

Degradación de Amarillo-5 en medio acuoso usando hidrotalcitas como catalizadores Fenton heterogéneos

Flores Osorio Claudia¹, López Pérez Lidia¹, Hernández Cortéz José Gonzálo², López Martínez Marco Antonio^{1*}

¹Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

²Gerencia de Desarrollo de Materiales y Productos Químicos, Instituto Mexicano del Petróleo, Av. Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07730. México.

*Autor para correspondencia: malm@azc.uam.mx

Recibido: 21/marzo/2020

Aceptado: 12/octubre/2020

Palabras clave: Fenton, hidrotalcitas, tartrazina

Keywords: Fenton, hydrotalcites, tartrazine

RESUMEN

El proceso Fenton heterogéneo es una alternativa viable a su contraparte homogénea en la degradación de moléculas recalcitrantes presentes en el agua debido a que no requiere ajuste de pH ni se generan lodos. En el presente trabajo se estudió el efecto catalítico de materiales tipo hidrotalcita en la degradación de Amarillo-5 (tartrazina) en medio acuoso con la ayuda de peróxido de hidrógeno mediante un proceso Fenton heterogéneo, siguiendo la degradación del colorante por medio de su absorbancia UV a una λ =428 nm. Para ello, se sintetizaron catalizadores tipo hidrotalcita con combinaciones de Cu, Co, Ni, Mg y Al en sus estructuras por el método de coprecipitación. Los catalizadores resultantes fueron caracterizados por técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico. El catalizador [Co0.11Ni0.11Mg0.53Al0.25(OH)2]^x(CO3²⁻)_{x/2}·YH₂O presentó un rendimiento de 95% en la degradación de tartrazina a concentraciones estequiométricas de H₂O₂ en 60 minutos de reacción.

ABSTRACT

Heterogeneous Fenton process proves to be a feasible alternative to its homogeneous counterpart in the degradation of recalcitrant molecules present in water, due that the former does not need pH adjustment and slurries are not generated during its procedure. The aim of this work was to elucidate the catalytic properties of hydrotalcite-like materials in the degradation of aqueous Yellow-5 (tartrazine) by means of a Fenton heterogeneous process using hydrogen peroxide as a source of free radicals. The materials were synthesized by co-precipitation varying the molar ratio of the constituent cations *i.e.* Cu, Co, Ni, Mg y Al. The resulting catalysts were characterized by means of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. The degradation of the dye was followed by UV spectroscopy at λ =428 nm. The catalytic degradation of tartrazine stoichiometric concentrations of H₂O₂ was 95% with using $Co_{0.11}Ni_{0.11}Mg_{0.53}Al_{0.25}(OH)_2]^{x}(CO_3^{2-})_{x/2}\cdot YH_2O$ catalyst at 60 minutes of reaction time.



Introducción

Los fenoles, los colorantes y los herbicidas son de los contaminantes más recalcitrantes y comunes en las aguas residuales. Entre éstos se encuentra el Amarillo-5, también conocido como tartrazina, un pigmento muy presente en la industria alimentaria y textil (Gilpavas et al., 2012). Se trata de un colorante azoico con una estructura molecular aromática compleja, resistente a la luz, la temperatura, los oxidantes, y muy soluble en agua, todas ellas características que lo hacen no biodegradable y altamente tóxico (Banerjee et al., 2017).

Una alternativa a los métodos convencionales de eliminación de contaminantes del agua son los procesos avanzados de oxidación (PAO). Estas tecnologías implican la generación de radicales hidroxilo (HO·), altamente oxidantes, en cantidades suficientes para degradar la materia orgánica del medio acuso a otros compuestos estables menos tóxicos e inclusive llegar a la mineralización de moléculas recalcitrantes (Ashgar et al., 2015). Estos radicales, de alto potencial de oxidación, pueden ser generados por diversos métodos; uno de ellos es el proceso Fenton, en el cual sales metálicas solubles de Fe, Cu, Ni o Co son puestas en contacto con peróxido de hidrógeno in situ en el agua a tratar. El peróxido de hidrógeno es reducido en la superficie metálica generando los radicales HO· (Navalon et al., 2010). La limitante del proceso es la formación de lodos a partir de las sales metálicas oxidadas, que son difíciles de separar del medio de reacción y, por lo tanto, de ser reutilizadas.

Por otro lado, el diseño de catalizadores heterogéneos altamente efectivos en la eliminación de contaminantes recalcitrantes ha tenido gran auge debido a la concientización medioambiental y las nuevas legislaciones que buscan una industria más sustentable; lo que ha impulsado la búsqueda de nuevos procesos más eficientes, a la vez que benignos con el medio ambiente.

El potencial catalítico de compuestos tipo hidrotalcita en la hidroxilación de fenol en medio acuoso con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) ha demostrado ser una opción viable al proceso Fenton homogéneo (Wang et al., 2018). Dichos compuestos consisten de la típica estructura de la hidrotalcita (láminas de cationes metálicos de Mg²⁺ y Al³⁺, coordinados octaédricamente con iones OH⁻, separadas por carbonatos hidratados), que además incluye otro(s) metal(es) en estado de oxidación II, usualmente metales de transición (MT) (Cavani et al., 1991). Al variar la naturaleza de los cationes durante síntesis se puede originar una gran diversidad de compuestos isoestructurales con propiedades físicas y químicas versátiles. En general, las hidrotalcitas (HT) se representan con la fórmula idealizada:

 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_{2}]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_{2}O$, en donde:

 $M^{II} = M^{2+} = Mg$, Zn, Ni, Co, Cu, Mn, Cr, Fe, etc.; $M^{III} = M^{3+} =$ Al, Cr, Fe, In, etc.; x = $M^{II}/(M^{II} + M^{III})$ y toma valores entre 0.17-0.33; m = moles de agua intercalada entre las láminas; Aⁿ = anión; y n = estado de oxidación del anión.

Zhu et al. (Zhu et al., 1998) estudiaron una serie de compuestos de tipo hidrotalcita con formulación CuM^{II}AlCO₃, encontrando que la naturaleza del catión M^{II} (diferente a Cu) presente en la estructura del sólido contribuye a la degradación del fenol en el siguiente orden: Zn<Mg<Co<Ni<Cu. Además, se ensayó el efecto de la temperatura de reacción en la conversión de fenol, la cual aumentaba proporcionalmente. Establecieron también que la cantidad de Cu presente en el material tiene un efecto directo en la reacción de oxidación. La mayor cantidad de Cu que puede tener una hidrotalcita en relación molar es de 4:1 con respecto al M^{III}, que en este caso fue Al³⁺. Así, con su catalizador optimizado se obtuvo una degradación de fenol de 56% a 65°C, a los 60 min de reacción y a pH neutro.

Así, las HT son materiales prometedores para su uso como catalizadores Fenton heterogéneos.

Aquí presentamos los resultados del uso de hidrotalcitas a base de Cu, Ni y Co como metales reductores de H_2O_2 en la degradación de Amarillo-5 presente en el agua.

Metodología

Síntesis de hidrotalcitas

Las hidrotalcitas se prepararon por coprecipitación a temperatura ambiente mezclando simultáneamente una solución acuosa que contenía las sales precursoras (nitratos metálicos hidratados de Co, Cu, Mg, Ni y Al a las relaciones deseadas: MT = Co/Ni, Cu/Co, ó Cu/Ni =1, manteniendo las relaciones Mg/MT=6 y Mg/Al = 3), y una solución acuosa que contenía NaOH (2 M) y Na₂CO₃ (1 M), bajo agitación vigorosa. La mezcla resultante fue tratada a 100°C en una autoclave por 24 hrs. El precipitado fue recuperado y finalmente secado.

Caracterización de materiales

Difracción de rayos-X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X de polvos (DRX) con una fuente de rayos-X de Cu (λ =1.4518 Å) en un difractómetro Philips-XP, en el rango de 4 a 80° (2 θ), con un tamaño de paso 0.02° (2 θ), con un tiempo de barrido/scan = 0.04 s, a un potencial eléctrico de 45 KV y a una intensidad de corriente de 40 mA.



Espectroscopía de infrarrojo

Los análisis de epectroscopía de infrarrojo (IR) se realizaron en un epectrofotómetro de infrarrojo (Varian modelo 3600 FTIR), utilizando la técnica ATR (Reflectancia Total Atenuada), en modo de absorbancia.

Microscopía electrónica de barrido

La composición elemental de los materiales se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, usando el sistema integrado del microscopio con un detector de espectroscopía de energía dispersiva (EED).

Análisis termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos (ATG) y diferenciales térmicos (ADT) fueron llevados a cabo utilizando un equipo Shimadzu DTG-60, usando una rampa de calentamiento de 10°C/min desde 20 a 800°C.

Evaluación catalítica

La degradación del colorante se realizó partiendo de una solución acuosa (100 mL) que contenía 10 ppm de Amarillo-5 y que se mantenía a 70°C en agitación constante, a la cual se le agregó la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno (al 30%) para obtener una relación estequiométrica $H_2O_2/Amarillo-5$, y de inmediato se añadió el catalizador (1 mg). Se tomaron alícuotas a los 5, 10, 30 y 60 minutos de iniciada la reacción, las cuales se analizaron por espectroscopía UV a una longitud de onda λ =428 nm (espectrofotómetro UV-Vis S/M modelo 752) para estimar el porcentaje de degradación de tartrazina (Conv. (%)).

Resultados y discusión

Técnica de caracterización

Difracción de rayos-X

Los difractogramas de las HT sintetizadas (Figura 1) muestran los picos característicos de los materiales tipo hidrotalcita (Cavani 1991). Las HT no son cristalinas, si no que las difracciones encontradas se deben al largo alcance de las láminas que contienen los hidróxidos metálicos. Los picos de mayor intensidad a los ángulos 11.4, 23 y 34.6° corresponden a los planos (003), (006) y (012), los cuales indican una estructura laminar. Los picos a los ángulos 38.7 y 47.6° (planos (015) y (018), respectivamente), más anchos y asimétricos, son característicos de las HT. Finalmente, los picos a los ángulos 60.4 y 62° corresponden a los planos (110) y (113), respectivamente. Estos últimos se encuentran bien definidos, lo que indica una buena dispersión de los cationes metálicos en las láminas (Cavani, 1991).

Además, de la Fig. 1 se puede observar que las HT con Cu en su estructura muestran el pico de difracción característico de Cu(OH)₂. Esto se debe a efectos de tipo Jahn Teller, donde ocurre una distorsión de la simetría octaédrica que conduce a la estabilización de compuestos de menor simetría, afectando la formación de la HT (Costantino et al., 2005).



Figura 1. Difractogramas DRX de las HT sintetizadas. *Cu(OH)2.

Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de IR de las HT se muestran en la Figura 2. La banda de absorción alrededor de 3500 cm⁻¹ representa el modo de vibración de tensión del grupo O-H de la superficie y del agua (v(OH)). El hombro a ~3000 cm⁻¹ es atribuido al enlace de hidrógeno entre el agua y el anión ((CO₃)²⁻) (Hernández-Moreno, et al., 1985). El modo de vibración de flexión del agua (δ (H₂O)) ocurre a 1616 cm⁻¹. Las intensidades de estas últimas señales dependen del tipo de anión presente en el material. La banda a 1373 cm⁻¹ se ha asignado a la vibración de tensión asimétrica v₃ del (CO₃)²⁻. La banda de adsorción a 630 cm⁻¹ corresponde al modo de vibración v₂ (deformación fuera del plano) del (CO₃)²⁻.



Figura 2. Espectros de IR de las HT sintetizadas.



Análisis elemental

En la Tabla 1 muestran los resultados obtenidos del análisis elemental (EED) realizado a las HT sintetizadas. Se puede observar que los porcentajes atómicos de los cationes metálicos son aproximados a aquellos proyectados durante síntesis. Así mismo, de los espectros presentados en las figuras 3-5 se puede observar que las composiciones elementales de las hidrotalcitas son coherentes, y que ningún elemento ajeno a la formulación de los materiales se encuentra presente.

Tabla 1. Análisis elemental de las HT sintetizadas.

Catalizador	Cationes metálicos	% atómico
CoCuMgAl(OH)	Со	10.3327
	Cu	2.2878
	Mg	66.1060
	Al	21.2733
CuNiMgAl(OH)	Cu	9.1861
	Ni	11.4925
	Mg	60.1351
	Al	19.1863
CoNiMgAl(OH)	Со	11.4719
	Ni	10.9677
	Mg	52.5360
	Al	25.0195



Figura 3. Espectro de EED de CoCuMgAl(OH).



Figura 4. Espectro de EED de CuNiMgAl(OH).



Figura 5. Espectro de EED de CoNiMgAl(OH).

Microscopía electrónica de barrido

En las figuras 6-8 se observan las micrografías del material a base de Cu y Co a diferentes aumentos. La figuras 6 muestra la heterogeneidad del tamaño de partícula (aunque de geometrías morfológicas similares). Resultaría imposible determinar un tamaño de partícula promedio. Las figuras 7 y 8, a aumentos de 10000x y 25000x muestran superficies de morfologías angulares y rugosas, para el mismo material, respectivamente.



Figura 6. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 500 aumentos.



Figura 7. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 10 K aumentos.





Figura 8. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 25 K aumentos.

Análisis termogravimétrico

El ATG de las HT se muestra en las figuras 9-11. De la Figuras 9 se puede observar que el material CoCuMgAl(OH) pierde un 14% de su peso a los 206.7°C. Esta pérdida de peso se atribuye a la eliminación de agua del sólido. A 315°C el material sufre una pérdida adicional de 3% de su peso. A los 417°C, el material pierde un 19% de peso adicional que se atribuye a la pérdida de agua estructural y CO2; y a los 747°C el material ha perdido en total 42% de su peso, lo que equivale a un 6% adicional al plato anterior.

La figura 10 muestra que el sólido CuNiMgAl(OH) pierde un 18% de su peso a los 211.4°C (eliminación de agua). A 293.3°C el material sufre una pérdida adicional de 3% de su peso. Aproximadamente a los 400°C, el material pierde un 20% de peso adicional (pérdida de agua estructural y CO₂). Finalmente, a los 760°C el material ha perdido en total 48% de su peso, lo que equivale a un 7% adicional al plato anterior.

A los 210 °C, la HT CoNiMgAl(OH) pierde un 18% de su peso (Fig. 11). A 295°C el sólido sufre una pérdida adicional de 4% de su peso. A los 400°C, el material pierde un 19% de peso adicional. A los 753°C el material ha perdido en total 48% de su peso, lo que equivale a un 6% adicional al plato anterior.



Figura 9. ATG y ATD del material CoCuMgAL(OH).



Figura 10. ATG y ATD del material CuNiMgAl(OH).



Figura 11. ATG y ATD del material CoNiMgAl(OH).

Las figuras 9-11 también muestran el análisis diferencial térmico (ADT) de las HT. Las líneas en azul representan las transiciones de fase de los materiales al someterse a una rampa ascendente de temperatura. El material CoNiMgAl(OH) es más estable a temperaturas por arriba de 70°C (temperatura de trabajo) en comparación a las HT que contienen Cu: CoCuMgAL(OH) y CuNiMgAl(OH). Estos dos últimos presentan Cu(OH)₂ en su estructura lo que podría influir en este comportamiento observado.

A los 200°C la superficie de las HT se deshidroxila completamente. Alrededor de los 350°C se convierte a óxido mixto y alrededor de los 600°C se llega a una fase espinela.

Evaluación catalítica

El proceso Fenton, creado hace 100 años por H.J.H Fenton (Pignatello et al., 2006), consiste en la reacción de especies Fe^{2+} con H_2O_2 para generar radicales hidroxilo (HO·), como se muestra en la Reacción 1.



$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO \cdot$$
 (Reacción 1)

En la Reacción 1 se observa la formación del radical HO-, que se produce por la descomposición del peróxido de hidrógeno por efectos del hierro, el cual cambia de estado de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} . La regeneración de las especies Fe^{2+} (Prabir et al., 2010) se muestra en la Reacción 2.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 + H^+$$
 (Reacción 2)

El mecanismo del así llamado reactivo Fenton no ha sido completamente explicado debido a la variedad de complejos de Fe(II) y Fe(III), numerosos productos intermedios, y sus reacciones consecutivas. Dentro de las posibles reacciones en cadena se generan iones no reactivos (Reacciones 3-6), lo que representa un desperdicio de H_2O_2 (Navalon et al., 2010).

$Fe^{2+} + HO_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-}$	(Reacción 3)
Fe^{3+} + HO_2 · \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+	(Reacción 4)
$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{H}\mathrm{O} \cdot \rightarrow \mathrm{H}\mathrm{O}_{2} \cdot + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	(Reacción 5)
$Fe^{2+} + HO \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$	(Reacción 6)

A pesar de estar bien fundado (Hartmann et al., 2010), aún existe un debate en la formulación de las reacciones en cadena redox que toman lugar en el reactivo Fenton. Sin embargo, está bien establecido que la descomposición catalítica de H_2O_2 por medio del ion Fe³⁺ genera un mecanismo de reacción entre radicales HO· y perhidroxilo HO₂· los cuales inician la reacción de oxidación en cadena para eliminar moléculas recalcitrantes.

Los principales parámetros que afectan el proceso Fenton son: el pH de la solución, temperatura del proceso, la cantidad de iones ferrosos, concentración de H_2O_2 , presencia de otros iones, y la concentración de la materia orgánica presente en la solución a tratar.

Los experimentos fueron realizados a pH sin ajustar (casi neutro), a 70°C, con una cantidad de catalizador igual a la cantidad de sustrato (en peso) en la solución (de acuerdo con previos estudios realizados para optimizar las condiciones de reacción cuyos resultados no se muestran aquí). Además, se utilizaron cantidades estequiométricas de H₂O₂ en el reactor (Reacción 7).

 $\begin{array}{l} C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2 + 46 \ H_2O_2 \rightarrow 16 \ CO_2 + 49 \ H_2O \\ + 4 \ NO_3{}^- + 2 \ SO_4{}^- + 3 \ Na^+ + 3 \ H^+ \\ \mbox{(Reacción 7)} \end{array}$

Los resultados de la evaluación catalítica de las HT sintetizadas se muestra en la figura 12, siendo el material CoCuMgAl(OH) la que presenta los menores rendimientos a las condiciones de reacción establecidas, seguida por CuNiMgAl(OH). CoNiMgAl(OH) presenta el mejor rendimiento de todos los catalizadores probados, alcanzando 95 conv. (%) a los 60 minutos de reacción.



Figura 12. Degradación de tartrazina con H₂O₂ y HTs.

Existen desventajas en el proceso Fenton homogéneo de uso común en la industria. Una de ellas es el valor del pH que se debe ajustar a valores bajos para que funcione el catalizador. El valor máximo de pH se limita a 3, debido a la precipitación de oxihidróxido férrico a valores más altos (Miklos, et al. 2018); al adicionar ácidos a la solución que contiene las moléculas recalcitrantes a degradar, se producen lodos indeseables aunado al costo de su tratamiento el cual puede llevar hasta 50% del costo total de operación (Muñoz et al., 2014). En contraste, nuestro sistema no requiere de ajuste de pH.

Además, nuestros resultados sugieren un proceso Fenton más seguro y eficiente en donde el catalizador es recuperable y estable, pues otro factor a considerar es la temperatura del proceso; se espera mejor actividad catalítica a altas temperaturas y las hidrotalcitas son bastante estables hasta ca. 350°C (de acuerdo con los resultados de los ATG y ATD), pero si se incrementa de forma inapropiada la temperatura del proceso, el H₂O₂ se vuelve inestable provocando que se degrade a O₂ y H₂O. Nuestras reacciones fueron realizadas a 70°C, la cual fue la temperatura óptima para obtener las más altas eficiencias.

También, se deben monitorear parámetros tales como la concentración de los iones de hierro y del H_2O_2 en el proceso Fenton homogéneo industrial, en función del nivel de contaminantes, para poder estimar cuanto se requiere de aquellos, ya que su exceso depende del porcentaje de degradación de moléculas recalcitrantes, pero este favorece a las reacciones secundarias descritas



en las Reacciones 5 y 6 (Neyens, 2003). En nuestro caso, la relación en peso sustrato/catalizador igual a 1 es suficiente para tener una alta eficiencia en la reacción de oxidación de Amarillo-5.

Sin embargo, es evidente que hay un factor más que afecta el proceso Fenton, el cual es la naturaleza metálica del catalizador sólido. La cual podría describir las cualidades requeridas por parte del catalizador para obtener un sistema eficiente en las reacciones de degradación de moléculas recalcitrantes presentes en el agua.

La estructura de las hidrotalcitas permite una transferencia electrónica adecuada, la cual no se da en hidróxidos u óxidos metálicos puros (Mohapatra y Parida, 2016). Así, en el caso de la HT CuNiMgAl(OH), y de acuerdo a las reglas de Hund, Ni²⁺ es más propenso a perder un electrón para adoptar una configuración electrónica más estable, mientras que Cu²⁺ es más propenso a aceptar un electrón. Por lo tanto, los estados de oxidación de Ni y Cu en la HT serían Ni³⁺ y Cu⁺, respectivamente. De hecho, en aleaciones de Ni y Cu se han encontrado esta transferencia electrónica (Lim et al., 2014).

De lo anterior se podría establecer un posible mecanismo de reacción en donde el Ni³⁺ toma parte activa en el proceso de formación de radicales libres, como se describe en las Reacciones 8-11.

$\equiv \mathrm{Ni}^{3+}\mathrm{OH} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \leftrightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{2(\mathrm{ads})}$	(Reacción 8)
$H_2O_{2(ads)} \leftrightarrow \equiv Ni^{2+} \cdot O_2H + H_2O$	(Reacción 9)
$\equiv \mathrm{Ni}^{2+} \cdot \mathrm{O}_2 \mathrm{H} \rightarrow \equiv \mathrm{Ni}^{2+} + \mathrm{HO}_2 \cdot$	(Reacción 10)
$\equiv \mathrm{Ni}^{2+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \rightarrow \equiv \mathrm{Ni}^{3+} - \mathrm{OH} + \mathrm{HO} \cdot$	(Reacción 11)

La Reacción 8 representa al Ni en la superficie (el símbolo ≡ indica que el catión está en la lámina de la hidrotalcita y no en solución), con un OH en su vértice, de acuerdo a la estructura de la HT, que al ser puesto en contacto con H₂O₂, este se adsorbe y el Ni se reduce formando agua y el radical HO₂. (Reacciones 9 y 10, respectivamente). El último paso para cerrar el ciclo catalítico ocurre al reaccionar el Ni expuesto en la superficie con H₂O₂ para formar los radicales HO· y el Ni obtenga nuevamente un ion hidroxilo (Reacción 11). Este mecanismo puede explicar la mejor eficiencia de CuNiMgAl(OH) con respecto a CoCuMgAl(OH) (este último siguiendo el camino de reacción similar al del Fenton homogéneo mostrado en la Reacción 1). El mecanismo de la HT CoNiMgAl(OH) involucraría la transferencia electrónica de Co²⁺ a Ni²⁺ para generar Co³⁺ y Ni⁺, en donde Co²⁺/Co³⁺ representa el más alto potencial redox de los metales de transición hexacoordinados en agua.

Un posible mecanismo de reacción en la degradación de tartrazina mediante un POA distinto al nuestro se muestra en la figura 13. De nuestros resultados no podemos llegar a la conclusión que tenemos una mineralización de la molécula recalcitrante debido a falta de estudios específicos (i.e. análisis de carbono orgánico total (COT)).



Figura 13. Mecanismo de degradación de tartrazina (García, 2019).

Conclusiones

El proceso Fenton heterogéneo llevado a cabo con catalizadores tipo hidrotalcita (HT) abre la posibilidad de degradar moléculas recalcitrantes presentes en el agua sin necesidad de ajustar el pH de la solución, como es común en el tratamiento de aguas residuales en el proceso Fenton homogéneo, aunado al hecho que también se puede limitar el uso de las excesivas cantidades de H_2O_2 para llevar a cabo dicho proceso.

Trabajo futuro consistirá en analizar las soluciones remanentes de la reacción de degradación para determinar si es que se llegó a la mineralización de la tartrazina. Además, se estudiará a profundidad el ambiente químico de las HTs para elucidar el diseño racional de catalizadores Fenton heterogéneos.



Agradecimientos

A la Ing. Georgina Flores Díaz (Departamento de Materiales, UAM-Azcapotzalco) por llevar a cabo los ATG-ADT. AL Ing. Fernando Almanza Hernández (Departamento de Materiales, UAM-Azcapotzalco) por realizar los experimentos EED-MEB. Al Laboratorio de Difracción de Rayos-X (UAM-Azcapotzalco) por los análisis realizados. La Dra. Lidia López Pérez agradece a la Rectoría de la UAM por el apoyo económico otorgado a través del Proyecto 22301055 del programa especial de la Dirección de Apoyo a la Investigación.

Referencias

Asghar A., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W. (2015) Advanced oxidation processes for *in-situ* production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *J. Clean Prod.* 87: 826-838.

Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today* 11: 173-301.

Costantino U., Marmottini F., Sisani M., Montanari T., Ramis G., Busca G., Bagnasco G. (2005). Cu–Zn–Al hydrotalcites as precursors of catalysts for the production of hydrogen from methanol. *Solid State Ionics*, 176(39): 2917-2922.

Banerjee S., Chattopadhyaya M.C. (2017). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian J. Chem.*, 10: 1629-1638.

García Pérez M. L. (2019) Cinética de degradación de tres azocolorantes mediante procesos avanzados de oxidación (POA's), Universidad de Jaén, Trabajo de fin de grado en Química.

Gilpavas E., Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M.Á. (2012). Decolorization and mineralization of diarylide yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: the response surface methodology as the optimization tool. *Water Sci. Technol.*, 65: 1795–1800.

Hartmann M., Kullmann S., Keller H. (2010). Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. *J. Mater. Chem.*, 20: 9002-9017.

Hernández-Moreno M.J.H., Ulibarri M.A., Rendon J.L., Serna C.J. (1985). IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Phys. Chem. Minerals* 12(1): 34-38.

Lim J.E., Sang H.A., Jang J.H., Park H. (2014) Electrodeposited NiCu alloy catalysts for glucose oxidation, *Bull. Korean Chem. Soc.* 35: 2019-2024.

Miklos D.B., Remy C., Jekel M., Linden K.G., Drewes J.E., Hübner U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res.*, 139: 118-131.

Mohapatra L., Parida K. (2016). A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts, *J. Mater. Chem. A*, 4: 10744-10766.

Muñoz Macarena M. A., Pliego G., De Pedro M.Z., Casa J.A., Rodriguez J.J. (2014). Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater. *Chemosphere* 109: 34-41.

Navalon S., Alvaro M., Garcia H. (2010). Heterogeneous fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl. Catal. B: Environ.*, 99: 1-26.

Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98: 33-50.

Pignatello J.J., Oliveros E., Mackay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 36(1): 1-84.

Prabir G., Amar Nath S., Subhabrata R. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. *Can. J. Chem. Eng.*, 88: 1021-1026.

Wang H., Jing M., Wu Y., Chen W., Ran Y. (2018). Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.*, 353: 53-61.

Zhu K., Liu C., Ye X., Wu Y. (1998). Catalysis of hydrotalcite-like compounds in liquid phase oxidation: (I) phenol hydroxylation. *Appl. Catal. A: Gen.*, 168(2): 365-372.