliografía dedicados al proceso CWPO en función del soporte utilizado, de la fase activa y del contaminante a tratar<sup>21</sup>.





**Figura 1-6.** Trabajos científicos relacionados con el proceso CWPO: (a) en función del soporte, (b) en función de la fase activa y (c) en función del contaminante<sup>21</sup>.

Puede observarse que los mayores esfuerzos se han centrado en la eliminación de fenol y de diversos colorantes utilizando hierro (Fe) principalmente como fase activa, aunque se han empleado también otros metales de transición como Cu, Co o Mn. En la figura 1-6 c, el 12% hace referencia principalmente a pesticidas, herbicidas y otros compuestos nitrogenados. Entre los catalizadores más utilizados destaca el empleo de óxidos de hierro y óxidos mixtos, zeolitas y tamices mesoporosos y, en menor medida, arcillas, materiales carbonosos y poliméricos, sílice o alúmina.

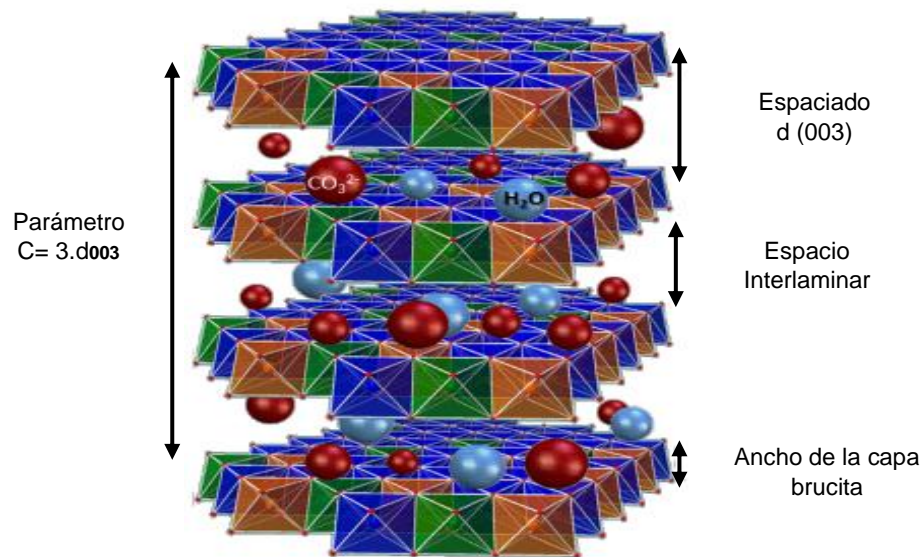
Las hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares (HDLs) son sólidos con estructura laminar, similar a las arcillas, generalmente de origen sintético, por lo que en la literatura se les conoce como arcillas sintéticas<sup>45</sup>. Fue descubierta en Suecia en el año 1842<sup>46</sup>, descrita como un conjunto natural de láminas formadas por óxidos de magnesio y aluminio. Feitknecht sintetizó una gran cantidad de compuestos con estructuras similares a las de la hidrotalcita, a las que él llamó *doppleschichtstrukturen* (estructuras dobles laminares). Sin embargo, no fue hasta 1970 cuando empezaron a utilizarse este tipo de materiales en catálisis, cuando la empresa alemana BASF patentó un catalizador tipo hidrotalcita para reacciones de hidrogenación<sup>45</sup>.

#### 1.4.1. Estructura de las hidrotalcitas (HDLs)

Las hidrotalcitas son sólidos con estructura laminar, similar a las arcillas, generalmente de origen sintético, que pueden ser descritas por la fórmula  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ . La estructura de las capas de estos sólidos es parecida a la de la brucita,  $Mg(OH)_2$ , en donde el  $M^{2+}$  se encuentra en una coordinación octaédrica rodeado por 6 grupos hidroxilo<sup>47</sup>. Los HDLs son el resultado de la sustitución isomórfica de una fracción de los cationes magnesio por un catión trivalente ( $M^{3+}$ ) (figura 1-7). La presencia de este catión genera un exceso de carga positiva que es compensado por aniones interlaminares ( $A^{n-}$ ), que provienen de la sal utilizada para la síntesis del HDLs. Están ubicados en el espacio interlaminar, y adicionalmente, promueve la incorporación de moléculas de agua en la estructura.

Para la formación de la fase hidrotalcita, sin segregación de otras fases, es necesario que el valor del grado de sustitución del  $M^{2+}$  por  $M^{3+}$  (valor x en la fórmula general) se encuentre entre 0.2-0.33. Aun cuando es posible sintetizar HDLs con valores de x fuera de este rango, es más probable que se encuentren arreglos diferentes y la cristalinidad

disminuya. El valor de  $x$  también influye en la dimensión del espacio interlaminar y en la capacidad de intercambio iónico<sup>48</sup>. Las láminas octaédricas de la hidrotalcita se pueden apilar siguiendo dos simetrías diferentes: romboédrica o hexagonal. Las hidrotalcitas naturales presentan simetría hexagonal y las hidrotalcitas sintéticas cristalizan con una simetría romboédrica 3R. En este caso, la celda unidad se forma a partir de la secuencia de tres capas BC-CA-AB-BC y cuyos parámetros son  $a$  y  $c$ , el parámetro  $a$  define la distancia entre cationes en una misma lámina y su valor es función de la naturaleza del catión, por lo tanto depende del radio iónico y de la relación  $M^{2+}/M^{3+}$ . El parámetro  $c$  define la distancia del espacio interlaminar y depende de la secuencia de apilamiento de las láminas;  $c$  es función del tamaño del anión, donde  $a = 3.05 \text{ \AA}$  y  $c = 22.81 \text{ \AA}$ . Los parámetros de la celda unidad se definen en función de los planos (003) y (110)<sup>15</sup>.



**Figura 1-7.** Estructura de los hidróxidos dobles laminares (HDLs)<sup>49,47</sup>.

Dentro de la composición de las hidrotalcitas sintéticas, pueden incorporarse diferentes cationes divalentes, trivalentes, así por ejemplo, es posible tener sólidos de este tipo con ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ), y aniones que compensan la carga del sistema ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). El tamaño de los radios catiónicos  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  es un parámetro importante en la síntesis de los HDLs. Generalmente, las sustituciones isomórficas son regidas por consideraciones del tamaño iónico y metales con radios catiónicos semejantes, aunque esto no es necesariamente una regla. La estructura de los HDLs es lo suficientemente flexible para permitir cualquier catión  $M^{3+}$  con una variación en radio iónico de  $0,67 \text{ \AA}$  ( $\text{Al}^{3+}$ ) a  $0,93 \text{ \AA}$  ( $\text{In}^{3+}$ ) y se tornan inestables cuando el radio iónico de  $M^{2+}$  es menor a  $0,6 \text{ \AA}$ .

En el espacio interlaminar, además de los aniones, están presentes las moléculas de agua conectadas tanto a las láminas de los cationes metálicos como a los aniones de la intercapa por medio de enlaces de hidrógeno. El concepto de que estos enlaces de hidrógeno están continuamente rompiéndose y reformándose, así como el que las

moléculas de agua están en un estado continuo de flujo, se ha corroborado con experimentos realizados por resonancia magnética nuclear de protón, por lo tanto, la naturaleza de la región interlaminar es en extremo compleja. En relación a los aniones interlaminares, usualmente se tiene el contra-anión que proviene de la sal utilizada para la síntesis del HDL. Sin embargo, es posible modificar la composición de esta región intercalando otro tipo de iones o moléculas para estructurar un HDL con nuevas o mejores propiedades<sup>48</sup>.

En cuanto a los aniones interlaminares, prácticamente no existen limitaciones en la naturaleza de los mismos. El problema reside en que el grado de cristalización del material sintetizado variará en función del anión escogido. En la literatura pueden encontrarse ejemplos de hidrotalcitas sintetizadas con otros aniones inorgánicos como ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ), ácidos orgánicos (maleico, succínico, malónico), polímeros, enzimas y aminoácidos<sup>54</sup>.

#### 1.4.2 Síntesis

Existen numerosos métodos para la síntesis de HDLs, entre ellos se pueden resaltar la coprecipitación, método de la urea, reconstrucción (efecto memoria), hidrólisis inducida, técnica sol-gel, electrosíntesis, y por métodos asistidos con tratamiento hidrotermal, ultrasonido y microondas<sup>15</sup>. Aunque el más empleado es la co-precipitación, o precipitación a *pH* constante. Este método consiste en la adición de dos disoluciones; una de ellas contiene los precursores catiónicos del catalizador y la otra el agente precipitante (hidróxido de sodio) junto con un compuesto que contenga el anión interlaminar. La coprecipitación debe ser llevada a cabo bajo condiciones de baja o elevada sobresaturación; las primeras son el método más usado y requiere mecanismos experimentales controlados. Las condiciones más comúnmente utilizadas son: *pH*: 7-10 unidades, temperatura: 60-80 °C, bajas concentraciones de los reactivos, flujos lentos de reactivos, y un secado a temperaturas bajas (120°C)<sup>15</sup>.

#### 1.4.3. Aplicaciones

En el área de catálisis, las estructuras de los HDLs pueden ser utilizadas como catalizadores, soportes catalíticos o precursores de óxidos mixtos. En particular, el uso de las hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos obedece, en primer lugar, a la excelente dispersión que puede obtenerse de las fases activas empleando esta familia de sólidos, así como a la obtención de materiales con elevada área específica y gran cantidad de sitios básicos en la superficie<sup>50</sup>. Además, estos sólidos ofrecen la posibilidad de ser usados como precursores de óxidos mixtos con un gran conjunto de cationes reducibles en la estructura los cuales pueden participar en reacciones de oxidación-reducción. Por último, existe una propiedad muy interesante de las hidrotalcitas denominada, efecto memoria, la cual permite la introducción de fases activas, promotores, o aniones de compensación de carga a las hidrotalcitas calcinadas (óxidos mixtos) las cuales en contacto con agua, pueden sufrir un proceso de reconstrucción incorporando estas nuevas especies en su estructura. La principal cualidad que hace de los óxidos mixtos catalizadores promisorios para un gran número de reacciones es el hecho de disponer de diferentes sitios activos en la misma superficie. Sin embargo y dada la complejidad de la estructura por la presencia de los múltiples estados de oxidación de los metales que lo conforman, o por la presencia de distintas fases en la superficie y el

volumen del material, las técnicas convencionales de análisis no brindan suficiente información acerca de sus propiedades<sup>51</sup>.

En el área ambiental Los HDLs se han utilizado con éxito en experimentos de remediación ambiental. Aplicaciones concretas se dan en la remoción organismos, como bacterias (*E. coli*) y virus de cepas indicadoras en aguas sintéticas, así como de carga biológica de aguas eutróficas<sup>52</sup>, aniones, específicamente fluoruros y ioduros<sup>53</sup>, metales pesados, como Cu(II), Pb(II)<sup>54</sup>, y dinitrofenoles como 2,4-dinitrofenol y 2- metil-4,6-dinitrofenol<sup>55</sup>.

## **1.5. CONCLUSIONES**

Los hidróxidos dobles laminares son unas de las estructuras más llamativas, gracias a su alta capacidad de adsorción, funcionalización, estabilidad química y térmica, de síntesis sencilla y económica, excelente biocompatibilidad, y por ello, con una gran gama de aplicaciones. Particularmente, en remediación ambiental gracias a sus propiedades redox haciendo que estas fases activas sean de gran interés para su aplicación en diversas reacciones de oxidación. Adicionalmente, de acuerdo con los reportes en la literatura, se espera mejorar el impacto ambiental, por medio de la utilización de tecnologías más limpias y económicas, utilizando catalizadores que mejoren los rendimientos en remoción de sustancias tóxicas y la disminución en la generación de residuos al ambiente.

## 1.6. BIBLIOGRAFÍA

1. Manahan, S. E., *Introducción a la química ambiental*. Reverté: **2006**. Pag 145.
2. Busca, G.; Berardinelli, S.; Resini, C.; Arrighi, L., Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *160* (2–3), 265-288.
3. González-Muñoz, M. J.; Luque, S.; Álvarez, J. R.; Coca, J., Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. *Journal of Membrane Science* **2003**, *213* (1–2), 181-193.
4. Mejía, M.; Lopez, M.; Iturbe, G., Sorption of a mixture of phenols in aqueous solution with activated carbon. **2003**.
5. McMurry, J., *Química orgánica*. Cengage Learning Editores: **2012**. Pag. (650-652).
6. Marín Montoya, J. P.; Correa Ramírez, J. C., Evaluación de la remoción de contaminantes en aguas Residuales en humedales artificiales utilizando la Guadua *Angustifolia* Kunth. **2010**.
7. Ministerio del medio ambiente. Guía Ambiental, para la Formulación de Planes de Pretratamiento de Efluentes Industriales. Fotolito América Ltda. Bogotá, Colombia. **2002**.
8. Ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible. Resolución 631, parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público. **2015**.
9. Coffee, T. P. C. I., Capacidad antioxidante y contenido de fenoles totales en café y subproductos del café producido y comercializado en Norte de Santander (COLOMBIA). **2014**.
10. Ministerio de medio ambiente, VII Fase del programa de seguimiento y monitoreo de efluentes industriales y corrientes superficiales de BOGOTÁ D.C. **2005**.
11. Monroy Fonseca, M. A. Carbones activados con actividad biológica: aplicación en la degradación de compuestos fenólicos procedentes de aguas residuales de la industria metalúrgica de Nobsa–Boyacá. Universidad Nacional de Colombia. **2010**.
12. Quintanilla, A.; Domínguez, C.; Zazo, J.; Casas, J.; Rodríguez, J. J., Aplicación de materiales carbonosos en Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno. **2014**.
13. Santos, A.; Yustos, P.; Quintanilla, A.; Rodríguez, S.; García-Ochoa, F., Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *39* (2), 97-113.
14. Forano, C., Environmental remediation involving layered double hydroxides. In *Interface Science and Technology*, Fernando, W.; Kestur Gundappa, S., Eds. Elsevier: 2004; Vol. Volume 1, pp 425-458.
15. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* **1991**, *11* (2), 173-301.
16. Devillers, J.; Guillon, C.; Domine, D., 5 - A Neural Structure-Odor Threshold Model for Chemicals of Environmental and Industrial Concern. In *Neural Networks in QSAR and Drug Design*, Academic Press: London, 1996; pp 97-117.
17. United States Environmental Protection Agency, Priority Substances List Assessment, Report: Phenol, 2014, [www.epa.gov/eg/toxic](http://www.epa.gov/eg/toxic).
18. Hopp, V., *Fundamentos de tecnología química*. Reverté: 1994. Pag. (95-96)
19. Gardziella, A.; Pilato, L. A.; Knop, A., *Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology*. Springer Science & Business Media: 2013.
20. Canadian Environmental Protection Act, Priority Substances List Assessment Report: Phenol, 1999, [www.ec.gc.ca](http://www.ec.gc.ca).



21. Rey Barroso, A., Catalizadores de Hierro Soportado sobre Carbón Activo para la Oxidación Catalítica de Fenol con Peróxido de Hidrógeno. Tesis Doctoral, Madrid, España, 2010.
22. Hancock, F. E., Catalytic strategies for industrial water re-use. *Catalysis Today* **1999**,53 (1), 3-9.
23. Ania, O.; Concepción, M., Depuración de Efluentes Industriales con Carbón Activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente. **2011**.
24. Trillos, B.; Sunith, D., Diseño, operación y modelización de procesos continuos biorreactor enzimático-módulo de membrana, aplicación a la eliminación de contaminantes fenólicos de efluentes industriales. *Proyecto de investigación*: **2012**.
25. Laine J-M., Glucina K., Malleret L., Bruchet A., Baudin I., Jacangelo J.G. (2001). Assessment of membrane processes for taste and odour removal. *Water Science and Technology: Water Supply*. **1**, 19-24.
26. Kujawski, W.; Warszawski, A.; Ratajczak, W.; Porbski, T.; Capała, W.; Ostrowska, I., Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater. *Separation and Purification Technology* **2004**,40 (2), 123-132.
27. Poyatos, J.M. et al., Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water, Air, & Soil Pollution*, **2010**, 205, 187-204.
28. Asghar, A.; Abdul Raman, A. A.; Wan Daud, W. M. A., Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production* **2015**,87, 826-838.
29. Wang, L. K.; Hung, Y.-T.; Shammas, N. K., Handbook of environmental engineering: Vol 4. *Advanced physicochemical treatment processes*. Springer: 2006.
30. Azbar, N.; Yonar, T.; Kestioglu, K., Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* **2004**,55 (1), 35-43.
31. Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; MacKay, A., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology* **2006**,36 (1), 1-84.
32. Neyens, E.; Baeyens, J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* **2003**,98 (1-3), 33-50.
33. Munter, R., Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem* **2001**,50 (2), 59-80.
34. Agustina, T. E.; Ang, H. M.; Vareek, V. K., A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2005**,6 (4), 264-273.
35. Pi, Y., Wang, J., The mechanism and pathway of the ozonation of 4-chlorophenol in aqueous solution. *Science in China Series B: Chemistry* **2006**,49 (4), 379-384.
36. Pokhrel, D.; Viraraghavan, T., Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. *Science of The Total Environment* **2004**,333 (1-3), 37-58.
37. Chen, G., Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* **2004**,38 (1), 11-41.
38. Yang, X.; Zou, R.; Huo, F.; Cai, D.; Xiao, D., Preparation and characterization of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PbO<sub>2</sub> thin film as electrode material for the degradation of phenol. *Journal of Hazardous Materials* **2009**,164 (1), 367-373.
39. Canizares, P.; Garcia-Gomez, J.; Lobato, J.; Rodrigo, M., Electrochemical oxidation of aqueous carboxylic acid wastes using diamond thin-film electrodes. *Industrial & engineering chemistry research* **2003**,42 (5), 956-962.

40. Adhoum, N.; Monser, L., Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2004**, *43* (10), 1281-1287.
41. López Cisneros, R.; Gutarra Espinoza, A.; Litter, M. I., Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere* **2002**, *48* (4), 393-399.
42. Nudelman, N., *Química sustentable*. Universidad Nac. del Litoral: 2004.
43. Rubiano, C. M.; Laguna, W. A.; Zapata, C. E.; Marín, J. M., Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente* **2005**, *8* (1), 105-121.
44. Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M. A., Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination* **2010**, *261* (1-2), 3-18.
45. Vallet Sánchez, A., Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. **2013**.
46. Bevy, Lawrence. P., *Trends in catalysis research*. Nova Publishers: Chapter 2, Hidrotalcites as Potential Catalysts for Hydroxylation of Phenol. **2006**.
47. Rives, V.; Angeles Ulibarri, M. a., Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *181* (1), 61-120.
48. Martínez, D. R.; Carbajal, G. G., Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en Química* **2012**, *7* (1), 87-99.
49. Flórez, A. P. Diseño de catalizadores de metales de transición a partir de materiales con estructura laminar, promovidos con tierras raras para la oxidación de COVs. Universidad Nacional de Colombia, 2012.
50. Pérez, A.; Montes, M.; Molina, R.; Moreno, S., Cooperative effect of Ce and Pr in the catalytic combustion of ethanol in mixed Cu/CoMgAl oxides obtained from hydrotalcites. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *408* (1-2), 96-104.
51. Wachs, I.E., *Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials*. *Catalysis Today*, 2005. **100**(1-2): p. 79-94.
52. Jin, S.; Fallgren, P. H.; Morris, J. M.; Chen, Q., Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites. *Science and Technology of Advanced Materials* **2007**, *8* (1-2), 67-70.
53. Lv, L.; He, J.; Wei, M.; Duan, X., Kinetic studies on fluoride removal by calcined layered double hydroxides. *Industrial & engineering chemistry research* **2006**, *45* (25), 8623-8628.
54. Yang, F.; Sun, S.; Chen, X.; Chang, Y.; Zha, F.; Lei, Z., Mg-Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from water. *Applied Clay Science* **2016**, *123*, 134-140.
55. Chaara, D.; Pavlovic, I.; Bruna, F.; Ulibarri, M. A.; Draoui, K.; Barriga, C., Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Applied Clay Science* **2010**, *50* (3), 292-298.

## **2. Capítulo 2: Síntesis y caracterización de los catalizadores**

En este capítulo se mostrarán los procedimientos empleados para la síntesis de las hidrotalcitas, así como las técnicas de análisis empleadas para determinar la composición y la identidad de las fases cristalográficas presentes en los mismos. Específicamente, se mencionarán los parámetros más importantes relacionados con la preparación de los catalizadores tipo hidrotalcita mediante la metodología de co-precipitación y el empleo de las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de energía (EDS) y difracción de rayos X (DRX) para evaluar la naturaleza de los catalizadores.

## 2.1 INTRODUCCIÓN

Debido a las propiedades de las hidrotalcitas mencionadas al final del capítulo anterior, la obtención de estos sólidos ha sido reportada siguiendo diferentes rutas de síntesis en busca de lograr mejores propiedades del sólido final, así como tiempos más cortos de síntesis<sup>1</sup>. Dentro de estos métodos pueden resaltarse la precipitación simultánea de los metales (co-precipitación) a pH fijo y pH variable.

Generalmente, la síntesis de las hidrotalcitas se realiza mediante la metodología de la co-precipitación a pH fijo, en medio alcalino, empleando los nitratos de los metales como precursores de los cationes  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  presentes en la estructura del sólido. En esta metodología deben tomarse en consideración diversas variables y condiciones experimentales como por ejemplo, el pH, la velocidad de adición de los precursores, la temperatura, la presencia de aditivos y la asistencia mecánica por agitación, entre otras, las cuales pueden afectar la naturaleza y las propiedades del sólido final, particularmente la cristalinidad, la pureza de las fases presentes, las propiedades texturales, el tamaño de partícula, etc<sup>2</sup>.

Con el objeto de evaluar la morfología, composición química y fases cristalográficas se utilizaron las técnicas mencionadas a continuación:

*Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*, es una técnica útil para cualquier superficie que se conserve en el vacío. Para casi todos los SEM es necesario realizar un recubrimiento de oro para las muestras no conductoras. En la técnica se utiliza un haz colimado de electrones que barre a través de la superficie de la muestra. Las interacciones del haz de electrones con la muestra generan la emisión de electrones y fotones, las partículas emitidas se recogen con un detector apropiado para dar información acerca de la superficie. El SEM cuenta con las siguientes partes: óptica electrónica, cámara de la muestra, circuitos de alimentación de la óptica electrónica, de generación de alto voltaje y de producción de barrido, detectores de electrones secundarios emitidos por la muestra y de electrones retrodispersos y dispositivos para la observación y registro de las imágenes<sup>3</sup>.

*Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)*, es un método estándar para la identificación y cuantificación de las composiciones elementales en una muestra muy pequeña de incluso unos pocos micrómetros cúbicos. El espectro de EDS se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. Esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido<sup>4</sup>.

*Difracción de rayos X (DRX)*, involucra la dispersión elástica de los rayos X sobre los planos cristalográficos de los sólidos cristalinos en ángulos predeterminados de tal manera, que se da la interferencia constructiva de los haces, cumpliendo con las condiciones implícitas en la ley de Bragg<sup>5</sup>. Cada fase cristalográfica posee su propio conjunto de planos con diferentes valores de distancia interplanar, lo que permite determinar mediante el análisis del ángulo  $2\theta$ , qué fases están presentes en las muestras. Para las hidrotalcitas, la presencia de señales intensas en valores aproximados  $2\theta = 11^\circ$ ,  $23^\circ$  y  $34^\circ$ , permite su correcta identificación<sup>6</sup>.

## 2.2 REACTIVOS

Compuesto	Fórmula	PM (g/mol)	(%p/p)	Marca
Nitrato de aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,13	99.0	R.A. Chemicals
Nitrato de magnesio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256,41	99.0	Panreac
Nitrato de zinc	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,41	99.5	Panreac
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,6	99.5	R.A. Chemicals
Nitrato de cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03	99.0	Panreac
Carbonato de sodio	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105,99	99.0	Chemi
Hidróxido de sodio	$\text{NaOH}$	40,0	99,0	Merck

**Tabla 2-1.** Propiedades de los reactivos utilizados en la síntesis de los catalizadores tipo hidrotalcita.

Compuesto	Fórmula	PM (g/mol)	(%p/p)	Marca
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	94,11	99.0	Merck
Dióxido de manganeso	$\text{MnO}_2$	86,94	99.0	Merck
Permanganato de potasio	$\text{KMnO}_4$	158,03	99.5	Merck
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98,09	97.0	Merck
Peróxido de hidrogeno	$\text{H}_2\text{O}_2$	34.01	30.0	Panreac

**Tabla 2-2.** Propiedades de los reactivos utilizados en la estandarización del peróxido de hidrógeno y degradación del fenol.

## 2.3 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

### 2.3.1 Preparación de los catalizadores tipo hidrotalcita

El equipo experimental empleado para la síntesis de los catalizadores tipo hidrotalcita se encuentra esquematizado en la figura 2-1, consta de los siguientes elementos:

- Sistema de reacción: Está formado por un vaso de precipitado de 500 mL, que actúa como reactor de mezcla. En la parte superior del recipiente se sitúa un termómetro y un pH-metro que controlan las variables de temperatura y pH del sistema.
- Sistema de adición: Consta de dos buretas de 50 mL, una de ellas suministra los precursores metálicos (Mg, Al, Co, Cu y/o Zn) y la otra solución de NaOH 1 M.
- Sistema de calefacción y agitación: Está constituido por una plancha de calentamiento la cual mantiene una temperatura constante de 60°C, la agitación se lleva a cabo mediante un agitador magnético con una velocidad de agitación de 400 rpm aproximadamente.



**Figura 2-1.** Instalación experimental para la síntesis de hidrotalcitas.

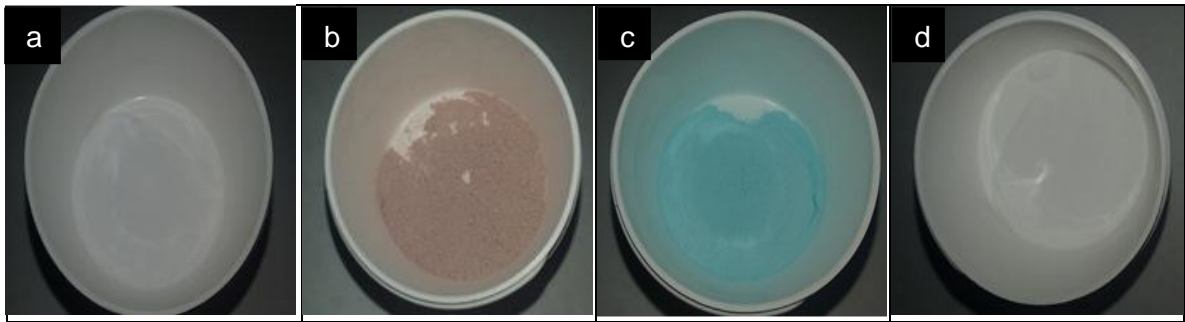
La metodología empleada para la obtención de las hidrotalcitas (HT) fue la coprecipitación a pH constante, con cationes base de  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$  y modificados con cationes de ( $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , y/o  $Zn^{2+}$ ), conservando una relación molar ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) de 3, tal como se observa en la (tabla 2-3).

Sólido	Relaciones molares de cada metal				
	$Mg^{2+}$	$Al^{3+}$	$Co^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$
HT-MgAl	0.150	0.050	---	---	---
HT-MgAlCo	0.100	0.050	0.050	---	---
HT-MgAlCu	0.100	0.050	---	0.050	---
HT-MgAlZn	0.100	0.050	---	---	0.050

**Tabla 2-3.** Relaciones molares de los metales utilizados para la síntesis de las hidrotalcitas.

Para este fin, se utiliza una solución de los nitratos respectivos (Al, Mg y Co, Cu y/o Zn), para lo cual se pesan los reactivos y se añaden sobre 150 mL de agua destilada. Esta solución se adicionó por goteo a una solución de  $Na_2CO_3$  manteniendo agitación constante, pH en un rango de 9 a 10 unidades (empleando una solución de NaOH 1 M por goteo), y una temperatura de  $60^{\circ}C$  observando la aparición del precipitado. Una vez finalizada la adición de los precursores metálicos, se mantuvo la temperatura por 1 hora con agitación y 3 horas más sin agitación (etapa de envejecimiento).

El sólido fue separado del sobrenadante mediante centrifugación, se lavó hasta obtener una conductividad aproximada de  $30 \mu s/cm$  y se secó a  $110^{\circ}C$  durante 72 horas. Finalmente el sólido se transformó en un material finamente dividido mediante operaciones de trituración y tamizaje (tamiz # 100, abertura  $150 \mu m$ ) (figura 2-2)



**Figura 2-2.** Hidrotalcitas sintetizadas. (a) HT-MgAl; (b) HT-MgAlCo; (c) HT-MgAlCu; (d) HT-MgAlZn.

## 2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

### 2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

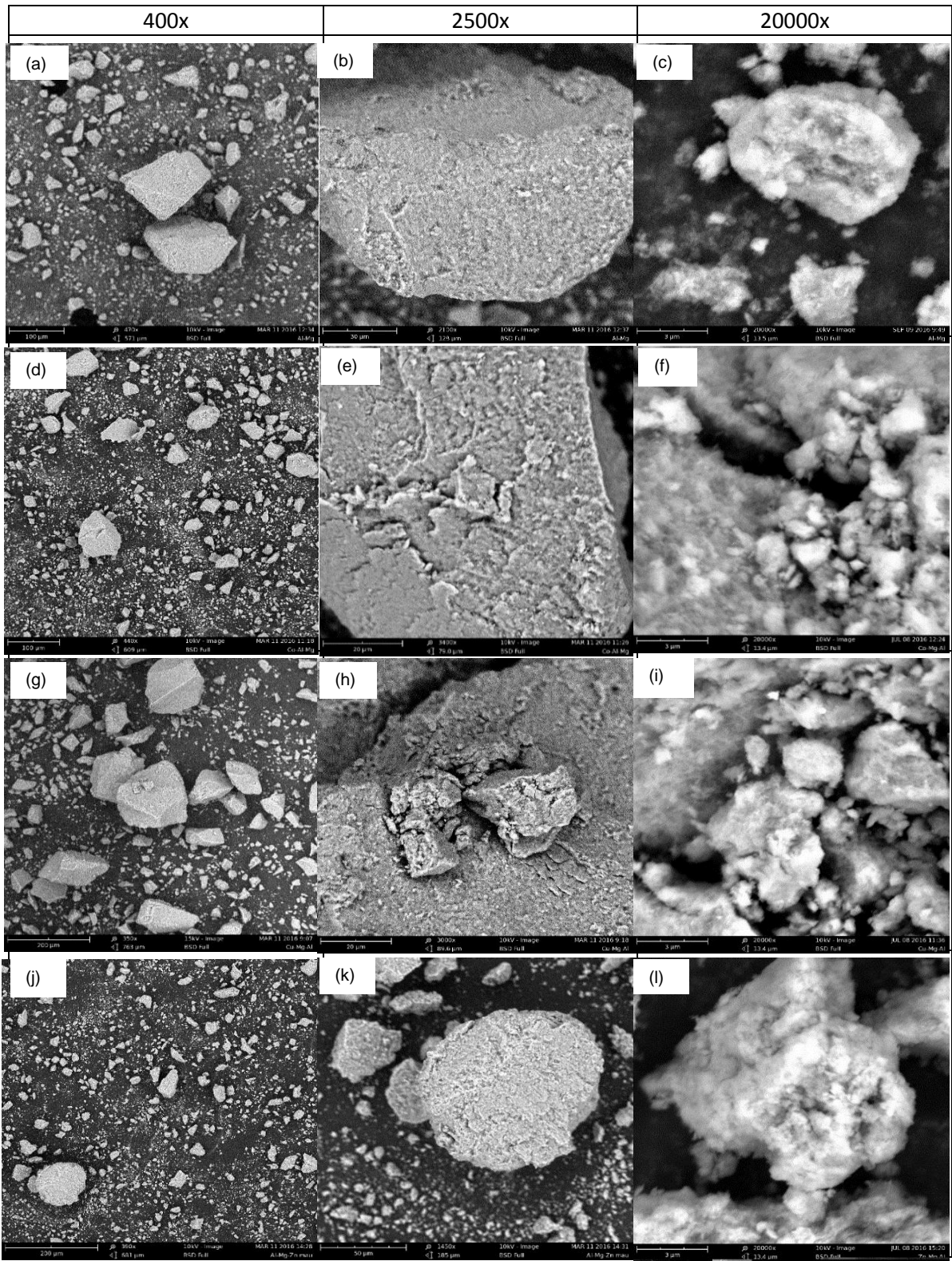
Estas técnicas fueron utilizadas para determinar la morfología, tamaño de aglomerado y composición elemental de las hidrotalcitas, con el propósito de identificar la correcta incorporación de los cationes  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  en la HT-MgAl. Para tal fin, se observó la microestructura de la superficie de las hidrotalcitas utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca phenom world modelo pro x. La composición elemental se determinó usando el sistema integrado del microscopio con un detector EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva), técnica que analiza los rayos X generados por una muestra cuando se bombardea con un haz de electrones.

### 2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X fue empleada para la identificación de la estructura, y cristalinidad, así como la determinación de los parámetros de celda de las hidrotalcitas sintetizadas. Para realizar el análisis se emplea el método de polvo usando un difractómetro *Panalytical X'Pert PRO MPD* equipado con un ánodo de cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), utilizando una velocidad angular de  $1^\circ\theta/\text{min}$  y un tamaño de paso de  $0.02^\circ\theta$ . El patrón de difracción fue obtenido a partir de artículos de referencia de materiales tipo hidrotalcita<sup>6,7</sup>.

## 2.5 RESULTADOS

En la figura 2-3 se observan las micrografías a diferentes aumentos para las mejores muestras obtenidas, determinando que los sólidos presentes tienen un tamaño de aglomerado entre 10 a 140  $\mu\text{m}$ . Se puede apreciar a 400x buena dispersión de los sólidos, estructuras laminares y de diferentes tamaños. A un aumento de 2500x en los micrográmas (b) y (h) se observa una superficie porosa y rugosa, en las figuras (e) y (k) se evidencian formas de hojuelas característica típica de las hidrotalcitas<sup>8</sup>. A su vez, a un aumento de 20000x se observan aglomeraciones de partículas sin geometrías definidas, lo cual confirma que todos los catalizadores tienen características morfológicas similares.



**Figura 2-3.** Micrografías de las HT-MgAl (a,b,c); HT-MgAlCo (d,e,f); HT-MgAlCu (g,h,i); HT-MgAlZn (j,k,l).



El análisis de EDS (tabla 2-4), se realizó por triplicado determinando la composición elemental de las hidrotalcitas. Este análisis permitió confirmar la incorporación de los metales Co, Zn y Cu en la estructura de los sólidos sintetizados, obteniendo porcentajes molares similares en todos los catalizadores, lo cual conlleva a obtener una relación molar  $M^{2+}/M^{3+}$  aproximadamente igual a 3 tal como se esperaba (tabla 2-5), este resultado demuestra que la técnica de co-precipitación funcionó satisfactoriamente. Adicionalmente, se determinó la presencia de oxígeno lo cual da un indicativo del carácter básico, determinante en el ciclo catalítico por la formación de radicales los cuales pueden influir en las reacciones de oxidación. En todas las hidrotalcitas se aprecia la presencia de nitrógeno proveniente de las sales de nitratos utilizados como precursores metálicos. Se detectaron, asimismo, pequeñas cantidades de Zn en la hidrotalcita MgAlCu, posiblemente por la manipulación de la sal  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , evidenciando una disminución en la presencia de oxígeno en su estructura, y posiblemente una reducción en el efecto catalítico sobre la degradación del fenol.

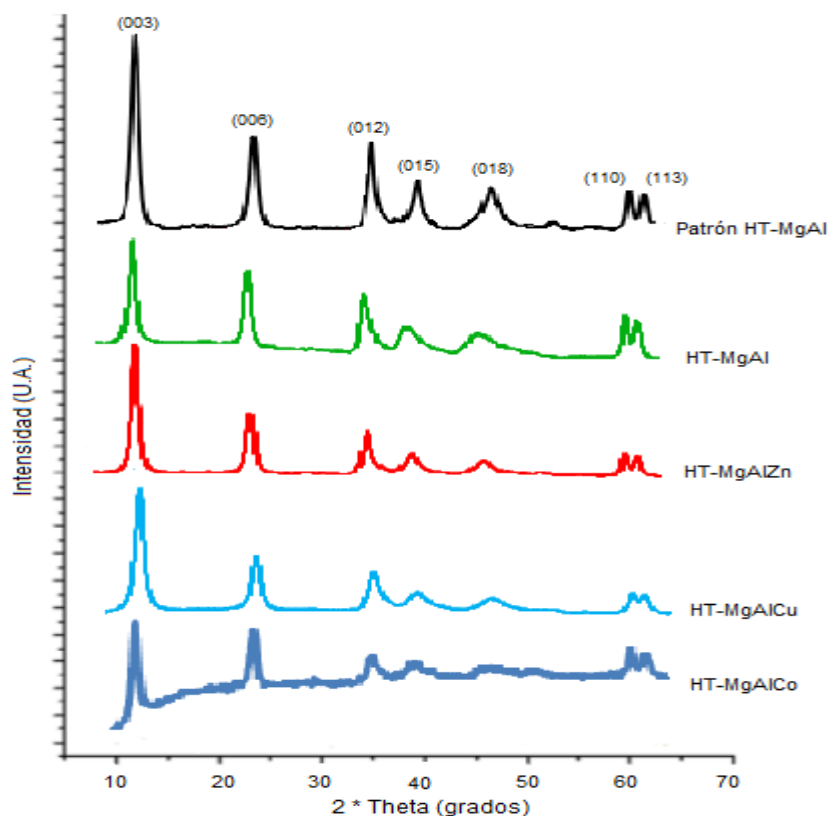
Sólido	Porcentajes molares						
	Mg	Al	Co	Cu	Zn	N	O
HT-MgAl	13.12	4.29	---	---	---	13.29	69.29
HT-MgAlCo	8.93	4.38	3.16	---	---	13.49	70.04
HT-MgAlCu	9.24	5.00	---	3.36	2.06	14.37	65.96
HT-MgAlZn	9.21	4.68	---	---	3.62	13.75	68.71

**Tabla 2-4.** Porcentajes molares obtenidos a partir del análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Sólido	Relaciones molares					
	$Mg^{2+}$	$Al^{3+}$	$Co^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$M^{2+}/M^{3+}$
HT-MgAl	0,73	0,24	---	---	---	3,04
HT-MgAlCo	0,49	0,24	0,17	---	---	2,75
HT-MgAlCu	0,47	0,26	---	0,17	0,10	2,85
HT-MgAlZn	0,49	0,25	---	---	0,19	2,72

**Tabla 2-5.** Relaciones molares obtenidas a partir del análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

La obtención de las estructuras tipo hidrotalcita, cuando se incorpora Co, Zn y/o Cu en la fase de partida que sólo contiene de Mg y Al, fue verificada mediante el patrón de difracción de rayos X (figura 2-4). Para poder realizar esta caracterización, se realiza la comparación entre el patrón de referencia y las hidrotalcitas sintetizadas, esto con el fin de comparar los picos característicos de cada sólido sintetizado.



**Figura 2-4.**Perfiles de DRX para los catalizadores tipo hidrotalcita.

En todos los difractogramas obtenidos pueden observarse características comunes como son la presencia de picos intensos y simétricos para valores bajos de  $2\theta$ , correspondientes a los planos (003), (006) y (012), que indican la existencia de una estructura cristalina laminar de simetría romboédrica (3R)<sup>9</sup>. Mientras que los picos que aparecen a ángulos mayores son menos intensos, anchos y asimétricos para los planos (015) y (018), característicos de los materiales tipo hidrotalcita. Los ángulos de las reflexiones para cada plano son cercanos a  $11^\circ, 23^\circ, 34^\circ, 38^\circ, 47^\circ, 61^\circ$  y  $62^\circ$  respectivamente. Los planos (110) y (113), se encuentran bien definidos, lo que revela una buena dispersión de los iones metálicos dentro de la lámina de la hidrotalcita, presentando buena cristalinidad. Con lo cual se puede demostrar que las reflexiones que se muestran en los perfiles son típicas de la familia de sólidos tipo hidrotalcita lo que indica que tanto el Co, Zn y Cu, hacen parte de la estructura hidrotalcita y no se encuentran presentes en fases segregadas dentro del material.

A partir de la ley de Bragg (ecuación 2-1), se pueden calcular las distancias interlaminares  $d_{003}$  y  $d_{110}$  en base al pico correspondiente a los planos (003) y (110) respectivamente.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (\text{Ecuación 2-1})$$

A partir de  $d_{003}$  y  $d_{110}$  es posible también calcular los parámetros de celda unitaria "a" y "c".

$$a = 2d_{110}$$

$$c = 3d_{003}$$

Siendo:

$d_{hkl}$ : Distancia interplanar (Å°)

$n$ : Orden de difracción

$\lambda$ : Longitud de onda (Å°)

$\theta$ : Angulo de incidencia (grados)

$a$ =Distancia entre cationes (Å°)

$c$ =Distancia entre capas (Å°)

En la tabla 2-6, se muestran los valores de las distancias interlaminares calculadas para los planos (003), (110) y los valores de los parámetros "a" y "c". Comparando los parámetros de las celdas unitarias de los sólidos obtenidos versus los parámetros de la hidrotalcita de referencia, donde  $a = 3.05 \text{ \AA}$  y  $c = 22.81 \text{ \AA}$ , se pone en evidencia que la incorporación de los metales Co, Cu y/o Zn en la estructura se da de manera que se conserva el sistema cristalino propio de las hidrotalcitas, para tal caso se observan valores más cercanos para la HT-MgAlCo.

Sólido	d (003)	d (110)	a (Å°)	c (Å°)
HT-MgAl	7.695	1.499	2.998	23.085
HT-MgAlCo	7.682	1.531	3.062	23.046
HT-MgAlCu	7.662	1.504	3.008	22.986
HT-MgAlZn	7.695	1.502	3.004	23.085

**Tabla 2-6.** Parámetros cristalográficos de los catalizadores tipo hidrotalcita.

## 2.6 CONCLUSIONES

Los catalizadores tipo hidrotalcita fueron sintetizados satisfactoriamente usando la metodología de co-precipitación y caracterizados por las técnicas DRX, SEM y EDS, mostrando una estructura típica de las hidrotalcitas y buena incorporación de las fases activas.

Los resultados de análisis morfológicos muestran que todas las hidrotalcitas tienen características morfológicas similares mostrando buena dispersión de los sólidos, formas laminares y de hojuelas. Adicionalmente, el análisis de composición elemental indica la incorporación exitosa de los metales Co, Cu y/o Zn en la hidrotalcita base de MgAl, obteniendo relaciones molares  $M^{2+}/M^{3+}$  cercanas a tres, el valor más cercano fue el de la hidrotalcita base de MgAl, para los demás catalizadores se evidencian valores más bajos ya que al incorporar otro metal al sistema de reacción, este afectara la precipitación simultanea de todos los hidróxidos metálicos.

Los resultados de caracterización por difracción de rayos-X, muestran que se obtuvieron sólidos con estructuras cristalinas, observando picos bien definidos y característicos de los materiales tipo hidrotalcita. Además, se calcularon los parámetros de celda identificando que son muy cercanos a los de referencia, lo que indica que no hay

distorsión de la estructura al realizar la incorporación de los metales Co, Cu y/o Zn en la estructura base de la hidrotalcita.

## 2.7 BIBLIOGRAFIA

1. Climent, M.J., et al., Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. *Journal of Catalysis*, 2004. 225(2): p. 316-326.
2. Ertl, G., H. Knzinger, and J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, ed. G. Ertl, H. Knzinger, and J. Weitkamp. 1997: VCH. p. 100-117.
3. Gómez Parra, J. M., Efecto del tratamiento superficial con ácido esteárico sobre las propiedades anticorrosivas de aceros comerciales. **2015**.
4. Ebnesajjad, S., & Ebnesajjad, C. F. (2006). Surface and material characterization techniques. *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*, William Andrew, Norwich, NY.
5. Perego, G., Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. *Catalysis Today* **1998**,41 (1–3), 251-259.
6. Pérez, A.; Lamonier, J.-F.; Giraudon, J.-M.; Molina, R.; Moreno, S., Catalytic activity of Co–Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis. *Catalysis Today* **2011**,176 (1), 286-291.
7. Goh, K.-H.; Lim, T.-T.; Dong, Z., Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research* **2008**,42 (6–7), 1343-1368.
8. Menezes, J.; da Silva, T.; dos Santos, J.; Catari, E.; Meneghetti, M.; da Matta, C.; Alexandre-Moreira, M.; Santos-Magalhães, N.; Grillo, L.; Dornelas, C., Layered double hydroxides (LDHs) as carrier of antimony aimed for improving leishmaniasis chemotherapy. *Applied Clay Science* **2014**,91–92, 127-134.
9. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* **1991**,11 (2), 173-301.

### **3. Capítulo 3: Actividad catalítica**

En el siguiente capítulo se mostrarán los resultados obtenidos mediante el test catalítico para la degradación de fenol, utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante y como catalizadores los sólidos tipo hidrotalcita. Evaluando la presencia de las sustancias oxidantes  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  y los catalizadores modificados con Co, Cu y/o Zn en el sistema de reacción. La cuantificación del fenol se realizó por espectroscopía UV, identificando así los porcentajes de remoción y posibles intermediarios.

### 3.1 FASES ACTIVAS UTILIZADAS PARA LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN

Hoy en día, la búsqueda de nuevos catalizadores para la degradación (oxidación) de contaminantes orgánicos en medio acuoso impone la necesidad de explorar la actividad catalítica de nuevas especies, capaces de mejorar los niveles de oxidación y alcanzar los requerimientos ambientales impuestos por la legislación. Recientemente, el peróxido de hidrógeno ha recibido atención creciente como un agente oxidante de gran interés para la eliminación de moléculas orgánicas en medio acuoso, debido a su potencial de óxido-reducción y a que durante su descomposición no genera productos tóxicos<sup>1</sup>. Desde esta perspectiva, el empleo de especies de metales de transición, en forma de cationes, óxidos u óxidos soportados, constituye un campo de investigación que ofrece posibles soluciones en el diseño de nuevos catalizadores. En consecuencia, el estudio de metales de transición en los procesos de oxidación catalítica es fundamental para el desarrollo de nuevos catalizadores con mayor eficiencia en dichos procesos. En la actualidad se emplean los llamados procesos avanzados de oxidación (PAOs), basados en la capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno en presencia de iones de metales de transición como  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , entre otros.

En los PAOs, el peróxido de hidrógeno es descompuesto por la especie metálica, a través de la formación de radicales libres hidroxilo y perhidroxilo ( $\cdot\text{OH}$  y  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ), los cuales atacan a la molécula orgánica hasta oxidarla, su actividad es fuertemente influenciada por la naturaleza de las especies metálicas (potencial de reducción), el pH, el soporte catalítico entre otros. Para tal caso, estudios reportados en la literatura indican que es posible evaluar preliminarmente la actividad de los metales empleados como catalizadores a través de la descomposición del peróxido de hidrógeno, cuyos radicales libres (en ausencia de las especies orgánicas a oxidar) finalmente forman  $\text{O}_2$  y agua<sup>2</sup>. Algunos estudios evidencian, que la actividad de los sólidos de cobalto y cobre (23 y 17% de conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente) es mayor que la actividad del  $\text{Fe}^{3+}$  en medio homogéneo, estos resultados se ven drásticamente influenciados por el pH ya que a valores cercanos a 7.0 se favorece la actividad de los cationes  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  y a un pH moderadamente ácido la actividad del  $\text{Fe}^{3+}$ . Asimismo se evaluó, la actividad catalítica de los sistemas mixtos empleados en la descomposición del peróxido de hidrógeno (  $\text{Fe-Cu-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ). Encontrando que la mayor actividad catalítica la presentaron los sistemas  $\text{Co-Cu}$  y  $\text{FeCu-Co}$  con los niveles más altos en producción de oxígeno, correspondientes al 36.1 y 26.5% de conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  respectivamente<sup>1</sup>. En este sistema Los valores obtenidos se ven influenciados por los valores de pH cercanos a la neutralidad y el aumento del área superficial especialmente en los catalizadores cobalto y cobre.

A continuación, de manera breve se resumen algunas de las características y propiedades más importantes de los catalizadores de Co, Cu y Zn que han sido estudiados ampliamente en la literatura y los cuales, serán protagonistas de los sistemas catalíticos relacionados en esta tesis.

- **Catalizadores de cobalto**

Los catalizadores de cobalto han sido empleados para diferentes reacciones donde se involucran transformaciones de hidrocarburos<sup>3,4</sup>, procesos de oxidación total y selectiva<sup>5,6</sup>, entre otros. La estructura electrónica, la estabilidad de su par redox y su alta actividad en

el rompimiento de enlaces C-C, hacen del cobalto una fase activa bastante promisoría para diversas reacciones catalíticas.

Estudios muestran su uso en la degradación de compuestos orgánicos, soportado en carbón activado exhibiendo una alta actividad catalítica hasta de un 100% en la oxidación del fenol y 80% en la eliminación de TOC en 60 minutos, utilizando 500 mL de una solución de fenol de 25 mg/L, 0.1 g de catalizador y como agente oxidante 0.1 g peroximonosulfato<sup>7</sup>. En otros reportes, se resalta que la actividad de los catalizadores con Co, es potenciada cuando está asociado con un soporte que permita buena movilidad de oxígeno<sup>8</sup>. El efecto del soporte en la actividad catalítica del Co ha sido evidenciado en las reacciones de oxidación, por lo que es posible afirmar que no existe una sola fase “activa” en el material, la basicidad de los soportes, así como las interacciones entre éste y la fase metálica alteran la distribución de los productos, la desactivación del catalizador y las temperaturas de trabajo<sup>9</sup>. Las interacciones con el soporte en general, mejoran la deducibilidad del Co, así como la presencia de oxígeno en la superficie capaz de llevar a cabo las reacciones de interés. Dentro de los soportes empleados en este estudio se encuentran: SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El sistema que mostró la mejor actividad fue Co/ZrO<sub>2</sub> debido a la mejor dispersión de la fase activa sobre la superficie de este soporte, así como la estabilización de la especie Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la cual es más activa para estos procesos<sup>10</sup>.

- **Catalizadores de cobre y Zinc**

Los catalizadores de cobre han sido empleados gracias a sus propiedades redox y a su estabilidad química en la combinación con diversos metales. Algunos reportes en la literatura evidencian la utilización de catalizadores tipo hidrotalcita con metales de Cu/Ni/Al, cuyos catalizadores son sintetizados por la técnica de co-precipitación. Obteniendo la oxidación completa del fenol, utilizando 0.1 g de catalizador y como agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, durante un tiempo de reacción de 2 horas<sup>11</sup>. Otros estudios, muestran la utilización del cobre soportado en alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sintetizado por la técnica de la sal fundida, obteniendo una degradación completa de fenol y un 80% en la reducción de carbono orgánico total (TOC)<sup>12</sup>. Hidrotalcitas de Cu/Zn/Al en diversas relaciones molares, han logrado catalizar la hidroxilación de fenol con peróxido de hidrogeno, que es favorecida por la introducción del cobre gracias sus características redox, en comparación con HTs-Zn/Al<sup>13</sup>.

Los catalizadores de zinc son materiales semiconductores ampliamente utilizados en fotocatalisis. El ZnO es considerado uno de los mejores fotocatalizadores por su alta estabilidad química, baja constante dieléctrica, estabilidad fotoquímica y excelente actividad fotocatalítica a temperatura ambiente, además de ser barato y no tóxico. La fotocatalisis con óxido de zinc se ha utilizado exitosamente para la eliminación de compuestos orgánicos como alcoholes, ácidos carboxílicos, fenoles o aromáticos clorados. Algunos estudios muestran la mejora del efecto fotocatalítico para la degradación de fenol mediante la combinación con otros materiales semiconductores como el TiO<sub>2</sub>, el cual es impregnado con óxidos mixtos MgAlZn obtenidos a partir de hidróxidos dobles laminares, alcanzando la degradación total del fenol y 80% en remoción del COT después de 360 minutos de reacción<sup>14</sup>.

De esta manera, parece concluyente el hecho de que los metales Co, Cu y Zn son fases activas con propiedades interesantes y fácilmente modulables desde el proceso de síntesis, lo cual es importante para su aplicación en los sistemas catalíticos de oxidación.

### 3.2. DISEÑO DEL TEST CATALÍTICO

Basados en el trabajo publicado por Zhou, S<sup>11</sup>, se ensayó el proceso de oxidación utilizando las siguientes condiciones de trabajo; 100 ml de fenol 2,66 mM y 0.1 g de catalizador se mezclaron en un matraz de tres bocas equipado con un sistema de reflujo. La mezcla se agitó y se calentó a una temperatura de 30 °C, a su vez se añadió 3.99 mmol de peróxido de hidrógeno lo cual dio inicio a la reacción. Durante todas las reacciones de oxidación, se retiraron alíquotas de 5 mL en intervalos de tiempo seleccionados, donde se mezcló con 0,1 g de MnO<sub>2</sub>. Sin embargo, al haber realizado el test catalítico con los cuatro catalizadores y transcurridas 5 horas de reacción para cada ensayo, no se evidenció cambios significativos en la concentración del fenol ni presencia de algún intermediario. Posiblemente, porque en el artículo de referencia utilizaban níquel en combinación de cobre, lo cual aumentaba drásticamente el efecto catalítico.

Esto llevo a experimentar nuevas condiciones las cuales permitieran obtener mejores resultados. Para tal caso, se aumentó la concentración del agente oxidante en 3 y 5 veces con respecto a la concentración de fenol, sin encontrar resultados favorables. Debido a esto, se disminuyó la concentración de fenol a 0.999 mM, se aumentó la cantidad del catalizador a 0.2 g y la concentración del agente oxidante en 10 veces<sup>15</sup>, hasta obtener mejores resultados. Siguiendo las condiciones anteriores el test catalítico se desarrolló de la siguiente manera:

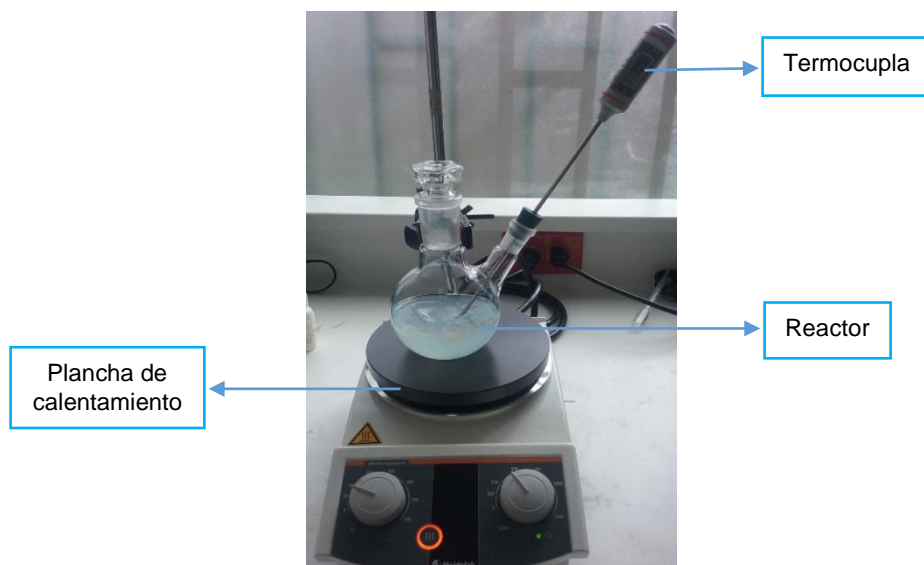


Figura (3-1). Instalación experimental para el ensayo catalítico.

El proceso de oxidación catalítica se llevó acabo en un reactor (balón de vidrio de dos bocas), equipado con una termocupla, un agitador magnético y una plancha de

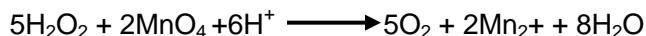


calentamiento (figura 3-1). Para un funcionamiento típico 100 mL de una solución de fenol 0.999 mM y 0.2 g de catalizador en forma de polvo se cargaron al reactor, la mezcla se agitó y se calentó a una temperatura de 30°C. A su vez, se adicionaron 9.989 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para dar inicio a la reacción ajustando el pH hasta 7.2 unidades, durante todas las reacciones de oxidación se retiraron alíquotas de 5 mL a diferentes intervalos de tiempo, donde se mezcló con 0.1 g de MnO<sub>2</sub>, la mezcla se filtró utilizando un filtro de membranas de 0.45 micras. El seguimiento de la reacción se realizó por espectroscopía UV ya que por esta técnica es posible detectar las bandas características de algún intermediario que evidencie la degradación del fenol. Las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-VIS Jenway 6405 en un rango de longitud de onda de 220 a 320 nm.

### 3.2.1. Estandarización de la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La estandarización de la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se realizó para determinar la concentración real ya que esta sustancia es muy inestable y puede descomponerse en oxígeno y agua. Se llevó a cabo utilizando una solución 0.02 M de KMnO<sub>4</sub> como agente oxidante, la cual se valoró con un patrón primario de Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a una temperatura aproximada de 70 °C. Obteniendo una concentración de 0.0197 M de solución de KMnO<sub>4</sub>, esta solución se utilizó para titular la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la siguiente manera. Se pesó 1 mL de la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diluida 10 veces y se tituló en medio ácido utilizando 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 M hasta un cambio de color incoloro a rosa pálido, estable durante 30 segundos. Los cálculos se realizaron de la siguiente manera teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción.

Reacción global:



Volumen gastado de titulante: 18.2 mL

Gramos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0.9957 g

Masa molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 34.01g/mol

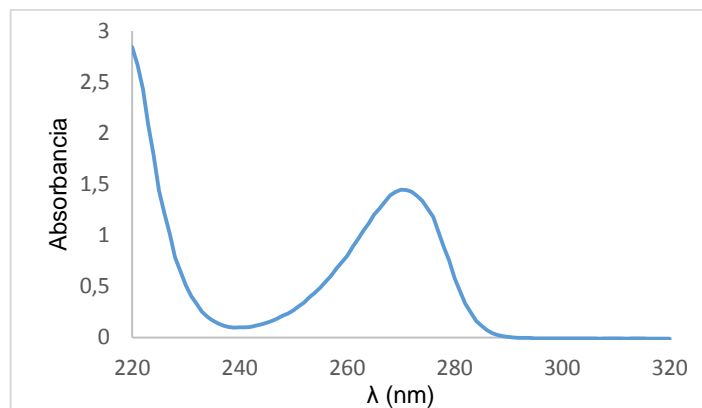
$$\frac{0.0197 \text{ mol KMnO}_4}{\text{L}} * 0.0182 \text{ L KMnO}_4 * \frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} * \frac{34.01 \text{ g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} = 0.0305 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

$$\frac{0.0305 \text{ g H}_2\text{O}_2}{0.9957 \text{ g H}_2\text{O}_2} * 100 = 3.06 \% \frac{w}{w}$$

$$3.06 \% * 10 \text{ veces} = 30.6 \% \text{ H}_2\text{O}_2$$

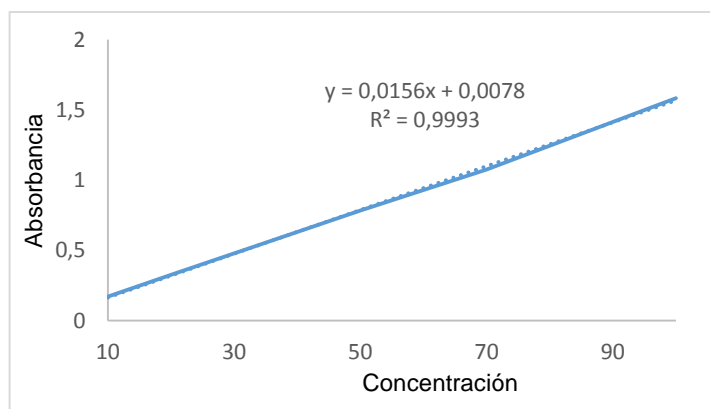
### 3.2.2. Curva de calibración

Con el fin de calcular la concentración inicial del fenol y las concentraciones durante el transcurso de la reacción se construye la curva de fenol en el UV. Para tal fin, se determina el máximo de absorción de fenol realizando un barrido en el espectro UV en un rango de 220 a 320 nm (figura 3-2), presentando un máximo de absorción a una longitud de onda de 270 nm.



**Figura 3-2.** Espectro de absorción UV del fenol.

Identificada la longitud de onda de máxima absorción, se realiza la curva de calibración mostrando una buena linealidad dado que se determina el coeficiente de correlación ( $r$ ) de 0.999 (figura 3-3). Permitiendo determinar la concentración inicial de fenol equivalente a 94.01 mg/L (0.999 Mm).



**Figura 3-3.** Curva del fenol a 270 nm.

### 3.2.3. Efecto del $MnO_2$ en la cuantificación del fenol

Para evaluar el efecto que tiene el  $MnO_2$  sobre el fenol (figura 3-4), se compara la presencia y ausencia de este oxidante en ausencia del catalizador, utilizando 100 mL de la solución 0.999 mM de fenol y 9.988 mmol de  $H_2O_2$ . De la figura 3-4, se evidencia que al no estar presente el  $MnO_2$  el peróxido residual no podrá ser eliminado, provocando una saturación aproximadamente en un rango de 220 a 270 nm, lo cual provoca que la banda de fenol no pueda detectarse y por tanto no se logre continuar con el test catalítico. A su vez, la presencia de este oxidante es determinante, ya que actúa como catalizador acelerando la descomposición del  $H_2O_2$ , visualizado en la generación de pequeñas burbujas cuando se adiciona la solución de fenol y peróxido sobre el  $MnO_2$ . Esto conlleva a determinar la banda característica de fenol a 270 nm y a determinar que es indispensable para continuar con el ensayo catalítico.

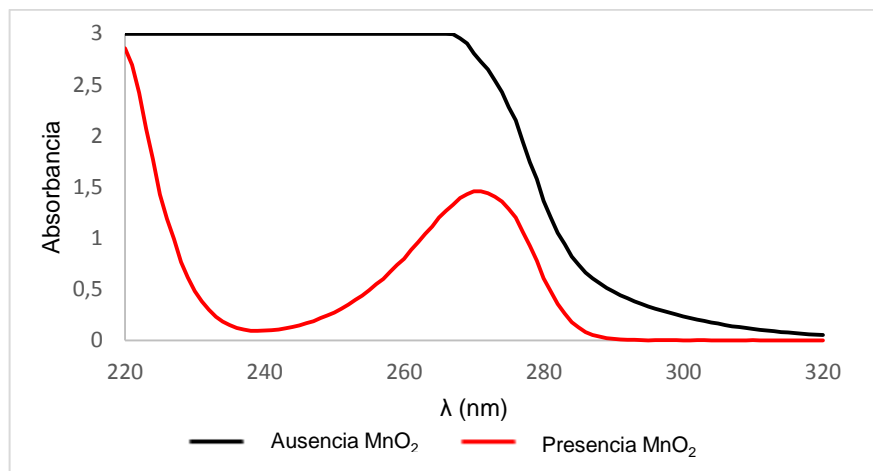


Figura 3-4. Ausencia y presencia de MnO<sub>2</sub> en la cuantificación del fenol.

### 3.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Para evaluar el efecto del agente oxidante sobre el fenol, se realizó el ensayo en ausencia de los catalizadores. El espectro UV (figura 3-5), indica que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tiene un leve efecto sobre la concentración del fenol reflejado en la disminución de la absorbancia, alcanzado la mayor disminución en un tiempo de 285 minutos. A su vez, no se logra visualizar el intermediario, lo que indica que se necesita de la presencia del catalizador el cual acelere la reacción y permita evidenciar la degradación del fenol.

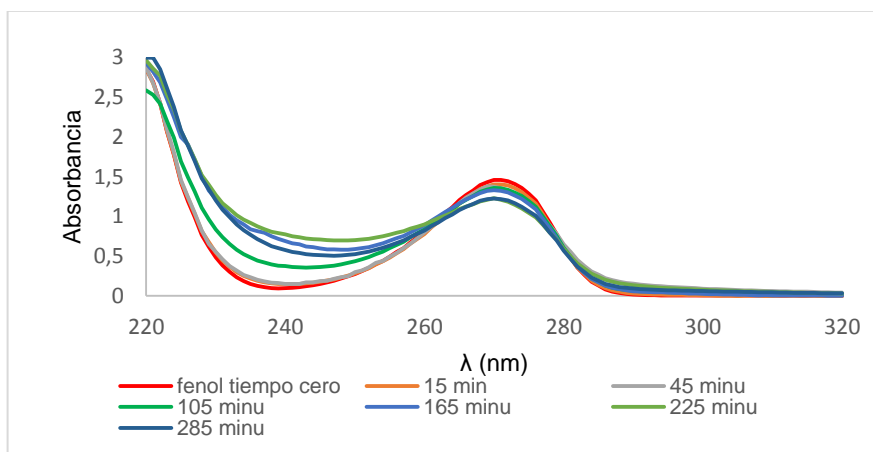
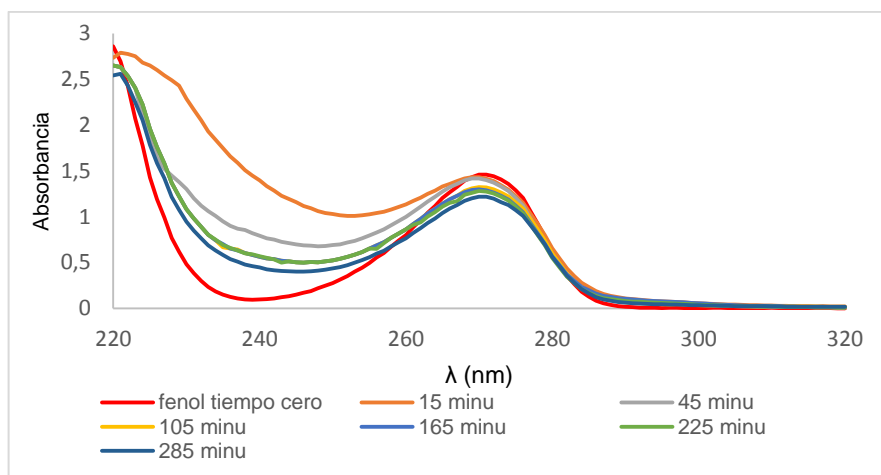


Figura 3-5. Espectro UV del fenol durante el ensayo de actividad en presencia del agente oxidante.

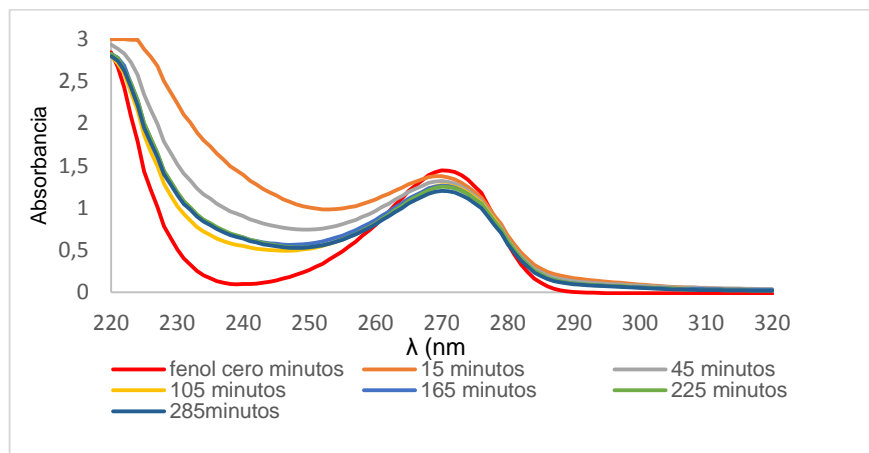
### 3.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES

Todos los ensayos catalíticos se realizaron por triplicado, evaluando la presencia del intermediario y la disminución en la concentración del fenol. Los catalizadores HT-MgAl y HT-MgAlZn (figura 3-6 y 3-7) indican que no tienen buena actividad catalítica ya que no hay presencia del intermediario, mostrando solo unos leves cambios en la concentración del fenol. A su vez, el catalizador HT-MgAlCu (figura 3-8) muestra una mejor actividad,

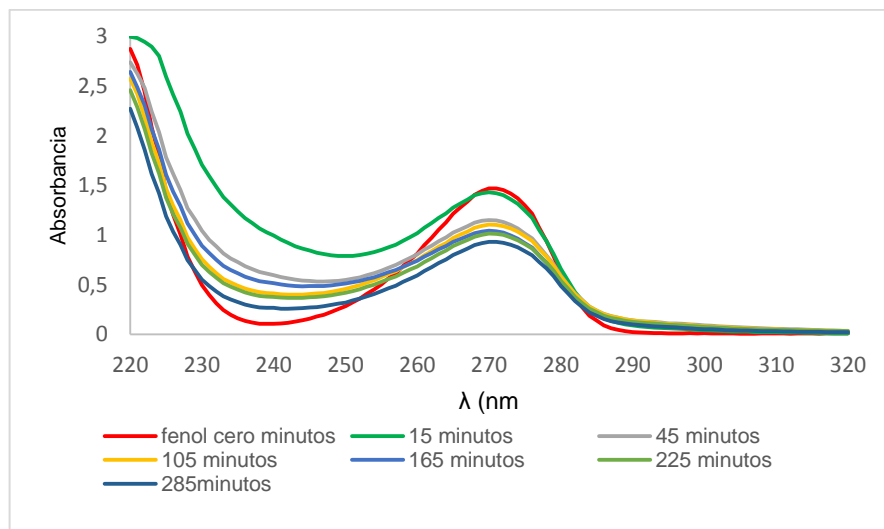
aunque no se aprecia el intermediario se logra ver una disminución en la concentración del fenol en un tiempo máximo de 285 minutos. Sin embargo, el espectro UV (figura 3-9) muestra que se llevó a cabo parte de la eliminación del fenol en presencia del catalizador HT-MgAlCo, exhibiendo alta actividad catalítica evidenciado por la banda del intermediario p-Benzoquinona a una longitud de onda de 246 nm en el sistema de coexistencia del catalizador y agente oxidante. Aunque no se logra degradar completamente, el espectro señala que la concentración del fenol disminuye a medida que aumenta la presencia del intermediario reflejado en el aumento de la banda en un tiempo de 225 minutos, iniciando su aparición a los 45 minutos donde la banda de fenol comienza a disminuir y un máximo de degradación en un tiempo de 405 minutos.



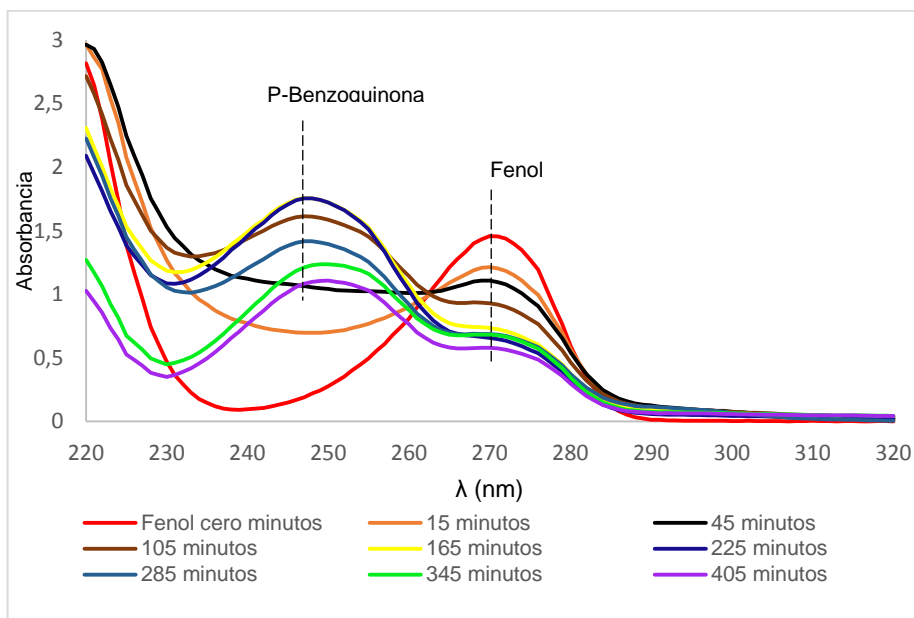
**Figura 3-6.** Espectro UV del fenol durante el ensayo de actividad del catalizador HT-MgAl.



**Figura 3-7.** Espectro UV del fenol durante el ensayo de actividad del catalizador HT-MgAlZn.



**Figura 3-8.** Espectro UV del fenol durante el ensayo de actividad del catalizador HT-MgAlCu.



**Figura 3-9.** Espectro UV del fenol durante el ensayo de actividad del catalizador HT-MgAlCo.

### 3.5 REMOCIÓN DEL FENOL

En la (figura 3-10), se compara la acción catalítica de los cuatro catalizadores y el agente oxidante durante un tiempo de reacción de 285 minutos, determinando los porcentajes de remoción. Haciendo uso de la ecuación 3-1:

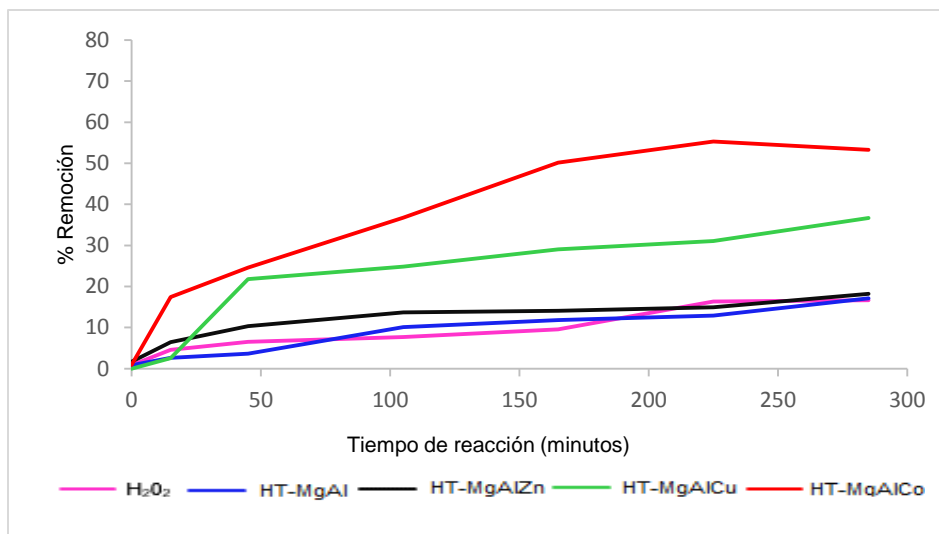
$$\% \text{ Remoción} = \left[ \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] * 100 \quad (\text{Ecuación 3-1})$$

Donde:

$C_0$ = concentración inicial del fenol.

$C_t$ =concentración de fenol a un intervalo de tiempo seleccionado.

Para tal fin, se tuvo a consideración la concentración inicial del fenol de 94.01 mg/L, y las concentraciones a intervalos de tiempos seleccionados correspondientes a 15, 45, 105, 165, 225 y 285 minutos. Con los resultados de la cuantificación del fenol, se calculó el porcentaje de remoción determinando las siguientes tasas de eliminación: HT-MgAlCo 53.27%, HT-MgAlCu 36.70%, HT-MgAlZn 18,22%, HT-MgAl 17.13% y  $H_2O_2$  16.65%. De esta manera, se determina que el sistema catalítico con mejor actividad es el de cobalto y que la posible causa según referencias bibliográficas puede ser atribuida a su potencial de reducción favoreciendo la actividad catalítica en la descomposición del peróxido de hidrógeno para generar los radicales ( $\cdot OH$ ) a un pH cercano de 7.2, seguido del catalizador a base de cobre lo cual coincide con los reportes de la literatura. El sólido a base de zinc presentó una baja actividad ya que es un metal semiconductor el cual debe ser activado por absorción de la luz para mejorar sus propiedades catalíticas. Asimismo, el sistema magnesio-aluminio tiene la menor actividad catalítica con niveles de actividad muy similares al  $H_2O_2$ , lo cual indica que su actividad es casi nula, y que la poca actividad es proporcionada por el agente oxidante.



**Figura 3-10.** Remoción de fenol en presencia del  $H_2O_2$  y los catalizadores; HT-MgAlCo, HT-MgAlCu, HT-MgAlZn y HT-MgAl.

### 3.6 CONCLUSIONES

A partir de los resultados catalíticos es posible concluir que los hidróxidos dobles laminares son catalizadores prometedores en el área ambiental, especialmente cuando se combinan con metales con propiedades redox, para el caso del metal Zn se hace necesario la utilización de una fuente externa la cual lo active mejorando así sus propiedades catalíticas.

Se evidenció que la actividad catalítica en reacciones de oxidación no solo depende de las características redox del material, si no también, de la capacidad que tenga el agente oxidante para generar los radicales hidroxilo y así llevar a cabo la degradación de fenol. Para tal caso, se incrementó la concentración de  $H_2O_2$  con respecto a la del fenol en 10 veces lo cual condujo a obtener mejores resultados con el catalizador AlMgCo. Aunque no se logró degradar completamente el fenol, los resultados revelan que este catalizador tiene mejor actividad catalítica, llegando a la hidroxilación del fenol evidenciado por la presencia del intermediario p-Benzoquinona, alcanzando una remoción de fenol de un 60.77% en tiempo de reacción de 405 minutos a una temperatura de 30 °C. Se comprueba que para llevar a cabo el test catalítico es indispensable utilizar el oxidante  $MnO_2$  para la eliminación del peróxido residual, y así mismo deben estar en coexistencia el agente oxidante como el catalizador para obtener mejores resultados en la degradación.

Gracias a la metodología de síntesis, técnicas de caracterización y test catalíticos desarrollados en esta tesis, se abre la posibilidad de avanzar en el desarrollo de nuevas tecnologías de remediación ambiental, utilizando condiciones suaves de trabajo, así como la puesta de nuevos catalizadores que minimicen el impacto ambiental.

### **3.7 RECOMENDACIONES**

Con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas se sugiere la combinación de los metales utilizados durante el desarrollo de la tesis con otros metales como el manganeso y cerio, ya que debido a sus propiedades redox pueden mejorar tanto los tiempos de reacción, presencia de otros intermediarios y porcentajes de remoción en la degradación de fenol.

Se recomienda evaluar los ciclos de uso del catalizador y su aplicación en una muestra residual industrial, ya que el sistema ensayado no considera interferencias de la muestra por presencia de otras sustancias químicas.

Con el fin de dar peso a los resultados obtenidos en el test catalítico, se recomienda evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en la descomposición de peróxido de hidrógeno y la realización de otros ensayos analíticos como resonancia paramagnética electrónica (RPE) para evaluar la formación de radicales libres e infrarrojo (FTIR) in situ para determinar como se absorben las moléculas en la superficie de los catalizadores.

### 3.8 BIBLIOGRAFIA

1. Carriazo, J. G.; Bossa-Benavides, L. F.; Castillo, E., Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno. *Quim. Nova* **2012**, 35 (6), 1101-1106.
2. Wood, P. M., The potential diagram for oxygen at pH 7. *Biochemical Journal* **1988**, 253 (1), 287-289.
3. Girardon, J.S., et al., *Cobalt dispersion, reducibility, and surface sites in promoted silica-supported Fischer–Tropsch catalysts*. *Journal of Catalysis*, **2007**. **248**(2): p. 143-157.
4. Papadopoulou, E.; Delimaris, D.; Denis, A.; Machocki, A.; Ioannides, T., Alcohol reforming on cobalt-based catalysts prepared from organic salt precursors. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37 (21), 16375-16381.
5. Garbowski, E., et al., *Catalytic properties and surface states of cobalt-containing oxidation catalysts*. *Applied Catalysis*, **1990**. **64**(0): p. 209-224.
6. Taghavimoghaddam, J., G.P. Knowles, and A.L. Chaffee, *Preparation and characterization of mesoporous silica supported cobalt oxide as a catalyst for the oxidation of cyclohexanol*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2012**. **358**(0): p. 79-88.
7. Shukla, P. R.; Wang, S.; Sun, H.; Ang, H. M.; Tadé, M., Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 100 (3–4), 529-534.
8. Zeng, S.; Zhang, L.; Zhang, X.; Wang, Y.; Pan, H.; Su, H., Modification effect of natural mixed rare earths on Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming to synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37 (13), 9994-10001.
9. Machocki, A., et al., *Nano- and micro-powder of zirconia and ceria-supported cobalt catalysts for the steam reforming of bio-ethanol*. *Applied Surface Science*, 2010. **256**(17): p. 5551-5558.
10. Zhao, Z., M.M. Yung, and U.S. Ozkan, *Effect of support on the preferential oxidation of CO over cobalt catalysts*. *Catalysis Communications*, **2008**. **9**(6): p. 1465-1471
11. Zhou, S.; Qian, Z.; Sun, T.; Xu, J.; Xia, C., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu–Ni–Al hydrotalcite. *Applied Clay Science* **2011**, 53 (4), 627-633.
12. Inchaurrondo, N. S.; Massa, P.; Fenoglio, R.; Font, J.; Haure, P., Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 198–199, 426-434.
13. Kannan, S.; Dubey, A.; Knozinger, H., Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. *Journal of Catalysis* **2005**, 231 (2), 381-392.
14. de Almeida, M. F.; Bellato, C. R.; Mounteer, A. H.; Ferreira, S. O.; Milagres, J. L.; Miranda, L. D. L., Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation. *Applied Surface Science* **2015**, 357, Part B, 1765-1775.
15. Chaliha, S.; Bhattacharyya, K. G., Catalytic wet oxidation of phenol and its derivatives with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub>. *Indian journal of chemical technology* **2006**, 13 (5), 499-504.



ANEXO A

E

Potenciales estándar de reducción a 25 °C

Media reacción	E°(V)	Media reacción	E°(V)
$\text{Ag}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0.799	$2 \text{H}_2\text{O}(l) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2 \text{OH}^-(ac)$	-0.83
$\text{AgBr}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Br}^-(ac)$	+0.095	$\text{HO}_2^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2 e^- \longrightarrow 3 \text{OH}^-(ac)$	+0.88
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(ac)$	+0.222	$\text{H}_2\text{O}_2(ac) + 2 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.776
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + 2 \text{CN}^-(ac)$	-0.31	$\text{Hg}_2^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{Hg}(l)$	+0.789
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{Ag}(s) + \text{CrO}_4^{2-}(ac)$	+0.446	$2 \text{Hg}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(ac)$	+0.920
$\text{AgI}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{I}^-(ac)$	-0.151	$\text{Hg}_2^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Hg}(l)$	+0.854
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(ac)$	+0.01	$\text{I}_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(ac)$	+0.536
$\text{Al}^{3+}(ac) + 3 e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1.66	$2 \text{IO}_3^-(ac) + 12 \text{H}^+(ac) + 10 e^- \longrightarrow$ $\text{I}_2(s) + 6 \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.195
$\text{H}_3\text{AsO}_4(ac) + 2 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow$ $\text{H}_3\text{AsO}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+0.559	$\text{K}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2.925
$\text{Ba}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90	$\text{Li}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3.05
$\text{BiO}^+(ac) + 2 \text{H}^+(ac) + 3 e^- \longrightarrow \text{Bi}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+0.32	$\text{Mg}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
$\text{Br}_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(ac)$	+1.065	$\text{Mn}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
$2 \text{BrO}_3^-(ac) + 12 \text{H}^+(ac) + 10 e^- \longrightarrow$ $\text{Br}_2(l) + 6 \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.52	$\text{MnO}_2(s) + 4 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow$ $\text{Mn}^{2+}(ac) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.23
$2 \text{CO}_2(g) + 2 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(ac)$	-0.49	$\text{MnO}_4^-(ac) + 8 \text{H}^+(ac) + 5 e^- \longrightarrow$ $\text{Mn}^{2+}(ac) + 4 \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.51
$\text{Ca}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2.87	$\text{MnO}_4^-(ac) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 3 e^- \longrightarrow$ $\text{MnO}_2(s) + 4 \text{OH}^-(ac)$	+0.59
$\text{Cd}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.403	$\text{HNO}_2(ac) + \text{H}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.00
$\text{Ce}^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(ac)$	+1.61	$\text{N}_2(g) + 4 \text{H}_2\text{O}(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(ac) + \text{N}_2\text{H}_4(ac)$	-1.16
$\text{Cl}_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(ac)$	+1.359	$\text{N}_2(g) + 5 \text{H}^+(ac) + 4 e^- \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+(ac)$	-0.23
$2 \text{HClO}(ac) + 2 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow$ $\text{Cl}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.63	$\text{NO}_3^-(ac) + 4 \text{H}^+(ac) + 3 e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$	+0.96
$\text{ClO}^-(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2 e^- \longrightarrow \text{Cl}^-(ac) + 2 \text{OH}^-(ac)$	+0.89	$\text{Na}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
$2 \text{ClO}_3^-(ac) + 12 \text{H}^+(ac) + 10 e^- \longrightarrow$ $\text{Cl}_2(g) + 6 \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.47	$\text{Ni}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.28
$\text{Co}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0.277	$\text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(ac) + 4 e^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.23
$\text{Co}^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(ac)$	+1.842	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(ac)$	+0.40
$\text{Cr}^{3+}(ac) + 3 e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0.74	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(ac)$	+0.68
$\text{Cr}^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Cr}^{2+}(ac)$	-0.41	$\text{O}_3(g) + 2 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2.07
$\text{CrO}_7^{2-}(ac) + 14 \text{H}^+(ac) + 6 e^- \longrightarrow$ $2 \text{Cr}^{3+}(ac) + 7 \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.33	$\text{Pb}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.126
$\text{CrO}_4^{2-}(ac) + 4 \text{H}_2\text{O}(l) + 3 e^- \longrightarrow$ $\text{Cr}(\text{OH})_3(s) + 5 \text{OH}^-(ac)$	-0.13	$\text{PbO}_2(s) + \text{HSO}_4^-(ac) + 3 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow$ $\text{PbSO}_4(s) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.685
$\text{Cu}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0.337	$\text{PbSO}_4(s) + \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{HSO}_4^-(ac)$	-0.356
$\text{Cu}^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(ac)$	+0.153	$\text{PtCl}_4^{2-}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Pt}(s) + 4 \text{Cl}^-(ac)$	+0.73
$\text{Cu}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0.521	$\text{S}(s) + 2 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(g)$	+0.141
$\text{CuI}(s) + e^- \longrightarrow \text{Cu}(s) + \text{I}^-(ac)$	-0.185	$\text{H}_2\text{SO}_3(ac) + 4 \text{H}^+(ac) + 4 e^- \longrightarrow \text{S}(s) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$	+0.45
$\text{F}_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(ac)$	+2.87	$\text{HSO}_4^-(ac) + 3 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow$ $\text{H}_2\text{SO}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+0.17
$\text{Fe}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.440	$\text{Sn}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0.136
$\text{Fe}^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac)$	+0.771	$\text{Sn}^{4+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(ac)$	+0.154
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(ac)$	+0.36	$\text{VO}_2^+(ac) + 2 \text{H}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{VO}^{2+}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+1.00
$2 \text{H}^+(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0.000	$\text{Zn}^{2+}(ac) + 2 e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.763