

Hidrotalcitas a base de cobre como reactivos tipo Fenton en la oxidación húmeda con H_2O_2 para la degradación de fenol

Olivares Guadarrama Guadalupe Itzayana¹, González Zapién Karen Sofía¹, López Pérez Lidia², Ramírez Quirós Yara³, Ortiz Romero Vargas María Elba³, López Martínez Marco Antonio^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada. Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

³Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química y Físicoquímica Ambiental. Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: malopmar@hotmail.com

Recibido:

3/junio/2018

Aceptado:

17/julio/2018

Palabras clave:

Hidrotalcitas, Fenton, fenol

Keywords:

Hydrotalcites, Fenton, phenol

RESUMEN

Hidrotalcitas a base de cobre fueron utilizadas como reactivos tipo Fenton en la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno para la degradación de fenol. Los resultados de las oxidaciones muestran que el utilizar otro metal aparte del cobre (i.e. Ni ó Co) en la formulación del catalizador, conlleva a una sinergia en los sistemas de hidrotalcitas aniónicas cuaternarias resultantes, Cu-Ni-Mg-Al-CO₃(OH) y Cu-Co-Mg-Al-CO₃(OH), lo cual tienen un marcado efecto en la actividad catalítica del sólido. La formulación del catalizador a base de hidrotalcita de Cu-Co-Mg-Al permite obtener un 72% de conversión de fenol a los 30 minutos de reacción bajo las condiciones de operación establecidas. Aunque las hidrotalcitas de Cu-Ni-Mg-Al fueron efectivas en la oxidación, rindieron sólo 53% de conversión de fenol. Únicamente cuando se utiliza hidrotalcita de Cu y H₂O₂ en conjunto se hace evidente el papel de reactivo tipo Fenton, lo cual es el tema central del presente trabajo.

ABSTRACT

Based-copper hydrotalcites were used as Fenton-type reagents in the catalytic wet oxidation with hydrogen peroxide, using the degradation of phenol as a model reaction. The catalytic results show that when using a different metal in combination with Cu (i.e. Ni or Co) during the synthesis of the catalyst, it appears a synergetic effect of the various metals constituting the quaternary hydrotalcites systems, Cu-Ni-Mg-Al-CO₃(OH) or Cu-Co-Mg-Al-CO₃(OH), which has a remarkable effect in the catalytic activity of the resulting solid. The formulation of the hydrotalcite-based catalyst containing Cu-Co-Mg-Al allows to attain a 72% conversion of phenol at 30 minutes of reaction under the operational conditions established. Although the hydrotalcites containing Cu-Ni-Mg-Al were effective in the oxidation reaction, they led to 53% conversion of phenol. Only when using basedcopper hydrotalcite and hydrogen peroxide in combination, the Fenton-like reagent role is evidenced in the phenol degradation, which is the main subject of this work.

Introducción

Con la finalidad de degradar moléculas recalcitrantes presentes en las aguas de los desechos industriales que no pueden ser eliminadas por tratamientos biológicos, se encuentran actualmente en exploración tecnologías novedosas enfocadas a resolver dicha problemática. En particular, la así conocida oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno es una de las más promisorias (Garrido-Ramírez 2010, Navalón 2010). En dicha aproximación se hace uso de reactivos tipo Fenton a base de sales de hierro. Sin embargo, para que el catalizador funcione es necesario ajustar el pH de la solución acuosa a valores entre 2 y 3, lo cual provoca el indeseado lixiviado del metal (Hartmann 2010). Como consecuencia de la utilización de estos métodos se requiere, además de un proceso adicional para la recuperación del metal, de la necesaria neutralización de la solución acuosa al término del proceso, por lo que es imperativo desarrollar alternativas más simplificadas que eviten el uso de ácidos con sus inconvenientes inherentes.

Las hidrotalcitas son un tipo de arcillas aniónicas cuya estructura se basa en las capas laminares de la brucita $Mg(OH)_2$ (Cavani 1991). Cuando una fracción de los cationes divalentes coordinados octaédricamente con grupos hidroxilo (presentes en las capas ó láminas) son reemplazados 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 hidrotalcitas se representan con la fórmula idealizada:

$[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot YH_2O$, en donde:

$M^{II} = M^{2+} = Mg, Zn, Ni, Co, Cu$ ó Fe ; $M^{III} = M^{3+} = Al, Cr, Fe, Mn, In, Ga$ ó Fe ; $x = M^{II}/(M^{II} + M^{III})$ y toma valores entre 0.17-0.33; Y = moles de solvente intercalado (usualmente agua); y A^n = anión, en nuestro caso CO_3^{2-} .

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 particular, estos materiales encuentran una potencial aplicación como catalizadores y como precursores de catalizadores ya que cuando son tratados térmicamente se obtienen óxidos mixtos con alta estabilidad térmica y con propiedades ácido-base. De esta manera, los compuestos de tipo hidrotalcita han sido utilizados en procesos catalíticos tales como condensaciones de tipo aldol, knoevenagel y claisen-schmidt (Sels 2001). También, en hidrotalcitas que

contienen metales reducibles, su reducción conlleva a partículas metálicas dispersas (López-Martínez 2012).

Se ha evidenciado que hidrotalcitas ternarias a base de dos metales (M^{II} y Al) actúan como reactivos tipo Fenton a pH neutro en la degradación de fenol presente en agua (Zhu 1998; Dubey 2002; Rives 2003; Kannan 2005; Zhou 2011).

Zhu et al. (Zhu 1998) estudiaron una serie de compuestos de tipo hidrotalcita con formulación $CuM^{II}AlCO_3$, 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 Al^{3+} . 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.

De acuerdo a los resultados obtenidos por Dubey et al. (Dubey 2002), el pH del medio de reacción influye en la hidroxilación del fenol. Los autores afirman que la mejor conversión de fenol (23.7%) se obtuvo utilizando una hidrotalcita ternaria de Cu, Ni y Al , a pH 5 y 65 °C de temperatura. Por otro lado, Rives et al. (Rives 2003) reportan la sinergia de hidrotalcitas de $CoNiAl$ en la hidroxilación de fenol. La conversión máxima de fenol con su catalizador óptimo fue de 14.2% a 65 °C.

Kanan et al. (Kannan 2005) realizaron el estudio sistemático de catalizadores a base de $Cu-Mg-Al$, encontrando que la relación Cu/Mg tiene un efecto importante en las propiedades catalíticas del sólido. Su formulación óptima (a mayores cantidades de Cu) condujo a una conversión de fenol del 24.7% a 65 °C y a los 120 min de reacción. También, los investigadores calcinaron los materiales tipo hidrotalcita para formar fases de tipo óxido metálico (formando incluso fases espinela), los cuales no mejoraron la degradación de fenol a sus condiciones de reacción establecidas.

Zhou et al. (Zhou 2011) reportan la degradación total de fenol a 30 °C y pH casi neutro (dado que el pH de la solución, al agregar el catalizador a base de $Cu-Ni-Al$ y H_2O_2 en agua, disminuye a 6.5), a las dos horas de comenzada la reacción. Sin embargo, para llevar a cabo el análisis de las alícuotas tomadas a diferentes intervalos de tiempo, hacen uso de MnO_2 . El dióxido de manganeso

actúa también como catalizador (Chaliha 2006) y por lo tanto su proceso se lleva a cabo en dos partes. Sus resultados no corresponden entonces a la actividad real de las hidrotalcitas, por lo que posteriores estudios deben llevarse a cabo sin el uso de MnO_2 .

De lo anterior, es de interés estudiar otras posibles combinaciones de metales en las hidrotalcitas para mejorar los rendimientos de la degradación. Aquí se presentan los resultados de hidrotalcitas cuaternarias con $Cu^{2+}M^{II}Mg^{2+}Al^{3+}$ ($M^{II} = Ni$ o Co) en la oxidación húmeda de fenol con H_2O_2 , a pH neutro (sin ajustar).

Metodología

Síntesis de hidrotalcitas

La síntesis de hidrotalcitas se llevó a cabo por coprecipitación (López-Martínez 2012). En breve, dos soluciones acuosas, una que contenía las sales precursoras metálicas (nitratos metálicos hidratados, con $M^{II}/(M^{II}+Al^{3+})=0.25$ y $Cu+M^{II}=0.5$), y otra que contenía $NaOH$ (1 M) y Na_2CO_3 (0.7 M), fueron mezcladas gota a gota bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. Una vez terminada la adición, la solución fue tratada hidrotérmicamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 hrs. El precipitado fue recuperado por filtración, lavado con agua desionizada y secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Caracterización de materiales

EDS y SEM

La composición elemental de los materiales se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, usando el sistema integrado del microscopio con un detector de espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

DRX

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X de polvos (DRX) con una fuente de rayos-X de Cu ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$) 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 .

IR

Los análisis de espectroscopía infrarroja (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 oxidación húmeda catalítica con H_2O_2 (30% en peso) se llevó de la siguiente manera: en una solución acuosa (50 mL) que contenía 47 ppm de fenol, se le agregó H_2O_2 para tener una relación $H_2O_2/\text{fenol} = 18\text{ mmol}$, y de inmediato se añadió el catalizador (0.1 g). La reacción se llevó a cabo a $68\text{ }^\circ\text{C}$ en agitación por 30 min. Se tomaron alícuotas a los 5, 15 y 30 minutos de iniciada la reacción. Las alícuotas se analizaron por espectroscopía UV (Shimadzu UV-mini 1240) para estimar el porcentaje de degradación de fenol (%Conv.).

Resultados y discusión

Caracterización de Catalizadores

EDS

En las Tablas 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos del análisis elemental (EDS) realizado a las muestras: $Cu-Ni-Mg-Al-CO_3$ (MALP1M01) y $Cu-Co-Mg-Al-CO_3$ (MALP1M04), respectivamente. Así mismo, de los espectros presentados en las Figuras 1 y 2 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. Esto último como resultado de las impecables condiciones de síntesis en las cuales fueron preparados.

Tabla 1. Resultados EDS de la muestra MALP1M01.

Elemento	Masa (%)	Atómico (%)
C K	15.95	26.68
O K	42.28	53.10
Mg K	9.60	7.93
Al K	3.55	2.65
Ni K	22.57	7.72
Cu L	6.06	1.92
Total	100.00	

Tabla 2. Resultados EDS de la muestra MALP1M04.

Elemento	Masa (%)	Atómico (%)
C K	4.98	7.72
O K	58.98	68.72
Mg K	20.91	16.03
Al K	7.43	5.14
Co K	5.86	1.85
Cu L	1.84	0.54
Total	100.00	

De los resultados obtenidos por EDS es difícil argumentar que las composiciones elementales de los materiales corresponden a aquellas esperadas de las formulaciones y los cálculos para su síntesis. Esto se debe a dos razones: primero, por cuestiones de tiempo y administrativos se realizaron solamente tres barridos a cada muestra (los expertos en la técnica aseguran que se deben de hacer una cantidad mucho mayor de escaneos, i.e. 40 ó más); y segundo, la región de muestra de donde se hace el análisis no es representativa de todo el material, por lo que los resultados pueden ser un tanto ambiguos (sobre todo cuando se cuenta con tantos cationes en el material).

Así, los resultados EDS en nuestro trabajo se limitan solamente a la identificación de los elementos presentes en las hidrotalcitas.

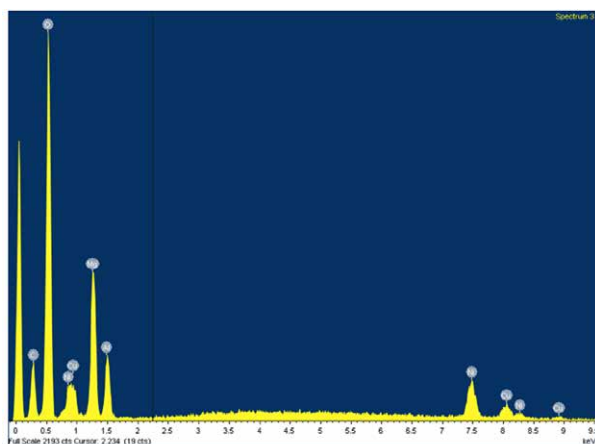


Figura 1. Espectro EDS de la muestra MALP1M01.

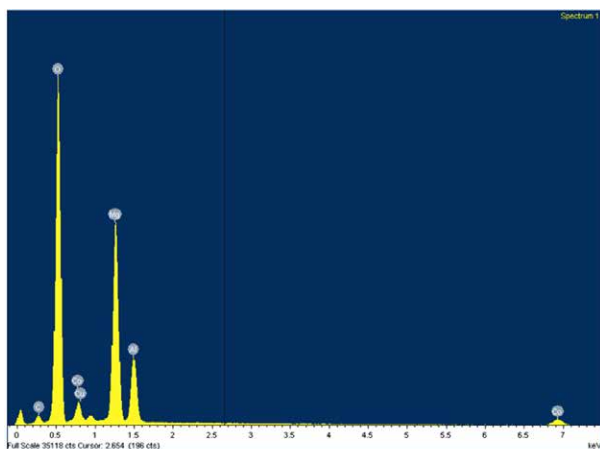


Figura 2. Espectro EDS de la muestra MALP1M04.

DRX

Los difractogramas de las hidrotalcitas MALP1M01 y MALP1M04 (Fig. 3) muestran los picos característicos de los materiales tipo hidrotalcita (Cavani 1991). Las

hidrotalcitas 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 cristalina laminar de simetría romboédrica (Cavani 1991). Los picos a ángulos 38.7 y 47.6° (planos (015) y (018), respectivamente), más anchos y asimétricos, son característicos de los materiales de tipo hidrotalcita. Finalmente, los picos a 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 en las láminas de la hidrotalcita (Cavani 1991). No se identificó alguna otra fase que indicará la segregación de hidróxidos u otras especies presentes en nuestras muestras.

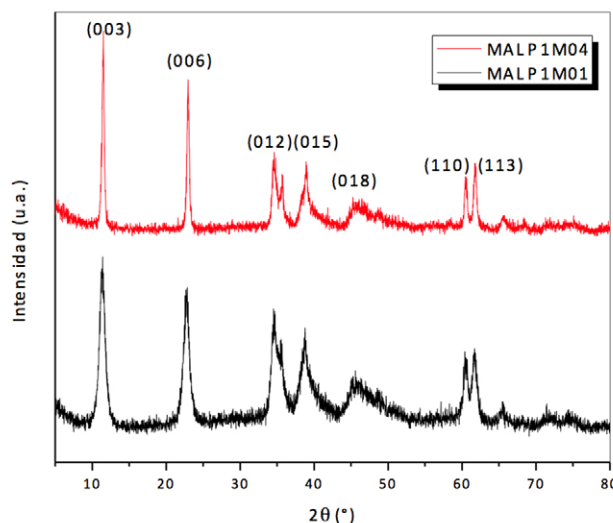


Figura 3. DRX de las hidrotalcitas MALP1M01 y MALP1M04.

IR

Los espectros IR de las hidrotalcitas se muestran en la Fig. 4. 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 ($\nu(\text{OH})$). El pico/hombro a $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ es atribuido al enlace de hidrógeno entre el agua y el anión (en nuestro caso, $(\text{CO}_3)^{2-}$) (Hernández-Moreno 1985). El modo de vibración de flexión del agua ($\delta(\text{H}_2\text{O})$) 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 ν_3 del $(\text{CO}_3)^{2-}$. Sin embargo, ésta última pueda también ser por contribución de la presencia de iones nitrato $(\text{NO}_3)^{-1}$, los cuales son muy difíciles de eliminar durante los procesos

de lavado (Wang 2009). Hay cierto debate acerca de si estas especies tienen un efecto favorable/desfavorable en las propiedades catalíticas de los sólidos que aquí no será discutido. La banda de adsorción a 630 cm^{-1} corresponde al modo de vibración ν_2 (deformación fuera del plano) del $(\text{CO}_3)^{2-}$.

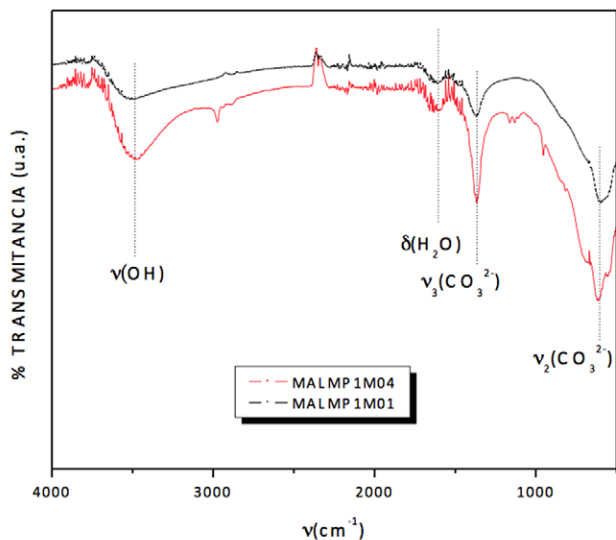


Figura 4. IR de las hidrotalcitas MALP1M01 y MALP1M04.

SEM

En las Figs. 5-8 se observan las micrografías a diferentes aumentos. Las Figs. 5 y 7 muestran la heterogeneidad del tamaño de partícula (aunque de geometrías morfológicas similares). Resultaría imposible determinar un tamaño de partícula promedio. Las Figs. 6 y 8, a aumentos de 1500x y 10000x, muestran superficies de morfologías angulares y rugosas, para MALP1M01 y MALP1M04, respectivamente.

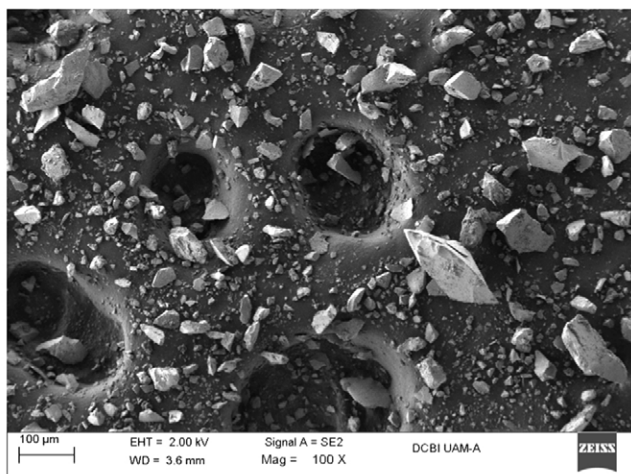


Figura 5. Micrografía de la hidrotalcita MALP1M01.

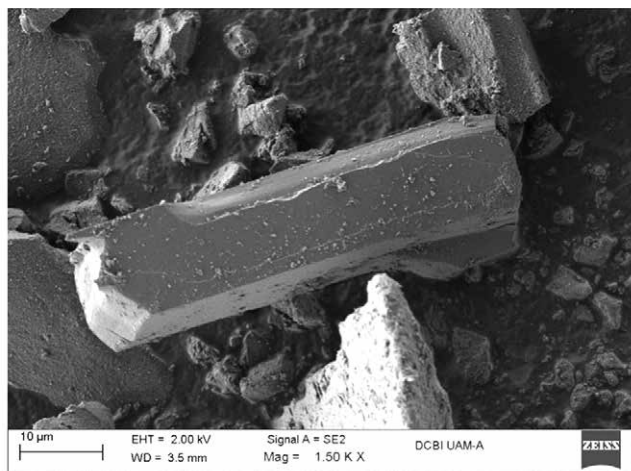


Figura 6. Micrografía de la hidrotalcita MALP1M01.

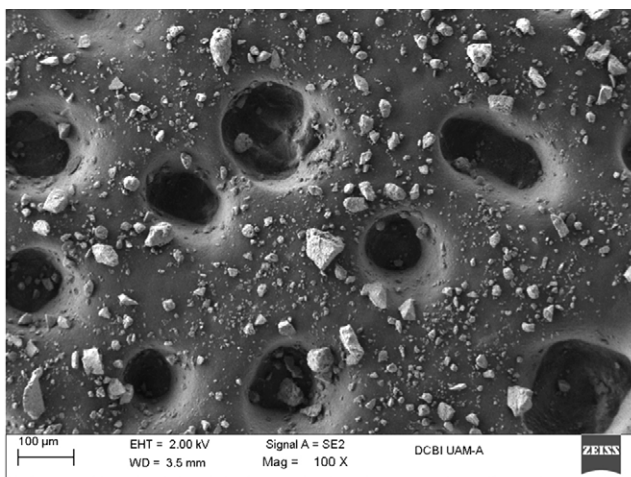


Figura 7. Micrografía de la hidrotalcita MALP1M04.

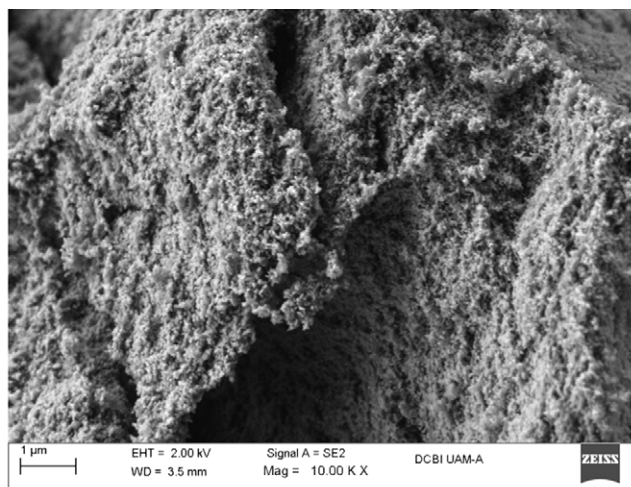


Figura 8. Micrografía de la hidrotalcita MALP1M04.

Evaluación catalítica

Los resultados de la evaluación catalítica de los materiales se muestran en la Fig. 9.

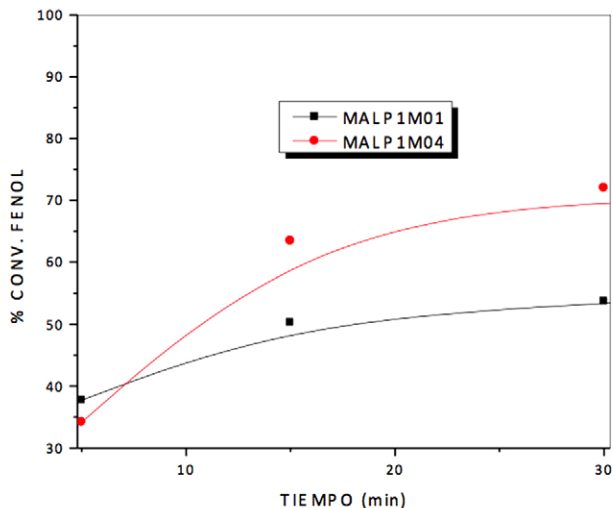


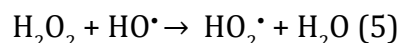
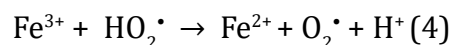
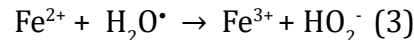
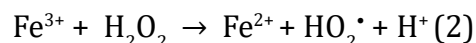
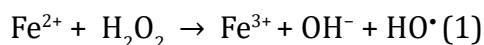
Figura 9. Porcentaje de conversión (%Conv.) de la degradación de fenol con respecto al tiempo de reacción.

Los resultados catalíticos de la conversión de fenol evidencian que el catalizador MALP1M04 es más activo que el catalizador MALMP01 en las condiciones de reacción establecidas. El primero muestra un porcentaje de conversión de fenol del 72% a los 30 minutos de iniciada la reacción y se mantiene en ese plato si se continúa con la reacción por tiempo prolongado (resultados no mostrados), mientras que el segundo muestra una conversión de fenol del 53%. El grupo de Zhu (Zhu 1988) realizó el estudio de degradación de fenol utilizando hidrotalcitas de formulación: $CuM^{II}AlCO_3$ encontrando que el metal M^{II} presente en la estructura del material tiene un efecto en sus propiedades catalíticas. El orden de eficiencia del segundo catión M^{II} sigue la tendencia $Zn < Mg < Co < Ni < Cu$. Los catalizadores de formulación M^{II}/Al no promovieron la reacción, evidenciando así la importancia del catión cobre en la estructura: sin él no es posible llevar a cabo la degradación de fenol con H_2O_2 .

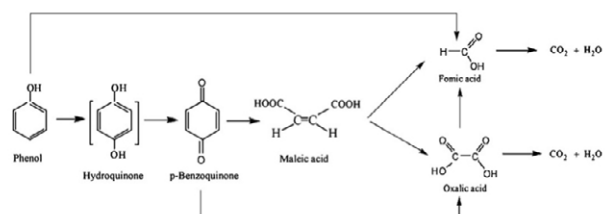
En nuestro caso, para los catalizadores con fórmula $CuM^{II}MgAlCO_3$, con $M^{II} = Co$ o Ni , el resultado sugiere que en la sinergia $Cu-Co-Mg-Al-CO_3$ de nuestro catalizador es mejor que la del material $Cu-Co-Al-CO_3$ de Zhu et al. (Zhu 1988) (72 contra 44.9% Conv., respectivamente). Por otro lado, el catalizador $Cu-Ni-Mg-Al-CO_3$ obtenido en nuestros laboratorios rindió 53 %Conv., mientras que el catalizador $Cu-Ni-Al-CO_3$ de Zhu et al. (Zhu 1988) mostró 47 %Conv. Ambos valores, en nuestro caso, son más altos que los que ellos encontraron en su investigación.

Kannan et al. (Kannan 2005) han explicado el aumento en actividad catalítica de sus catalizadores que contienen Cu/Mg al efecto de dilución de cobre por magnesio. Su catalizador con formulación $Cu-Mg-Al-CO_3$ evidenció una conversión de fenol de 24.7 %Conv. mientras que la del catalizador de Zhu et al. (Zhu 1988) fue del 40.8 %Conv. Nuestros catalizadores con Cu/Mg mostraron superior actividad cuando Co y/o Ni se incorporaron en la estructura.

Los catalizadores MALP1M01 y MALP1M04 por sí solos fueron inactivos en la oxidación de fenol en las condiciones de reacción establecidas. También, se realizó la reacción sin catalizador, es decir, con únicamente peróxido de hidrógeno a la relación molar establecida (H_2O_2 /fenol = 18 mmol) la cual es cercana a la relación estequiométrica para degradar al fenol (Wang 2009), obteniéndose una conversión del 12 % lo cual hace evidente la contribución del catalizador en la formación de radicales OH^{\bullet} y $^{\bullet}OOH$ de acuerdo al mecanismo propuesto por Fenton (Reacciones 1-5).



Hay ciertos intermediarios en la mineralización de fenol que se han identificado y reportado (normalmente catecol y *p*-hidroquinona) los cuales han sido incluso cuantificados (Zhu 1998; Kannan 2005; Zhang 2008; Wang 2009). De hecho, los autores proponen que dichas moléculas se descomponen posteriormente (por la acción de los agentes oxidantes del medio) a ácidos maleico, fórmico, y oxálico, y finalmente a agua y CO_2 (Esquema 2). En nuestro caso, dada la limitante de equipos, no fue posible identificar los intermediarios y se limitó el trabajo a seguir la degradación de fenol por UV, por lo que al momento no estamos posibilitados para proponer un mecanismo de reacción.



Esquema 2. Mineralización de fenol (tomada de Zhou 2011).

Conclusiones

Se sintetizó una serie de catalizadores de tipo hidrotalcita que contienen $\text{CuM}^{\text{II}}\text{MgAl}$ (con $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$ o Co) y se utilizaron como reactivo de tipo Fenton para la degradación de fenol en solución acuosa. De las condiciones de reacción optimizadas se encontró que los catalizadores que contenían Co en vez de Ni tuvieron mejor desempeño en la oxidación de fenol con ayuda de H_2O_2 , presumiblemente por la sinergia que hay entre los metales M^{II} constituyendo el catalizador (Cu , Co , Mg). Además, los hidróxidos metálicos de láminas dobles no promueven la reacción de degradación de fenol por sí solos, si no que actúan solamente en presencia de H_2O_2 . El uso de hidrotalcitas en los procesos avanzados de oxidación es una alternativa prometedora a los métodos existentes dado que las tecnologías actuales hacen uso de reactivos Fenton a base de hierro los cuales tienen que ser activados acidificando la solución acuosa lo cual no es de mucha conveniencia ni económica ni ambientalmente, aunado a la generación de lodos de hierro de difícil recuperación y reuso. Actualmente nos enfocamos en el estudio detallado de la estructura de nuestros materiales para discernir los criterios que debe de cumplir el catalizador óptimo en los procesos avanzados de oxidación. Trabajo futuro consiste en identificar los productos de reacción (i.e. por RMN) para proponer el mecanismo de reacción por el cual se lleva a cabo la degradación de fenol, así como el estudio del uso de hidrotalcitas para la degradación de otras moléculas recalcitrantes (i.e. colorantes).

Agradecimientos

Al Dr. José Luis Contreras Larios por permitirnos realizar algunos de los experimentos en sus laboratorios. Al Dr. Jorge Luis Flores Moreno por gestionar los experimentos de DRX. Al Ing. Fernando Almanza Hernández por realizar los estudios de análisis elemental y SEM. A la I.Q. Rubith Rubio Romero por llevar a cabo los experimentos de IR.

Referencias

- Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catal. Today* 11: 173-301.
- Dubey A., Rives V., Kannan S. (2002). Catalytic Hydroxylation of Phenol over Ternary Hydrotalcites Containing Cu, Ni and Al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 181: 151-160.
- Chaliha S., Bhattacharyya K.G. (2006). Catalytic Wet Oxidation of Phenol and Its Derivatives with Fe_2O_3 and MnO_2 . *Indian J. Chem. Techn.* 13: 499-504.
- Garrido-Ramírez E.G.; Theng B.K.G.; 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.
- Kannan S., Dubey A., Knozinger H. (2005). Synthesis and Characterization of CuMgAl Ternary Hydrotalcites as Catalysts for the Hydroxylation of Phenol. *J. Catal.* 231: 381-392.
- 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: 34
- López-Martínez, M.-A., Shannon I. (2012). Tartaric Acid Ni-Supported Catalysts Obtained from Hydrotalcite-Like Compounds: Effects of Catalyst Preparation Variables on enantioselectivity. *Appl. Catal. A: Gen.* 435-436: 123-130.
- Navalon S., Alvaro M., Garcia H. (2010). Heterogeneous Fenton Catalysts Based on Clays, Silicas and Zeolites. *Appl. Catal. B: Environ.* 99: 1-26.
- 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.
- Sels B., De Vos D.E., Jacobs P.A. (2001). Hydrotalcite-Like Anionic Clays in Catalytic Organic Reactions. *Catal. Rev.* 43(4): 443-488.
- Wang H., Xiang X., Li F., Evans D.G., Duan X. (2009). Investigation of the Structure and Surface Characteristics of Cu-Ni-M(III) Mixed Oxides ($\text{M} = \text{Al, Cr}$ and In) Prepared from Layered Double Hydroxide Precursors. *Appl. Surf. Sci.* 255: 6945-6952.
- Zhou S., Qian Z., Sun T., Xu J., Xia C. (2011). Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol over Cu-Ni-Al Hydrotalcite. *Appl. Clay Sci.* 53: 627-633.
- 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: 365-372.