

Hidrotalcitas como catalizadores heterogéneos Fenton para la degradación de índigo carmín acuoso

Tolentino Vázquez Sandy, López Martínez Marco Antonio*, Solís Correa Hugo Eduardo
Barceló Quintal Icela Dagmar

Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química y Físicoquímica Ambiental. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México

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

Recibido:

04/agosto/2019

Aceptado:

31/agosto/2019

Palabras clave:

Hidrotalcitas, Fenton, índigo

Keywords:

Hydrotalcites, Fenton, indigo

RESUMEN

Hidrotalcitas con metales de transición Co-Cu, Cu-Ni y Co-Ni fueron utilizadas como catalizadores en el proceso Fenton Heterogéneo para la degradación de índigo carmín presente en agua. Las hidrotalcitas fueron obtenidos por co-precipitación simultánea de los metales precursores y caracterizadas fisicoquímicamente por difracción de rayos-X, espectroscopía de infrarrojo, y microscopía electrónica de transmisión. Las hidrotalcitas con fórmulas metálicas $\text{Co}_{0.10}\text{Cu}_{0.02}\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.21}$, $\text{Cu}_{0.09}\text{Ni}_{0.11}\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.19}$ y $\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.10}\text{Mg}_{0.53}\text{Al}_{0.25}$, muestran altos rendimientos en la degradación de índigo carmín, incluso a concentraciones diluidas de H_2O_2 . Los sistemas a base de Co-Ni son los más eficientes al alcanzar el 100% de degradación del colorante en solo diez minutos. Las hidrotalcitas muestran una alta eficiencia como catalizadores heterogéneos Fenton dada la versatilidad que presentan sus estructuras de alojar metales cuya sinergia permite una transferencia electrónica adecuada, la cual juega un papel importante en las reacciones redox involucradas en la degradación de una gran variedad de colorantes y moléculas refractarias contaminantes.

ABSTRACT

Hydrotalcites containing combinations of transition metals such as Co-Cu, Cu-Ni and Co-Ni, were used as catalysts in the heterogeneous Fenton process to degrade aqueous indigo carmine. The hydrotalcites were obtained by the simultaneous precipitation of their metal precursors at constant pH, and fully characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. The synthesized hydrotalcites with cationic formula $\text{Co}_{0.10}\text{Cu}_{0.02}\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.21}$, $\text{Cu}_{0.09}\text{Ni}_{0.11}\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.19}$ and $\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.10}\text{Mg}_{0.53}\text{Al}_{0.25}$ exhibited high yields in the degradation of indigo carmine even at diluted H_2O_2 concentrations. The solids based on Co-Ni are the most efficient catalysts as they attained a 100% of conversion at just ten minutes of reaction. Hydrotalcites show a high effectiveness as heterogeneous Fenton catalysts because its composition flexibility permits them to embrace metals in their structure that allows an adequate electronic transfer that plays an important role in redox reactions involved in the formation of free radicals from hydrogen peroxide to degrade dyes and contaminants.

Introducción

El tratamiento de agua residual es un problema grave que ha generado el interés de la comunidad científica; y en particular, la industria textil es de las que ocupa mayor cantidad de agua, provocando la descarga de efluentes que dañan al medio ambiente. El proceso textil se distingue por sus etapas de descruce, desgrasado, blanqueado, mercerizado y teñido, siendo esta última la etapa con mayor consumo de agua. Existen una gran variedad de colorantes o tintes en este ramo y la mayoría de estos son moléculas estables, su color se debe a la presencia de grupos cromóforos, y pueden permanecer en el ambiente por largos períodos de tiempo. Entre estos colorantes se encuentra el índigo sulfatado (índigo carmín) con fórmula química $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ (Ferreira et al., 2004).

El índigo carmín es el colorante azul de las prendas de mezclilla. México es el cuarto productor mundial de esta tela, después de China, Alemania y Estados Unidos. El proceso de teñido consume aproximadamente 120 litros de agua por cada kilogramo de tela y en México se producen cerca de 17.5 ton/año lo cual significa un consumo de alrededor de 2,000 m³ de agua, que es importante recuperar; además, su estudio es importante ya que es un colorante difícil de degradar. Perteneció al grupo de tintes tina, los cuales se caracterizan por ser insolubles y derivados del indol, se reducen y se oxidan para depositarse en la fibra, sus interacciones son iónicas (Solís, 2012).

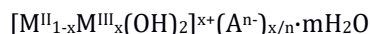
Las exigencias nos llevan a buscar técnicas que sean rentables para la solución del problema, es por ello que en las últimas décadas se han realizado diversos estudios para proponer métodos eficientes para la eliminación de estas moléculas recalcitrantes. Una de las alternativas son los procesos avanzados de oxidación (PAO) que consisten en técnicas físicoquímicas para generar radical hidroxilo (HO·) los cuales degradan la materia orgánica (Asghar et al., 2015). El poder de oxidación de estas especies se mide con el potencial normal de reducción, que en el caso del radical HO· es de 2.8 V, siendo la segunda especie más oxidante, después del flúor (3 V). Estas técnicas reflejan su eficiencia en la velocidad de oxidación del radical HO·, que generalmente oscila entre 10⁶-10⁹ Lmol⁻¹s⁻¹ (Hartmann et al., 2010). Los PAO son tecnologías viables ya que mineralizan completamente al contaminante, no generan subproductos que necesiten pos-tratamiento, son útiles para contaminantes a bajas concentraciones y consumen menor energía que otros métodos como el de oxidación directa (Padoley et al., 2011).

Dentro de estas tecnologías destaca el proceso Fenton por su efectividad en el tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica, petroquímica, textil, entre

otras (Babuponnusami y Muthukumar, 2014). Aquél consiste en la reducción de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) con sales de Fe²⁺. Aunque altamente eficiente, el proceso Fenton homogéneo requiere del ajuste del pH de la solución acuosa, aunado a la difícil recuperación del catalizador por la formación de lodos del mismo.

El proceso Fenton homogéneo es un PAO interesante para realizar mejoras a su operación y así obtener el proceso más viable para el tratamiento de aguas residuales, es de gran interés tratar estas ineficiencias y una de ellas inicia al proponer reacciones Fenton heterogéneas. El principio de la reacción es el mismo, pero ofrece grandes ventajas ya que no es necesario controlar el pH, así como que se elimina la generación del precipitado de hierro (Garrido et al., 2010). Por otro lado, ahora se sabe que no solamente el Fe²⁺ ayuda a la generación de radicales HO· a partir de H₂O₂, si no que prácticamente los elementos de transición en estado de oxidación II estable, tales como Ni, Co, Cu, Mn y Zn, cumplen la función reductora de H₂O₂ (Navalon et al., 2010). Un material sólido que permita el alojamiento de estos iones y sus combinaciones en su estructura es altamente deseable.

Las hidrotalcitas (HT) son un tipo de arcillas aniónicas cuya estructura se basa en las capas laminares de la brucita Mg(OH)₂ (Cavani et al., 1991). Cuando una fracción de los cationes divalentes coordinados octaédricamente con grupos hidroxilo (presentes en las capas o láminas) es reemplazada isomórficamente por cationes trivalentes, aniones de diferente naturaleza se incorporan entre las capas para equilibrar la carga. Moléculas de agua enlazadas por puentes de hidrógeno ocupan el espacio libre restante en la región inter-laminar. En general, las HT se formulan como:



en donde: M^{II} = Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Cu ó Fe; M^{III} = Al, Fe, Cr, In ó Ga; x toma valores entre 0.17-0.33; m = moles de agua intercalada; Aⁿ⁻ = anión; n = estado de oxidación.

Al variar la naturaleza de los cationes durante síntesis se puede originar una gran diversidad de compuestos isoestructurales con propiedades físicas y químicas versátiles.

Las HT encuentran una potencial aplicación como catalizadores heterogéneos en procesos Fenton y han sido utilizados satisfactoriamente en la degradación de fenol acuoso (Wang et al., 2018).

Aquí presentamos los resultados del uso de hidrotalcitas a base de Cu, Ni y Co como metales reductores de H₂O₂ en la degradación de índigo carmín presente en el agua.

Metodología

Síntesis de hidrotalcitas

La síntesis de hidrotalcitas se llevó a cabo por coprecipitación (Wang et al., 2009). En breve, dos soluciones acuosas, una que contenía las sales metálicas precursoras (nitratos metálicos hidratados de Co, Cu, Mg, Ni y Al a las relaciones deseadas, pero manteniendo la relación $M^{II}/M^{III}=3$), y otra que tenía NaOH (2 M) y Na_2CO_3 (1 M), fueron mezcladas gota a gota bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. Una vez terminada la adición, la solución fue tratada hidrotérmicamente a 100°C por 24 hrs. El precipitado fue recuperado por filtración, lavado y secado.

Caracterización de materiales

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).

Difracción de rayos-X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X de polvos (DRX) con una fuente de rayos-X de Cu ($\lambda=1.4518 \text{ \AA}$) en un difractómetro Philips-XP, en el rango de 4 a 80° (2θ), con un tamaño de paso 0.02° (2θ), 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 espectroscopía de infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo (Varian modelo 3600 FTIR), utilizando la técnica ATR (Reflectancia Total Atenuada), en modo de absorbancia.

Evaluación catalítica

La reacción de degradación de índigo carmín con H_2O_2 (30% en peso) se llevó de la siguiente manera: a una solución acuosa (50 mL) que contenía 100 ppm de índigo carmín se le agregó H_2O_2 para obtener una relación H_2O_2 /índigo carmín = 0.2144 mmol (lo que equivale aproximadamente a 1/200 veces la cantidad de H_2O_2 que se necesitaría para llevar la reacción a la relación estequiométrica), y de inmediato se añadió el catalizador (0.1 g). La reacción se llevó a cabo a 68 °C en agitación por 30 min. Se tomaron alícuotas a los 5, 10, 15 y 30 minutos de iniciada la reacción. Las alícuotas se analizaron por espectroscopía UV (UV PharmaSpec 1700) para estimar el porcentaje de degradación de índigo carmín (Conv. (%)).

Resultados y discusión

Caracterización de Catalizadores

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 concebidos durante síntesis. Así mismo, de los espectros presentados en las Figuras 1-3 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	
		Formulado	Obtenido
CoCuMgAl(OH)	Co	10	10.3327
	Cu	10	2.2878
	Mg	60	66.1060
	Al	20	21.2733
CuNiMgAl(OH)	Cu	10	9.1861
	Ni	10	11.4925
	Mg	60	60.1351
	Al	20	19.1863
CoNiMgAl(OH)	Co	10	11.4719
	Ni	10	10.9677
	Mg	60	52.5360
	Al	20	25.0195

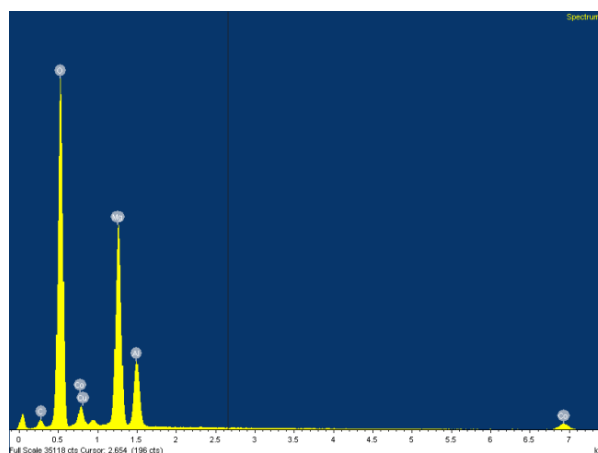


Figura 1. Espectro de EED de CoCuMgAl(OH).

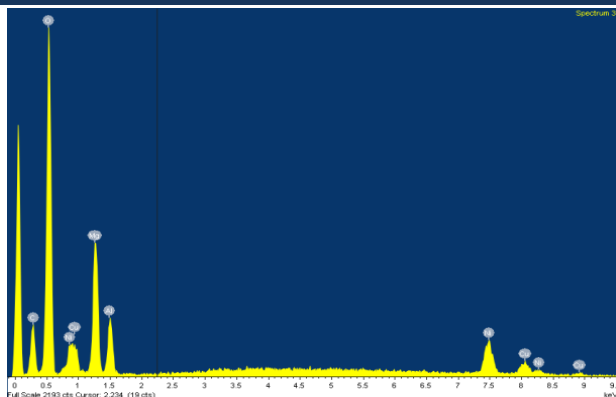


Figura 2. Espectro de EED de CuNiMgAl(OH).

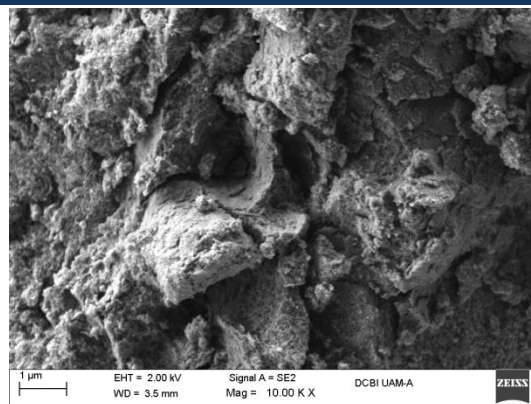


Figura 5. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 10 K aumentos.

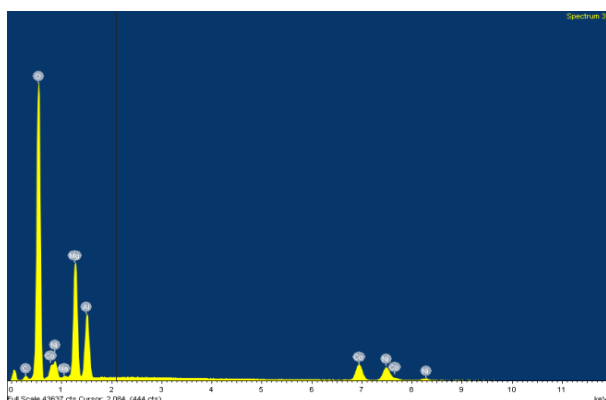


Figura 3. Espectro de EED de CoNiMgAl(OH).

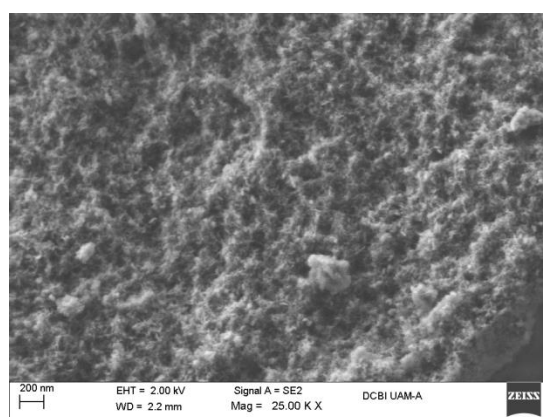


Figura 6. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 25 K aumentos.

Microscopía electrónica de barrido

En las Figs. 4-6 se observan las micrográficas del material a base de Cu y Co a diferentes aumentos. La Fig. 4 muestra la heterogeneidad del tamaño de partícula (aunque de geometrías morfológicas similares). Resultaría imposible determinar un tamaño de partícula promedio. Las Figs. 5 y 6, a aumentos de 10000x y 25000x muestran superficies de morfologías angulares y rugosas, para el mismo material, respectivamente.

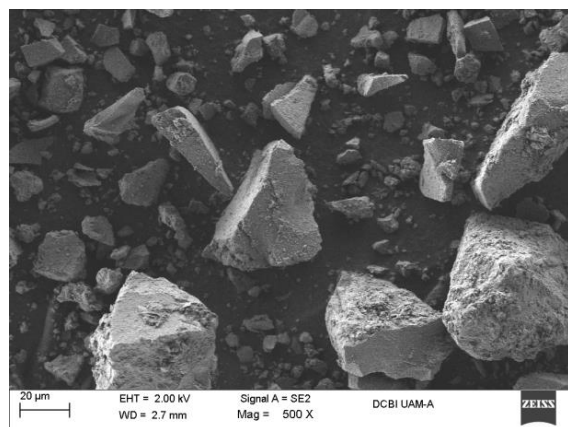


Figura 4. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 500 aumentos.

Difracción de rayos-X

Los difractogramas de las HT sintetizadas (Fig. 7) muestran los picos característicos de los materiales tipo hidrotalcita (Cavani 1991). Las HT no son cristalinas, si no que las difracciones se deben al largo alcance de las láminas que contienen los hidróxidos metálicos. Los picos de mayor intensidad a ángulos de 11.4, 23 y 34.6° corresponden a los planos (003), (006) y (012), que indican una estructura laminar. Los picos a ángulos 38.7 y 47.6° (planos (015) y (018), respectivamente), más anchos y asimétricos, son característicos de las HT. Finalmente, los picos a ángulos 60.4 y 62° corresponden a los planos (110) y (113), correspondientemente. Estos últimos se encuentran bien definidos, lo que indica una buena dispersión de los cationes metálicos en las láminas (Cavani 1991).

Se encontró que las HT con Cu en su estructura mostraron 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 fase HT en estos materiales (Costantino et al., 2005).

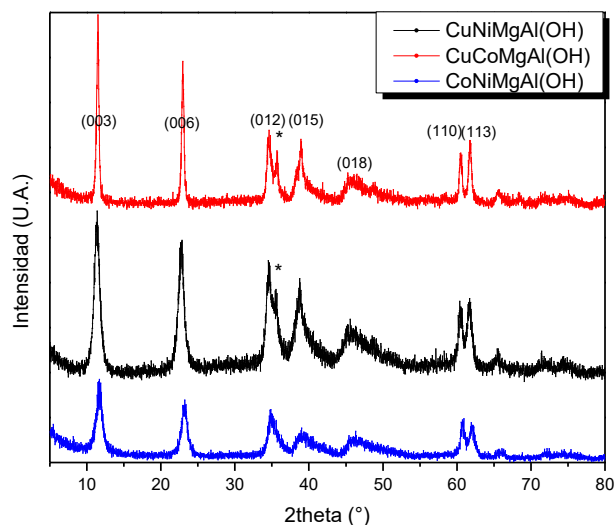


Figura 7. Difractogramas DRX de las HT sintetizadas. *Cu(OH)₂.

Además de Cu(OH)₂, no se identificó alguna otra fase que indicará la segregación de hidróxidos u otras especies presentes en nuestras muestras.

Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de IR de las HT se muestran en la Fig. 8.

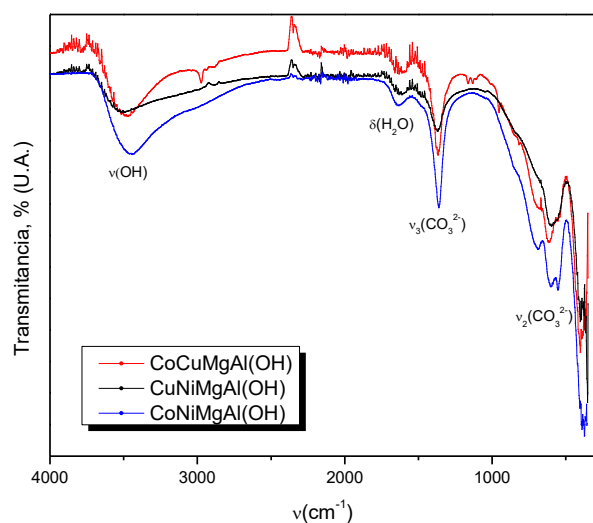


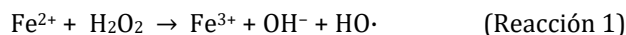
Figura 8. Espectros de IR de las HT sintetizadas.

La banda de absorción alrededor de 3500 cm⁻¹ (presente en cualquier hidrotalcita) representa el modo de vibración de tensión del grupo O-H de la superficie y del agua (ν(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 dos últimas señales dependen del tipo de anión y de la cantidad de agua presente en el material. La banda a 1373 cm⁻¹ se ha asignado a la vibración de tensión asimétrica ν₃ del (CO₃)²⁻. La banda

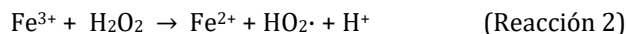
de adsorción a 630 cm⁻¹ corresponde al modo de vibración ν₂ (deformación fuera del plano) del (CO₃)²⁻.

Evaluación catalítica

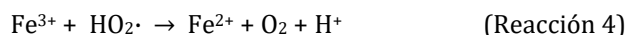
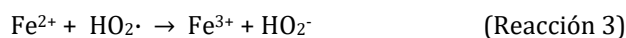
El proceso Fenton, creado hace 100 años por H.J.H Fenton (Pignatello et al., 2006), consiste en la reacción de especies Fe²⁺ con H₂O₂ para generar radicales hidroxilo (HO·), como se muestra en la Reacción 1.



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 Fe²⁺ a Fe³⁺. La regeneración de las especies Fe²⁺ (Prabir et al., 2010) se muestra en la 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 H₂O₂ (Navalon et al., 2010).



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. A pesar de esto, está bien establecido que la descomposición catalítica de H₂O₂ 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, la cantidad de iones ferrosos, concentración de H₂O₂, temperatura del proceso, presencia de otros iones, y la concentración de la materia orgánica presente en la solución a tratar.

La evaluación catalítica de las HT sintetizadas se muestra en la Fig. 9, en donde se observa claramente el poder oxidativo de los metales incluidos en el catalizador: Cu, Co y Ni; siendo la HT CoCuMgAl(OH) la que presenta los menores rendimientos a las condiciones de reacción establecidas, seguida por la HT: CuNiMgAl(OH). La HT: CoNiMgAl(OH) presenta el mejor rendimiento de todos los catalizadores probados, alcanzando 100 conv. (%) a los 10 minutos de reacción.

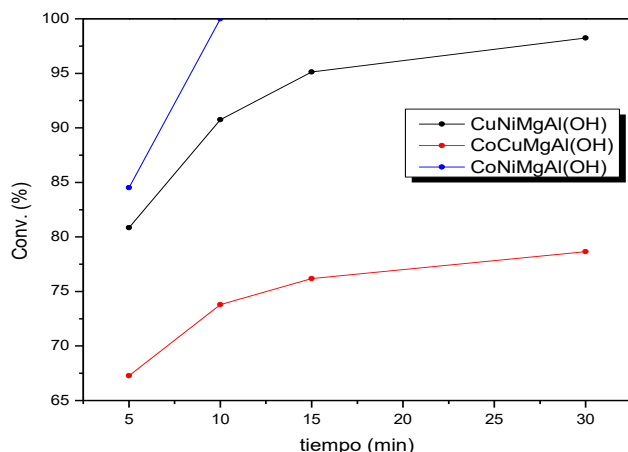
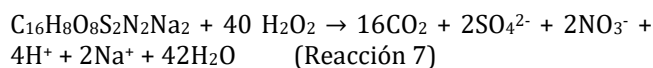


Figura 9. Degradación de índigo carmín con HT y H₂O₂.

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). Nuestro sistema no requiere de ajuste de pH.

También, se deben monitorear parámetros tales como la concentración de los iones de hierro y del H₂O₂ 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 catalizador/sustrato en peso igual a 1, es suficiente para tener una alta eficiencia en la reacción de oxidación de índigo carmín.

La dosis de H₂O₂ es un factor crítico en el proceso Fenton. En general, dicha técnica se lleva a cabo usando H₂O₂ en exceso (muy por arriba de la cantidad estequiométrica) para asegurar una velocidad de oxidación aceptable. El H₂O₂ corroe los equipos, introduce un factor de riesgo al tenerlo almacenado para su uso y alimentación continua, haciendo además el proceso muy costoso. En nuestro caso, los experimentos fueron realizados inicialmente utilizando cantidades estequiométricas de H₂O₂ en el reactor, de acuerdo a la Reacción 7.



Sin embargo, experimentos posteriores realizados disminuyendo la concentración de H₂O₂ en el sistema de

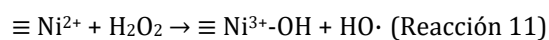
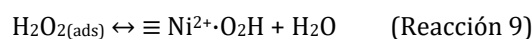
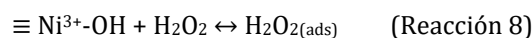
reacción no alteraron significativamente los resultados de la Fig. 9, los cuales están efectuados a una dilución de 200 veces la concentración de H₂O₂, lo que requirió de una relación molar H₂O₂/índigo carmín = 0.2144 mmol. Además, no se observó degradación de índigo carmín en ausencia de H₂O₂ lo que indica que no hay efectos notorios de adsorción por parte de las HT.

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, pero si 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 68°C, la cual fue la temperatura óptima para obtener las más altas eficiencias.

De nuestros resultados, es evidente que debiera haber 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.



La Reacción 8 representa al Ni en la superficie (el símbolo \equiv 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.

Rives et al. (Rives et al., 2003) de sus estudios predijeron que la configuración óptima de sitios activos en HT como catalizadores heterogéneos Fenton involucraba a los elementos Co y Ni, así como grupos hidroxilo básicos de tipo Brønsted para promover la reacción de degradación de fenol. Por lo tanto, es posible que para obtener HT altamente eficientes en reacciones de degradación de moléculas recalcitrantes presentes en el agua, además de la apropiada combinación de cationes metálicos que aseguren una adecuada transferencia electrónica para poder llevar a cabo la reducción de H₂O₂, sea necesaria además la suficiente basicidad Brønsted en el sólido para que éste presente la habilidad de generar estados de oxidación metálicos expuestos en la superficie, con alto potencial redox.

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 H₂O₂ para llevar a cabo dicho proceso. La mejor comprensión del ambiente químico del sistema catalítico (HT) proveerá información para el diseño racional de catalizadores heterogéneos Fenton. Trabajo futuro consistirá en analizar la superficie de las HT por espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X, así como su basicidad con el uso de reacciones de deshidratación de alcoholes, para poder entender el estado químico de los cationes en la superficie del catalizador y alcanzar las metas establecidas.

Agradecimientos

Al Dr. Jorge Luis Flores Moreno por gestionar los experimentos de DRX. Al Ing. Fernando Almanza Hernández por realizar los estudios de análisis elemental EED y MEB. A la I.Q. Rubith Rubio Romero por llevar a cabo los experimentos de IR.

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.
- Babuponnusami A., Muthukumar K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2(1), 557-572.
- 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.
- Ferreira E., Hulme A., McNab H., Quye A. (2004). The natural constituents of historical textile dyes. *Chem. Soc. Rev.*, 33(6), 329-336.
- Garrido Ramírez E.G., Theng B., Mora M.L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions- a review. *Appl. Clay Sci.*, 47, 182-192.
- Hartmann M., Kullmann S., Keller H. (2010). Waste water 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., Rodríguez J.J. (2014). Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater. *Chemosphere* 109, 34-41.
- Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 98, 33-50.

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

Padoley K.V., Mudliar S.N., Benerjee S.K., Deshmukh S. C., Pandey, R.A. (2011). Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater. *Chem. Eng. J.*, 166, 1-9.

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.

Rives V., Prieto O., Dubey A., Kannan S. (2003). Synergistic Effect in the Hydroxylation of Phenol over CoNiAl Ternary Hydrotalcites. *J. Catal.* 220, 161-171.

Solís Correa H. (2012) Degradación de Índigo mediante Procesos Avanzados de Oxidación. Tesis de Doctorado, UAM-Azcapotzalco, México.

Wang H., Xiang X., Li F., Evans D., Duan X. (2009). Investigation of the structure and surface characteristics of Cu-Ni-M(III) mixed oxides (M = Al, Cr and In) prepared from layered double hydroxide precursors. *Appl. Surf. Sci.*, 255, 6945-6952.

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.