

**EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS QUE AFECTAN LA DEGRADACIÓN
DE COMPUESTOS EMERGENTES EN REACCIONES TIPO FENTON**

**VALENTINA YOMAYUSA WILCHES
KAREN DANIELA CAÑÓN ROA**

**Proyecto integral de grado para obtener título de
INGENIERO QUÍMICO.**

ORIENTADOR

DIRECTOR: DR. CRISPÍN ALFONSO CELIS QUÍMICO, M. SC., PHD.

CODIRECTOR: DR. ALEJANDRO PÉREZ QUÍMICO, M. SC., PHD.

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA INGENIERIA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2021**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Crispín Alfonso Celis
Director

Firma del Presidente

Angie Ortega
Jurado

Oscar Libardo Lombana
Jurado

Bogotá D.C., _____ 2021

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA- PEÑA

Consejero Institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Investigación

Dra. MARÍA CLAUDIA APONTE GONZÁLEZ

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO

Secretaria General

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN

Decano Facultad de Ingeniería

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA

DEDICATORIA

Dedico desde el fondo de mi corazón a mi madre, quien estuvo a mi lado en todo el proceso apoyándome durante la carrera como en el desarrollo del trabajo. Su ejemplo como mujer, persona y sobre todo madre fue quien me inspiró a luchar por mis sueños y buscar mi felicidad.

Para mi familia y todas aquellas personas que fueron parte de mi crecimiento y desarrollo tanto personal como intelectual.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a Dios.

Agradezco a mi mamá por siempre haber estado a mi lado en todo mi proceso y siempre creer en mí.

Agradecimientos a nuestro director Dr. Crispín Alfonso Celis y a nuestro codirector Dr. Alejandro Pérez por sus sugerencias y correcciones durante la realización de este trabajo de grado. Gracias por el tiempo y las ideas que apoyaron el desarrollo de nuestra investigación.

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables de los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	14
INTRODUCCIÓN	15
OBJETIVOS	17
1. Marco teórico	18
1.1 Contaminación de agua	17
1.2 Contaminantes emergentes	19
1.2.1 Tratamientos para remoción de contaminantes emergentes	20
1.2.2 Efecto de los contaminantes emergentes	22
1.3 Antibióticos	25
1.3.1 Clasificación de los antibióticos	25
1.3.2 Amoxicilina	29
1.4 Tratamientos de oxidación avanzada (AOPs)	30
1.4.1 Fundamentos químicos de la reacción tipo fenton	31
1.4.2 Parámetros que influyen el proceso	34
1.4.3 Catalizadores para el proceso fenton	38
1.5 Arcillas	40
1.5.1 Modificación de arcillas	41
1.5.2 Métodos de modificación de estructura de las arcillas	41
1.5.3 Generalidades y propiedades	42
1.6 Síntesis de catalizador	48
1.6.1 Catalizadores de hierro	49
1.7 Seguimiento de la reacción	50
1.7.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	50
1.7.2 Difracción de rayos (DRX) 1.7.3 Sortometría	50
1.7.3 Sortometría	51
1.7.4 UV- VIS	51
1.7.5 HPLC	52
2. Metodología	53
2.1 Materiales arcillosos	59

2.2 Parámetros que influyen el proceso	62
2.3 Cinética de eliminación de amoxicilina	63
3. Estudios de materiales arcillosos utilizados como catalizadores para la remoción de antibióticos	64
4. Parámetros que afectan la remoción de antibióticos por medio de la reacción tipo fenton.	71
4.1 Parámetros que afectan la remoción	71
4.1.1 Concentración del agente oxidante y catalizador	71
4.1.2 Temperatura.	73
4.1.3 Efectos del pH.	74
4.1.4 Influencia del contaminante.	75
5. Procesos enfocados a la cinética de reacción de eliminación de amoxicilina	78
5.1 Cinética de la reacción	78
5.2 Pseudo orden	78
5.3 Procesos enfocados en la cinética de eliminación de antibioticos basados en la literatura.	78
5.3.1 Arcillas naturales y pilareadas con hierro como potenciales absorbentes de antibióticos.	78
5.3.2 Evaluación de la remoción de amoxicilina mediante el uso de bentonita modificada por la técnica de delaminación.	79
5.3.3 Redes neuronales artificiales, optimización y modelado cinético de degradación de la amoxicilina del proceso Photo-Fenton utilizando catalizador de ferrioxalato con soporte de montmorillonita con pilares de aluminio.	82
5.3.4 Nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni soportadas en arcilla utilizadas para la degradación de amoxicilina en medio acuoso.	85
CONCLUSIONES	87
BIBLIOGRAFÍA	90
ANEXOS	97

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Formula estructural de la Amoxicilina.	30
Figura 2. Reacciones involucradas en el proceso fenton.	32
Figura 3. Secuencia de reacciones	34
Figura 4. Proceso de intercalación-pilarización con polihidroxocaciones de aluminio (keggin) (A): (1) Intercalación mediante intercambio iónico con los iones keggin, (2) formación de pilares (nanopartículas de óxido de aluminio) mediante calcinación	41
Figura 5. Representacion deestructuras tetradricas y octaedricas de las arcillas	42
Figura 6. Representacion de estructura 1:1	43
Figura 7. Representación de estructura 2:1	44
Figura 8. Lado izquierdo la bentonita natural y derecha se encuentra la modificada	65

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Efecto sobre los seres vivos de los principales grupos de COEs.	24
Tabla 2. Principales clases de antibióticos.	27
Tabla 3. Aplicaciones de procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas en la industria petroquímica.	36
Tabla 4. Diferentes catalizadores y soportes utilizados para el proceso Fenton heterogéneo reportados en la literatura.	39
Tabla 5. Clasificación de las separaciones cromatografías.	45
Tabla 6. Esquema de clasificación de los minerales arcillosos según el comité de nomenclatura de las arcillas, AIPEA donde x es la carga por fórmula unidad.	52
Tabla 7. Elaboración propia de los resultados encontrados en Science direct por países.	58
Tabla 8. Resultados FRX de bentonita natural y pilarizada.	62
Tabla 9. Propiedades texturales para las Fe-PILC y la arcilla natural.	63
Tabla 10. Parámetros obtenidos para las cinéticas de adsorción de TC sobre Si-PILC y AN para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.	75

ABREVIATURAS

AMX: Amoxicilina.

LS-MS: Cromatografía de masas con espectro de masas.

SEM: Microscopía de Barrido Electrónico.

UV-VIS: Ultravioleta – Visible.

TRL: Tiempo de retención de lodos.

TRH: Tiempo de retención hidráulica.

HPLC La cromatografía líquida de alta eficacia o high performance liquid chromatography.

PILC Arcillas Pilarizadas.

FITR Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier.

DRX Difracción de rayos X.

RESUMEN

La contaminación química de las aguas residuales representa una amenaza para el medio acuático, trayendo consecuencias en la biodiversidad de los ecosistemas, pérdida de hábitats naturales y alteración de salud pública. Dentro de los diferentes contaminantes están los que se conocen como contaminantes emergentes, que son compuestos de naturaleza química de uso y consumo continuo, son los que causan alteraciones o enfermedades crónicas en cualquier tipo de organismo vivo. Este trabajo de grado tiene como objetivo principal el identificar los diferentes parámetros que afectan la remoción de contaminantes emergentes tipo antibióticos que se presentan en aguas residuales por medio de la reacción tipo fenton, para esto se realizó una revisión y se verificaron los distintos parámetros que influyen en las técnicas de remoción avanzada, determinando así que la concentración del contaminante, pH y carga de fase activa son las principales variables de estudio y que afectan la degradación de estos contaminantes.

Por otro lado, se determinó también qué aspectos se deben tener en cuenta para la modificación de arcillas para ser utilizados como soportes catalíticos en la reacción fenton. Condiciones como cantidad de arcilla, tipo y tiempo de modificación, temperaturas, pH y reactivos, necesarias para optimizar en las diferentes modificaciones para que estos sólidos laminares sean efectivos en la remoción de amoxicilina evaluando la viabilidad del sistema utilizando resultados obtenidos en la literatura.

Palabras clave: Amoxicilina, Antibióticos, Arcilla, Catalizador, Emergentes, Reacción Fenton.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el uso indiferente de antibióticos en el mundo abarca una cifra estimada entre 100.000 y 200.000 toneladas por año, los cuales en alguna proporción son vertidos en aguas sin tener un debido tratamiento [1]. Recientemente, se conoce por la comunidad científica el daño a largo plazo que puede causar la exposición continua a bajas dosis, los cuales tienen un efecto irreparable en la salud humana y animal ya que entran de manera continua en los ecosistemas.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales se limitan a remover compuestos orgánicos que están especificados en las leyes o normas oficiales, pero, las nuevas apariciones de compuestos que contienen gran variedad de propiedades químicas requieren otro tipo de tratamientos avanzados para asegurar la correcta remoción de estos contaminantes.

Los contaminantes emergentes son compuestos químicos producto de actividades humanas, se consideran perjudiciales si no se tiene un adecuado vertimiento o tratamiento de los mismos. Recientemente se ha evidenciado que este tipo de compuestos no son degradados completamente por las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), por lo cual se deben implementar sistemas de degradación diferentes a los procesos biológicos convencionales. Estos contaminantes emergentes comprenden los productos del cuidado personal, aditivos industriales, surfactantes, plastificantes, plaguicidas y productos farmacéuticos, además, de una gran variedad de compuestos químicos que aunque se encuentren en bajas concentraciones son capaces de alterar las funciones endocrinas lo cual termina siendo un problema serio [5]. Para antibióticos, existen numerosos trabajos que han estudiado su efecto en el ambiente y en la aparición de cepas de bacterias más resistentes a los tratamientos médicos, lo que convierte la contaminación de aguas residuales por este tipo de fármacos en un asunto de salud pública [2].

Entre los antibióticos, se encuentra la amoxicilina, que es un derivado de la penicilina, el cual es usado actualmente como antibiótico de gran espectro y es recomendado en primera línea en el tratamiento de infecciones más comunes. Entre estas se encuentran las infecciones respiratorias agudas, otitis media aguda, faringitis aguda, amigdalitis aguda, bronquitis aguda y síndrome de gripa en adultos y niños,

enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) e infecciones urinarias, entre muchas más [3]. Posee una composición química y una toxicidad ambiental que la convierte en uno de los principales contaminantes emergentes en comparación con otros productos farmacéuticos. Este también posee una baja tasa metabólica en los seres humanos, ya que el 80-90% de la Amoxicilina se libera en el medio ambiente sin cambios estructurales [4].

Esta problemática ha desencadenado un desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de este tipo de efluentes que sean más económicas y efectivas en términos de disminución de contaminantes orgánicos, entre ellas se encuentra la técnica tipo fenton que implementa el uso de soportes catalíticos y oxidantes para la remoción del contaminante.

Debido a toda esta problemática, este trabajo de grado que está inscrito en la línea de Investigación en Tecnología Ambiental y de Materiales (ITAM) de la Pontificia Universidad Javeriana, busca complementar un estudio previo ya culminado “Evaluación de los procesos de remoción de Amoxicilina por medio de Bentonita modificada por la técnica de delaminación”, determinando los parámetros que afectan la degradación de antibióticos utilizando materiales laminares tipo arcilla, para que de esta manera se obtenga un mayor y amplio conocimiento en cuanto a los factores que afectan la reacción de tipo Fenton.

OBJETIVOS

Objetivo general

Identificar los diferentes parámetros que afectan la remoción de emergentes tipo antibióticos por medio de la reacción tipo Fenton.

Objetivos específicos

- Identificar estudios de materiales arcillosos utilizados como catalizadores para la remoción de antibióticos.
- Evaluar los diferentes parámetros que afectan la remoción de antibióticos por medio de la reacción tipo fenton.
- Determinar los principales procesos enfocados a la cinética de eliminación de amoxicilina basados en la literatura.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Contaminación de agua

La contaminación de agua se denomina cualquier alteración física, química o biológica como resultado de la actividad humana o procedente de procesos naturales que a su vez causan enfermedades e incluso muerte al ser humano. La contaminación hídrica se lleva a cabo por vertidos, derrames, desechos y depósitos directos o indirectos de toda clase de materiales alterando a su vez la calidad del agua. La contaminación microbiana se presenta cuando bacterias, virus, protozoos y gusanos parásitos se incorporan en los sistemas de aguas residuales haciendo más difícil el posterior tratamiento de las mismas [7]. Las fuentes de contaminación se clasifican en general en fuentes puntuales y fuentes no puntuales. Las fuentes puntuales son aquellas donde se descargan contaminantes en localizaciones específicas a través de tuberías y alcantarillas (Fábricas, plantas de tratamiento de aguas servidas, minas, pozos petroleros etc.) y las fuentes no puntuales son aquellas donde no se puede determinar el origen de descargue como lo son los vertimientos provenientes de escorrentías, aplicación de agroquímicos etc.

Las cuencas hídricas en Colombia se ven afectadas por varias fuentes de contaminación entre las que se encuentran: materia orgánica, plaguicidas y fertilizantes, hidrocarburos y sustancias químicas [7].

En el ciclo del agua se evidencian los elementos tóxicos o no, ya que son responsables a los comportamientos ambientales y a la actividad humana generando la contaminación del agua.

Los contaminantes presentes en el agua pueden ser químicos, físicos o biológicos.

1.2 Contaminantes emergentes

El termino de contaminantes emergentes hace referencia a los compuestos de diferente procedencia y naturaleza quimica que se encuentran en los cuerpos acuaticos, debido a que estos se encuentran en bajas concentraciones (ng/L a µg/L) no se consideran significativos debido a que las PTAR no los detectan; Estos contaminantes son potencialmente nocivos, generando un gran impacto ambiental asi como a su vez afectan la salud. Estos compuestos se caracterizan por tener una via al medio por diversas fuentes tales como aguas residuales domesticas e industriales, residuos de plantas de tratamiento, efluentes hospitalarios, de las actividades agricolas y ganaderas como tambien de los tanques septicos [8].

Los contaminantes emergentes abarcan gran parte de compuestos quimicos, productos farmaceuticos, de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales los cuales como anteriormente mencionado, no son detectados. Estos se pueden clasificar en:

1. Pesticidad o plaguicidas: Son productos quimicos actualmente usados para combatir plagas, por su accion en las cosechas o como vectores de enfermedades transmisibles y estos a su vez se clasifican en insecticidas, fungicidas, herbicidas, raticidas etc [9].
2. Productos Farmaceuticos: Estos productos generan gran impacto en la contaminacion, las principales vias en el medio ambiente se da por la excrecion humana, la eliminaci3n de productos no usados y por el uso agricola. A escala mundial los farmacos mayormente usados son los analgesicos, los antihipertensivos y los antibioticos [8].
3. Hormonas esteroides:Estas se encuentran en las aguas ya que estas lo contiene naturalmente el ser humano, en los testiculos, ovarios, corteza adrenal.
4. Compuestos de estilo de vida: Son los productos que se usan para el uso directo sobre el cuerpo humano.
5. Surfactantes: Son los residuos de compuestos tensoactivos los cuales se clasifican en dos grupos, el primero son los tensoactivos anionicos de tipo sulfonato alquilbenceno lineal (LAS) y los no anionicos tipo alquilfenolpolietoxilado(APEO).

6. Compuestos de tratamientos de aguas: Los procesos quimicos de desinfeccion en el tratamiento para agua potable nos da como resultado subproductos indeseables y toxicos.
7. Aditivos insdustriales: Productos usados como disolventes clorados, hidrocarburos de petroleo, incluidos los hidrocarburos poliaromaticos y el combustible oxigenado de eter de metilobutilo terciario.

1.2.1 Tratamientos para remocion de contaminantes emergentes

Como se sabe, los contaminantes presentan diferentes características en las propiedades químicas por lo cual esta requiere de tratamientos específicos.

1.2.1.a Tratamientos fisicoquimicos. Para la eliminación de compuestos la coagulación, flotación, y cloración son los indicados. En un estudio realizado para el análisis de la eliminación de 30 compuestos farmacéuticos se obtuvo que la técnica coagulación/flotación y suavización con cal no fue tan eficiente presentando menos de un 20% de remoción, en cambio, por las técnicas oxidación por ozono, carbono activado granular y cloración se obtuvo más de un 90% de remoción [7].

Los procesos de adsorción por carbono activado y tratamientos de oxidación resultan ser más efectivos especialmente para aguas que contienen una carga alta de compuestos orgánicos y compuestos no biodegradables, esto se debe a las interacciones hidrofóbicas con los compuestos orgánicos polares.

Al Chófer, LD Nghiem y TD Waite utilizaron adsorción con carbón activado granular y se obtuvo más de un 90% de remoción de varios compuestos emergentes [51].

1.2.1.b Tratamientos Biologicos. Los tratamientos convencionales convierten los compuestos orgánicos en biosama utilizando una serie de clarificadores y separadores. Los tratamientos biológicos degradan los compuestos empleando bacterias, hongos, protozoos y algas para eliminar aquellos componentes que afectan la pureza del agua, este tipo de procesos se llevan a cabo en reactores biológicos y dependiendo las características del agua a tratar se determinan parámetros de pH, carga orgánica y temperatura además también se determina si el sistema será de carácter aerobio o anaerobio según Prato, D. (2007) esta técnica no

puede ser utilizada en el tratamiento de efluentes con alta concentración de contaminante ya que la toxicidad de estos arruinan la composición de los microorganismos [52].

Actualmente los estudios demuestran que este tipo de tratamientos realizan una eliminación parcial de los emergentes a pesar de que convierten la materia orgánica rápidamente en biomasa utilizando filtros y precoladores, esto se demuestra en la publicación Johnson, A. C.; Sumpter, J. P. "Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. Environmental Science & Technology" [8].

Los tratamientos biológicos convencionales no son capaces de remover completamente los emergentes debido a los bajos tiempos de retención de lodos (TRL) y de tiempos de retención hidráulica (TRH), a escala industrial se debe revisar los tiempos de retención ya que en un mayor tiempo más efectiva será la remoción, se pueden conseguir efluentes con menor concentración de contaminantes con TRL Y TRH mayores a 35 y 37 días respectivamente [9].

1.2.1.c Tratamientos avanzados. Estos tratamientos están enfocados en complementar los procesos biológicos, debido a que solo remueven parcialmente los contaminantes, por esta razón los tratamientos avanzados buscan una mayor remoción en las aguas residuales y también para el agua de consumo.

Los tratamientos más usados son los oxidativos, en donde por ejemplo el ozono con peróxido de hidrógeno al tratar diclofenaco e ibuprofeno tiene una remoción del 90%. Otros procesos usados son la fotocatalisis [10].

Los procesos de oxidación por ozono se caracterizan por el efecto directo de ozono sobre los compuestos asegurando una gran capacidad de oxidación, por lo cual, se recomienda que esta técnica sea utilizada en procesos con una baja carga de carbono orgánico disuelto ya que se pueden generar subproductos desconocidos que pueden afectar el tratamiento.

Esta técnica representa una buena alternativa para la eliminación de contaminantes sin importar que la cantidad de sólidos suspendidos aumente la demanda de ozono

ya que una pequeña cantidad de este alcanza para grandes concentraciones de sólidos suspendidos [5].

1.2.1.d Tratamientos combinados. Estos hacen referencia a la combinación de procesos de oxidación junto con los procesos biológicos los cuales proporcionan una mayor eficiencia y una mayor remoción de contaminante cumpliendo el objetivo de reutilización de aguas tratadas y de consumo humano, estos tratamientos presentan una desventaja debido a sus altos costos, pero su efectividad aumenta cuando se utilizan como pre-tratamiento o pos-tratamiento.

Estudios realizados para la eliminación de penicilina implementando técnicas de ozonación y perozonación como pre-tratamiento de la técnica de lodos activados demuestran que la demanda química de oxígeno presenta una remoción del 83% [11]. Otro ejemplo de tratamientos combinados se presenta en la eliminación de α -metilfenilglicina donde se utilizó un sistema de reactor de biomasa inmovilizada con un pre-tratamiento de foto-fenton adicionado con H_2O_2 los resultados fueron prometedores al obtener un 95% de remoción del cual el 33% corresponde al tratamiento foto-fenton de oxidación avanzada, este sistema también se implementó en la eliminación de ácido nalidíxico logrando la eliminación del 100% en 190 minutos [12].

1.2.2.e Efecto de los contaminantes emergentes. Los contaminantes emergentes al ser mezclados con otro tipo de sustancias involucradas en los ecosistemas o en el ambiente pueden tener un efecto muy diverso para los humanos y animales, este tipo de contaminantes así se presenten en bajas concentraciones pueden alterar las funciones del sistema endocrino bloqueándolo o alternando las funciones hormonales, estos contaminantes son conocidos como perturbadores endocrinos (PE).

El impacto de los contaminantes emergentes ya se ha comenzado a evidenciar en los animales, pues, las píldoras anticonceptivas que contienen estrógenos provocan la feminización de los machos de ciertas especies de anfibios y peces, algunos antiinflamatorios provocan lesiones en la estructura ósea de las aves y los antidepresivos provocan una disminución en la supervivencia de las aves en época de invierno [6]. Por otro lado, en los humanos un compuesto llamado bisfenol A que

es utilizado para la fabricación de resinas epóxicas y plásticos policarbonatos actúa como un antiandrógeno provocando la feminización en los hombres y riesgo de cáncer de mama en las mujeres.

Varios compuestos como esteres de ftalato, diclofenalco, DDT y penconazol, causan efectos secundarios como cambios de comportamiento en los humanos, afectación de la tiroides, próstata y tamaño de los testículos. En los animales afectan los tejidos de las branquias y riñones de los peces, el ablandamiento de las cascaras de los huevos y un impacto en la reproducción y en la función inmune de las focas causando una disminución de la especie [5].

Por estas razones, aunque los perturbadores endocrinos se presenten en bajas concentraciones en las fuentes hídricas tienen un efecto significativo a largo plazo, así que es necesario implementar un sistema para la eficiente eliminación de estos compuestos ya que estas demuestran los efectos en la salud.

Tabla 1.*Efecto sobre los seres vivos de los principales grupos de PE.*

PE	Aplicaciones	Efectos sobre la salud
Fármacos y drogas de abuso	Esteroides y anticonceptivos Antibióticos (sulfonamidas, penicilina, tetraciclinas, etc.)	Feminización en machos. Resistencia microbiana. Alteración de la cadena trófica.
Aditivos industriales	Bisfenol-A (fabricación de plásticos)	Actividad estrogénica en ratas y hormonal en seres humanos. Aumento del riesgo de cáncer de mama. Agente anti-andrógeno. Provoca feminización en machos.
Aditivos industriales	Ftalatos (fabricación de plásticos, juguetes para bebés y suelos) Alquilfenoles (fabricación de detergentes)	Alteraciones en el embarazo y abortos involuntarios. Alteraciones en el desarrollo del proceso reproductivo.
Productos de higiene y cuidado personal	Fragancias con almizcle Parabenos (agentes bactericidas y antifúngicos en comidas y cosméticos) Desinfectantes y antisépticos (fabricación de pastas de dientes, jabón de manos y cremas para el acné)	Poder cancerígeno en roedores. Actividad estrogénica. Resistencia microbiana y biocida.
Surfactantes	Compuestos perfluorados (ej. ácido perfluorooctanoico)	Cancerígeno.

Nota. Esta tabla demuestra los efectos en la salud y las principales aplicaciones de diferentes contaminantes emergentes tomado de: Bolong et al, 2009.

1.3 ANTIBIÓTICOS

1.3.1 Clasificación de los antibióticos

El término de antibiótico se designa a un amplio rango de compuestos naturales o semisintéticos, que matan o impiden el crecimiento de ciertas clases de microorganismos las cuales solo afectan a las bacterias. Este término se deriva en antibacterianos, virales, antifúngicos y antimorales [20].

Desde el descubrimiento de la penicilina en 1928, cientos de antibióticos están disponibles para su utilización en el tratamiento de enfermedades en humanos y animales, como promotores de crecimiento y para mejorar la eficiencia de la alimentación [21].

Los antibióticos se pueden clasificar según su origen, según su microorganismo, espectro de acción, mecanismo de acción y estructura química. Esta clasificación se usará a comparativa en cuanto a la eficiencia de los métodos de eliminación y/o degradación.

La estructura química es la propiedad que diferencia un antibiótico de otro. Esta propiedad nos ayuda a determinar todas sus propiedades físicas, químicas, microbiológicas, farmacológicas y también clínicas. Hay muchos antibióticos que su estructura aún se desconoce por completo, no similar a ninguno de los antibióticos conocidos, que pueden pertenecer a algunos tipos nuevos de sustancias [23].

Existe una clasificación de antibióticos dependiendo los siguientes criterios:

- **Clasificación primaria**

Entre los constituyentes básicos en la construcción de los antibióticos, se define que son aquellos carbohidratos que se producen con frecuencia y a su vez están al mismo tiempo relacionados con la mayor variedad de otros. La mayoría de familias de antibióticos tienen miembros los cuales contienen azúcares [23].

Los antibióticos que contienen azúcar en los que el resto de carbohidratos no son una parte predominante de la molécula, aunque son importantes con respecto a la

actividad antimicrobiana, no pueden colocarse, según las reglas de clasificación primaria, en la familia de los antibióticos de carbohidratos [23].

Por ende, en diferentes macrólidos que contienen azúcar, antraciclinas, glucósidos de purina-pirimidina, glucósidos aromáticos, el residuo de azúcar no puede constituir la base de la sistematización; dichos antibióticos deben clasificarse según sus agliconas. El establecimiento de una "familia de antibióticos glicosídicos" separada, solo alteraría la unidad del sistema. La familia de los "antibióticos de carbohidratos" está formada por agentes antimicrobianos que contienen azúcar como único componente básico, así como aquellos en los que el resto de azúcar constituye el esqueleto principal de la molécula [23].

- **Clasificación secundaria**

Dentro de las familias anteriormente mencionadas, los antibióticos se posiciona en subgrupos según las características de los antibióticos individuales. Las reglas principales son:

1. Los denominados "antibióticos puros", que constan de un solo constituyente, formando un subgrupo que se encuentra separado [23].
2. Los antibióticos que poseen varios componentes característicos se subdividen de acuerdo con la calidad de los denominados "componentes secundarios" [23].
3. Una base adicional para la clasificación es el tamaño de la molécula (es decir, oligopéptidos, polipéptidos) [23].
4. Las variantes de esqueletos estructurales similares o iguales representan una característica primordial de clasificación [23].
5. Tipos de antibióticos de importancia práctica que se presentan con frecuencia. Las características estructurales deben tenerse en cuenta como tipos separados, si es posible, incluso si las características estructurales respectivas justificarían una agrupación diferente (antibióticos glutarimida) [23].

6. En ciertos casos, el tipo específico del enlace, es decir, en los antibióticos poliénicos, puede ser la base de una sistematización más fina [23].

7. Antibióticos similares que se originan a partir de diversos microorganismos a menudo forman un subgrupo individual (diferenciación según el origen del tipo resistomicina-herqueiquinona; agentes del tipo nidulina y depsidonas procedentes de líquenes; alcaloides) [23].

8. La clasificación secundaria puede realizarse según la actividad biológica común, como, por ejemplo, en el caso de las proteínas anticancerígenas. Su subdivisión adicional basada en propiedades fisicoquímicas pareció ser muy ventajosa [23].

La estructura química es la propiedad que diferencia un antibiótico de otro. Esta propiedad nos ayuda a determinar todas sus propiedades físicas, químicas, microbiológicas, farmacológicas y también clínicas. Hay muchos antibióticos que su estructura aún se desconoce por completo, no similar a ninguno de los antibióticos conocidos, que pueden pertenecer a algunos tipos nuevos de sustancias [23].

Tabla 2.

Principales clases de antibióticos.

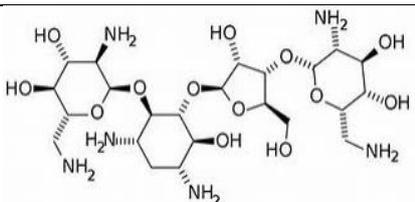
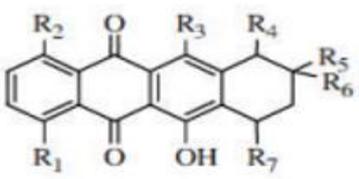
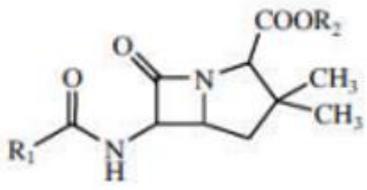
CLASE	ESTRUCTURA DEL NÚCLEO	FIGURA
Aminoglicósidos	Consta de dos a más azúcares amino unidos por un enlace glicosídico a un núcleo hexosa de la droga. La estructura de estos antibióticos se deriva de las moléculas de estos dos.	
Anthracyclinas β-Lactámicos	Ellos están estructuralmente glicosilada a tetraciclinas.	
Carbapenems	Ellos son estructuralmente muy similares a las penicilinas, pero el átomo de azufre de la estructura ha sido sustituido por un átomo de carbono.	

Tabla 2. Continuacion.

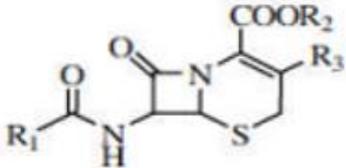
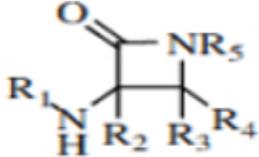
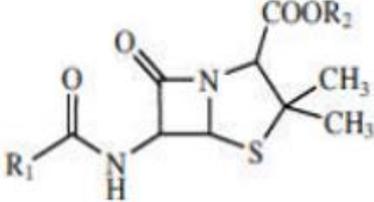
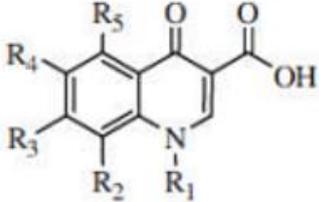
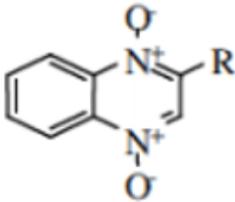
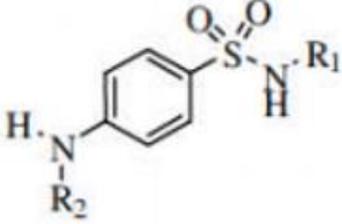
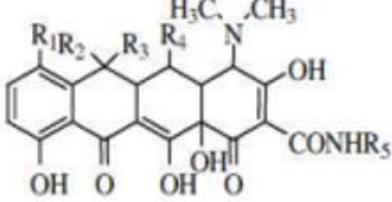
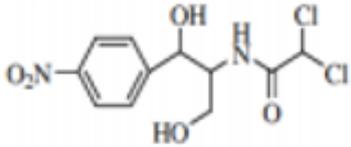
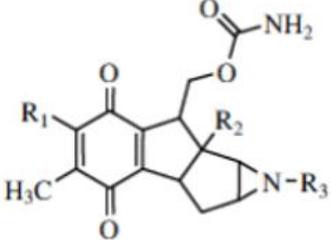
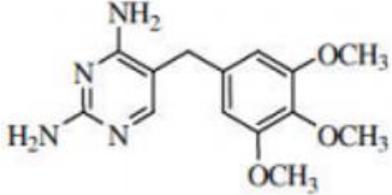
Cefalosporinas	Poseen un núcleo cefalina a los cuales 2 cadenas laterales están unidos: un esterifica el grupo carbamato (R1) y el otro está relacionado con el núcleo (R3).	
Monobactamicos	En estos compuestos, el anillo B-lactama está solo y no fusionado a otro anillo.	
Penicilinas	Consta de un anillo de tiazolidina conectado a un anillo B-lactano, a la que está unida una cadena lateral.	
Quinolonas	Su estructura contiene 2 anillos fusionados con un ácido carboxílico y un grupo cetona. Si R4=F, entonces es un compuesto fluoroquinolona.	
Derivado de quinoxalina	Su estructura contiene un anillo de benceno y un anillo derivado de pirazina	
Sulfonamidas	Se caracterizan por un grupo conectado a un grupo amina	

Tabla 2. Continuacion.

Tetraciclinas	Estos antibióticos contienen un esqueleto de anillo de actrahidronaftacene, que consta de 4 anillos fusionados	
Cloranfenicol	Contiene un resto de nitrobenzenceno conectado a un grupo propanol, así como un grupo amino derivado de ácido dicloroacético	
Mitomicinas	Tienen una estructura química única, en el que 3 grupos funcionales diferentes e aziridina, carbamato y quinona están dispuestas alrededor de un pyrro [1,2-a] índole núcleo	
Trimetoprima	Es un diaminopirimidina, un análogo estructural d la fracción de pteridina de ácido fólico	

Nota. Esta tabla explica las principales clases de antibióticos. Tomado de: Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in wáter.

La tabla anterior explica la estructura del nucleo de la clase de antibiotico ademas muestra las diferentes estructuras laminares. La amoxicilina es un antibiótico semisintético derivado de la penicilina las cuales constan de un anillo de tiazolidina conectado a un anillo B-lactáno, a la que está unida una cadena lateral. La amoxicilina es nombrada como amino penicilina y actua como amplio espectro de bacterias.

1.3.2 Antibióticos: Amoxicilina

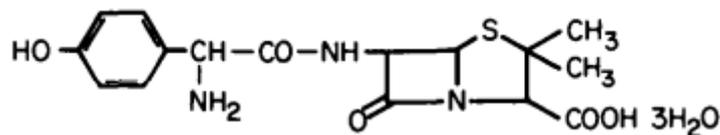
Los antibióticos son compuestos naturales, sintéticos y semisintéticos que muestra actividad microbiana, estos y sus metabolitos se descargan continuamente en el medio ambiente natural como desechos hospitalarios, veterinarios, industrias farmaceuticas etc. La aplicación de antibióticos en la agricultura mejora el crecimiento

del ganado, la apicultura y la piscicultura, pero también contamina el medio ambiente a través de la excreción de antibióticos y metabolitos no utilizados de los animales.

Los antibióticos betalactámicos, como la amoxicilina, matan las bacterias al inhibir la reticulación de la pared celular bacteriana. Las bacterias son capaces de desarrollar resistencia a la acción asesina de los antibióticos mediante una variedad de métodos, que incluyen barreras de permeabilidad, alteración de los objetivos intracelulares del antibiótico y producción de enzimas que degradan estos mismos [12].

Figura 1.

Formula estructural de la Amoxicilina.



Nota. La figura representa la estructura de la amoxicilina.

1.4 Tratamientos de oxidación avanzada (AOPs)

Son aplicados generalmente en pequeña y mediana escala, especialmente donde los métodos convencionales pierden eficiencia, como la concentración de contaminantes tóxicos no biodegradables. Las AOP se basan en procesos fisicoquímicos los cuales son competentes al producir cambios en la estructura química de los contaminantes debido a que incluyen la generación y uso de especies transitorias con un gran poder oxidante.

El fundamento de este proceso es la generación de radicales libres generalmente del grupo hidroxilo, donde las principales características son su poder oxidante y su poca selectividad. Los radicales son los encargados de oxidar las moléculas orgánicas que a su vez son relacionadas con moléculas de oxígeno para formar un peroxiradical, finalmente los compuestos tóxicos son eliminados por reacciones de degradación oxidativa [22].

Sus principales ventajas contemplan el transformar y destruir químicamente el contaminante hasta llegar a la mineralización, no generan subproductos que requieran posterior procesamiento, son útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento principalmente el biológico, operan rangos operacionales donde los tratamientos convencionales no son óptimos y son ideales para los tratamientos convencionales ya que los complementan y aumentan la biodegradabilidad.

Los AOP no sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente y eliminan efectos sobre la salud que provocan los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro [23].

Las desventajas de este tipo de tratamiento se representan en los elevados costos de los reactivos utilizados en el proceso (peróxido de hidrógeno y ozono). Este método puede usar catalizadores, luz, ultrasonido o microondas lo cual aumenta el costo energético al momento de aumentar la tasa de oxidación [24].

Dentro de todos los procesos avanzados de oxidación se caracteriza el tipo fenton como una técnica eficaz económica y que ha representado buenos resultados en la degradación de contaminantes tipo antibióticos.

1.4.1 Proceso tipo fenton

La reacción fenton consiste en una serie de siete reacciones que no implican altas temperaturas (fenton térmico).

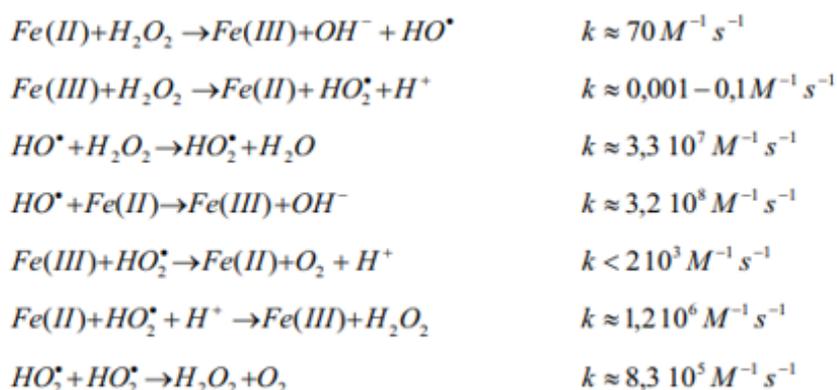
Consiste en la adición de sales de hierro en presencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en medio ácido, para la formación de radicales hidroxilo. Además de formarse radicales hidroxilo, se generan radicales perhidroxilo (HO_2), los cuales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable. Sin embargo, los radicales HO_2 ° presentan menor poder de oxidación que los °OH. El hierro puede ser añadido en su forma ferrosa (Fe^{2+}) o férrica (Fe^{3+}), siendo ésta última conocida como proceso tipo Fenton.

El proceso fenton representa uno de los metodos mas prometedores debido a sus altos rendimientos de mineralizacion a bajos costos.

La oxidación de ácidos orgánicos como el tartárico o el málico por adición simultanea de un catalizador de hierro junto con peróxido de hidrogeno es comprobada en rangos de pH acido considerando un rango optimo entre 2,8 y 3,0 sin hacer uso de altas presiones y temperaturas [25]. El proceso Fenton resulta ser efectivo en la degradación de compuestos de tipo alifático, aromáticos clorados, bifenilos policlorados, nitritos aromáticos, clorobenceno, colorantes azo, fenoles, entre otros.

Figura 2.

Reacciones involucradas en el proceso fenton.



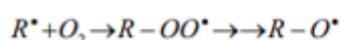
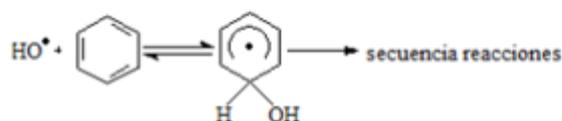
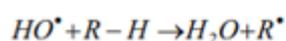
Nota. Esta figura representa el mecanismo de reacción y las reacciones involucradas en el proceso fenton. Tomado de: trabajo de grado “Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en agua mediante procesos de oxidación avanzados”.

En la figura 2 Fe (II) y Fe (III) representan todas las especies de disolución con esos estados de oxidación y estas se mantienen en un ciclo constante. El radical hidroxilo se forma en la primera ecuación junto con una cantidad estequiometria de Fe (III) luego esto se precipitará en forma de oxihidroxidos cuando el pH aumenta de un estado acido a neutro. Los lodos no deseados industrialmente se forman en esta etapa. El paso limitante del mecanismo se presenta en la segunda ecuación ya que la velocidad de reacción en la que Fe (III) vuelve a su estado de oxidación inicial. Es

importante definir correctamente la concentración del H₂O₂ debido a que este actúa como precursor del mecanismo y secuestrante del radical hidroxilo en la tercera ecuación.

Este mismo mecanismo funciona para reacciones de para Cu (II) / Cu (I) ya que ambas especies pueden llegar a interactuar en la cadena de reacciones como lo hace el hierro de la primera a la séptima ecuación.

El radical hidroxilo reacciona con los compuestos orgánicos que están presentes por la abstracción del hidrogeno de enlaces C-H, C-N o O-H o simplemente se añaden a anillos aromáticos o enlaces dobles carbono-carbono.

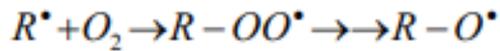
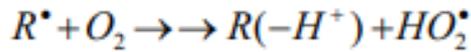


Para eliminar la materia oxidante se generan los radicales de hidroxilo al comenzar la oxidación, pero los radicales HO₂ ° presentan menor poder de oxidación que los °OH [26]. La absorción del hidrogeno, la adición a la estructura del contaminante y la transferencia de carga son los principales mecanismos de reacción.

Cuando en un medio acuoso se da presencia de moléculas de oxígeno, estos pueden reaccionar con los radicales de la octava a la décima ecuaciones con lo cual se obtiene HO₂ (O₂⁻), radicales peróxidos o alcoxilo, las cuales se visualiza en las siguientes ecuaciones.

Figura 3.

Secuencia de reacciones.



Nota. La figura representa la secuencia de reacciones para la obtención de peróxido de hidrogeno y oxígeno.

Los intermedios de la primera fase de reacción pueden llegar a reaccionar con el radical hidroxilo y el oxígeno obteniendo una cadena mineralizada obteniendo CO₂ y H₂O, como también ácidos orgánicos.

De esta manera se observa cómo la degradación de compuestos orgánicos por medio Fenton, nos arroja resultados óptimos de pH por debajo de 3; principalmente por la química del hierro (II) y las moléculas solubles.

Este proceso normalmente involucra catalizadores solidos a la hora de hacer síntesis orgánicas. Usualmente se utilizan los catalizadores “tipo arcilla” los cuales cumplen con la función de proporcionar la cantidad necesaria de sitios activos o puestos vacantes para que las pequeñas moléculas emergentes puedan ser adsorbidas en el área superficial de la arcilla, el intercambio iónico que las arcillas brindan hacen que sea una buena opción como soporte catalítico.

1.4.2 Parámetros que influyen en el proceso

La eficiencia de este proceso se relaciona con la naturaleza del contaminante que se va a degradar estando presente en medios de contaminantes orgánicos e inorgánicos, el rendimiento depende de factores como temperatura, pH, tiempo de reacción y concentración del agente oxidante y catalítico, naturaleza del contaminante y presencia de aniones [28].

1.4.2.a Concentración del agente oxidante y catalizador. La relación entre Fe^{2+} / H_2O_2 depende del tipo de emergente a remover. El peróxido de hidrogeno requiere altas cantidades de hierro para realizar su descomposición de radicales. El peróxido de hidrogeno afecta la eficacia del proceso mientras que el hierro intervine en la cinética, si se presenta una alta concentración de hierro se pueden formar reacciones alternas indeseables (precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$) [32].

Para conocer los rangos de concentración del agente oxidante y del catalizador que permitan una degradación más eficiente se necesita saber la naturaleza del contaminante presente en el agua por lo cual se debe hacer una caracterización previa de la muestra a tratar.

El peróxido de hidrogeno necesita gran cantidad de catalizador Fe^{2+} para la obtención de radicales $^{\circ}\text{OH}$, a medida que aumenta la concentración del agente oxidante y del catalizador es de esperar que la velocidad de degradación de los emergentes aumente, pero el proceso un aumento indebido de la carga del peróxido de hidrogeno y del catalizador puede favorecer reacciones secundarias y puede disminuir el porcentaje de remoción del contaminante en estudio.

1.4.2.b Temperatura. Las reacciones tipo fenton pueden ocurrir a temperatura ambiente, la mayoría de procesos buscan el aumento de temperatura para que esta ocurra endotérmicamente y así poder favorecer la cinética de las reacciones de oxidación, el incremento de la temperatura por encima de los $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ puede afectar la estabilidad del H_2O_2 ya que se aumenta la velocidad de degradación convirtiéndolo en moléculas separadas de oxígeno y agua. Los rangos de temperatura más eficientes a una presión atmosférica estándar están entre 20 a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ [31].

1.4.2.c Efectos del pH. El pH en una reacción Fenton es fundamental para la identificación de la velocidad de degradación y la efectividad del proceso, al aumentar el pH se produce la precipitación del hierro como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y la regeneración de Fe^{2+} . Por otro lado, si se presenta un pH ácido se obtiene la reducción en la generación de radicales $^{\circ}\text{OH}$ gracias a la reacción lenta del peróxido de hidrogeno y el $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en formación. Bajo condiciones de pH ácido el peróxido de hidrogeno

se estabiliza en forma de iones de oxonio y la regeneración del catalizador se ve inhibida.

Autores sugieren que valores de pH por encima de 4 precipitan oxihidroxidos que inhiben la regeneración de especies Fe^{2+} y la formación de radicales hidroxilos, valores de pH bajos disminuyen la cantidad de hierro soluble en Fe^{3+} y el incremento excesivo de los niveles de pH contribuye la formación de iones HO^{2-} y la conformación de radicales OH creando la necesidad de recuperar el catalizador disuelto.

1.4.2.d Tiempo de reacción. Industrialmente se ha evidenciado que no es viable operar con altos tiempos de retención, se pueden obtener niveles de degradación de emergentes óptimos con bajos periodos de reacción. Estudios revelan la evaluación de distintos procesos de oxidación avanzada para degradar fenol en donde la técnica tipo Fenton consigue la mejor eliminación del componente después de 9 min de tratamiento. [34]

Tabla 3.

Aplicaciones de procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas en la industria petroquímica.

PAO	Contaminante y efluente	Carga Inicial	Condiciones de reacción	Degradación(%)	Referencia
O ₂ /H ₂ O ₂	Fenol (sintético)	0,99-1,11mM	[H ₂ O ₂]=6,2mM, O ₂ =0,2-0,3g/h, Flujo O ₂ =100 L/h pH= 6,8, T=16-20°C, tiempo=80 min Lampara UV(254nm, 23,7 μEinstein/s), O ₂ =0,2-0,3 g/h, Flujo	93,4 93,6	(Esplugas et Al.,(2002)
	Terbutanol (sintético)	83,206 μg/L	Lampara UV(254nm, 30W), [O ₂]=5,8mg/L, pH=7,8-8, 2 h	71	(Patterson et.al(.,2013))
UV/O ₂	Fenol (sintético)	0,98-1,21mM	[H ₂ O ₂]=7,41mM, pH=3,2, T=25°C, 30 min	90,6	(Esplugas et Al.,(2002)
	Fenol, Tolueno, Xileno, etilbenceno,(real)	8,50-1,020mg/L (DQO)	Lampara Hg (250W, 5,5 J/m ² s), [H ₂ O ₂]=6 g/L, pH= 6,2, 1h	25	(Coelho et. Al., 2006)
	Hidrocarburos totales de petroleo (real)	1,9mg/L	Lámpara UV(254-380 nm, 150 W), [H ₂ O ₂] 35,33mM, pH=7,2, 45 min	30	(Siedlecka & Stepknowski, 2006b)
	Metil-terbutil éter (sintético)	10mM	Lámpara UV (254 nm), [H ₂ O ₂]=10 mM, pH=3 60 min	70	(Hu et. Al., 2008)
	Fenol Nba, 4_CFB, 1,2-DCFe (sintético)	300 mg/L	[H ₂ O ₂]: [Cd]= 3:1, [Fe ²⁺]:[Cd]0,01 T _{ambiente} 24h	>90	(Chamarro et. Al., 2001)

Tabla 3. Continuación.

	Fenol (Sintético)	1,01 - 1,06 mM	[H ₂ O ₂] =10,7 mM [Fe ²⁺]=0,054 mM, pH= 3-3.5, T=25°C, 9 min	100	(Esplugas et Al.,(2002)
	Fenol (sintético)	40 mg/L	[H ₂ O ₂] =200 mg/L [Fe ²⁺]=55mg/L, pH= 3, T=25°C, < 10 min	100	(Maciel et al., 2004)
	Metil-terbutil éter (sintético)	1mM	[H ₂ O ₂] =15 mM [Fe ²⁺]= 2 mM, pH= 2.8, 120 min	99	(Xu et al., 2004)
		22,7 µM	[H ₂ O ₂]: [Cd]= 1:1, [Fe ²⁺]:[Cd]20,1 pH=3, 1h	100	(Burbano et al.,2009)
	Benzo(a)pireno (sintético)	10 µg/L	[H ₂ O ₂] =50 mg/L [Fe ²⁺]=3,75mg/L, pH= 3.5 , T=240°C, 90 min	90	(Homem et al.,2009)
	Fenol (sintético)	40 mg/L	[H ₂ O ₂] =200 mg/L [Fe ²⁺]= 55mg/L, pH= 3 , 175 min	>95	(Zazo et al., 2009)
	1,2 Dicloroetano(sintético)	2,930 mg/L (COT)	[H ₂ O ₂] =1 M [Fe ₂₊]= 0.05M, pH= 3.5, 120 min	99	(Greize et al., 2009)
	dioxano(real)	11,500 mg/L (DQO)	[H ₂ O ₂] =3M [Fe ₂₊]= 0.06M, pH= 3,	97,5	(Ghosh et al., 2010)
UV/NO ₂	Fenol (real)	553mg/L (DQO)	[H ₂ O ₂] =900 mg/L [Fe ²⁺]= 125mg/L, pH= 3, 210 min	81,7	(Guimaraes et al., 2012)
	Dietanolamina (real)	1,000mg/L (DQO)	[H ₂ O ₂] =10,000 mg/L [Fe ²⁺]= 1,000mg/L, pH= 2.8 , 2h	78	(Durán-moreno et al., 2011)
	Efluente real de una refinería de petróleo	1,343 mg/L (DQO)	[H ₂ O ₂] =200 mg/L [Fe ²⁺]= 55mg/L, pH= 3 , 30 min	98.1	(Hasan et al., 2012)
	Fenol (sintético)	0,96 - 1,06 mM	Lámpara Xe(1500W), [TiO ₂]=0,5g/L, pH=6,4 T 85-90°C, 130 min	77,7	(Esplugas et Al.,(2002)
	Fenol, Tolueno, Xileno, etilbenceno,(real)	850-1,020 mg/L(DQO)	Lámpara UV(250 W, 5.5 J/m2s), [TiO ₂]= 0,2g/L, 1h	21	(Coelho et. Al., 2006)
	Metil-terbutil éter (sintético)	1,0 mM	Lámpara UV (365 nm), [TiO ₂]=2g/L, pH=3, 60 min	70	(Hu et al., 2008)
	a Nitrobenceno b Clorofenol c Diclorofenol d Contaminante e Reactivo Fenton				

Nota. Esta tabla representa una síntesis de diferentes procesos de oxidación avanzada variando condiciones de reacción y carga inicial para obtener porcentaje de remoción y eficiencia. Tomado de: Artículo “Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico”.

1.4.2.e Influencia del tipo de contaminante. La naturaleza del contaminante juega un papel importante en la reacción fenton, este puede ser un indicativo de la cantidad de oxidante que se debe utilizar en el proceso, entre más contaminantes se presenten en la muestra más sustancia oxidante se debe usar. Para algunas sustancias químicas como los ácidos carboxílicos el agente oxidante de la reacción fenton es poco efectivo.

La demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT) son parámetros clave para la identificación del grado de contaminación de aguas

residuales y para la efectividad del proceso fenton, una cantidad excesiva de contaminantes en el agua puede reducir la interacción entre el catalizador, los radicales OH y los mismos contaminantes volviendo lenta la reacción así que se deben regular estos niveles para que se tenga una reducción significativa de compuestos tóxicos.

1.4.2.f Presencia de aniones. El ciclo catalítico del proceso fenton se ve restringido cuando se presenta la formación de complejos de hierro, los aniones de naturaleza orgánica e inorgánica muchas veces impiden que el sistema siga reaccionando. La formación de los complejos se controla con los niveles de pH que afectan la cantidad de iones férricos y ferrosos libres de la muestra además la utilización de radiación UV ayuda a la degradación de complejos.

La presencia de bicarbonatos, carbonatos, fosfatos, sulfatos y cloruros en el agua ocasionan la disminución de la reactividad del sistema fenton [35]

1.4.3 Catalizadores para el proceso fenton

Las reacciones tipo Fenton se pueden trabajar en fase homogénea donde los reactantes se presenten en medio acuoso o en fase heterogénea donde se emplea un catalizador sólido. Su diferencia radica en que en la fase homogénea se generan lixiviados que más adelante pueden causar problemas en la limpieza del proceso al formar lodos indeseables, no se puede realizar el proceso con el mismo catalizador, pero aun así la fase homogénea representa una mayor cinética y eficiencia que la fase heterogénea [27].

Los catalizadores solidos corresponden a uno de hierro u otro metal soportado sobre una matriz solida de alta área superficial y estabilidad química El Fe_2O_3 puede incluirse de diferentes formas en el catalizador ya sea por impregnación sobre el soporte o porque el material contiene hierro naturalmente como es el caso de las arcillas o minerales ricos en hierro tal como se puede ver en la siguiente tabla.

Tabla 4.

Diferentes catalizadores y soportes utilizados para el proceso Fenton heterogéneo reportados en la literatura.

TIPO DE PROCESO	TIPO DE SOPORTE	OXIDANTE	MATERIAL SOPORTADO	REFERENCIA
Oxidación de fenol	Arcilla Pilarizada	H ₂ O ₂	Al-Cu	(Carinescu et al.2003 Martínez et al.2007)
Fenton para la degradación de sustancias fenólicas	Arcilla Pilarizada	H ₂ O ₂	Al-Fe	(Barrault et al. 2000)
Oxidación de fenol	Cemento	O ₂	Ex1144.8 (Cu, Zn, Co)	(Pintar et al. 1997)
Oxidación de Acetonitrilo	γ-Al ₂ O ₃	O ₂	Ru	(Pirkanniemi & silanpaa 2002)
Tratamiento de aguas con p-clorofenol	γ-Al ₂ O ₃	O ₂	Mn,Ce,Pt,Pd,Ru , Pt-Pd	(Qin et al. 2001)
Tratamiento de aguas con 1,4,6-Triclorofenol	Amberlita	H ₂ O ₂ KHSO ₅	α -FeOOH	(Sorokin et al.1996)
Aguas con Carbamida	CeO ₂	O ₂	Mn ₂ O ₃ , Zn-Fe	(Batygina et al. 2003)

Tabla 4. Continuación.

Ácidos carboxílicos	ZSM-5	H ₂ O ₂	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	(Calleja et al. 2005)
Agua residual coloreada	MgO	H ₂ O ₂	Fe	(Pak & chang 1999)
Ácido succinico	CeO ₂	O ₃	Ru	(Dobrynkin et al. 2005)
Aguas Residuales con Colorantes Azo Naranja II	Nanotubos de carbono	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	(Rodríguez et al. 2009)

Nota. Esta tabla demuestra los diferentes soportes catalíticos y tipos de oxidantes utilizados en los procesos de oxidación con sus respectivas referencias. Tomado de: Tesis de grado “procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono”. 2014 [28].

1.5 Arcillas

Las arcillas son minerales arcillosos compuestos principalmente por silicatos y aluminosilicatos siendo así un material naturalmente conformado por minerales de grano fino, el cual generalmente es plástico con una pequeña composición de agua para generar flexibilidad y que se endurecen al ser calcinados o secados al aire, definición propuesta por AIPEA (Association Internationale Pour L`Etude des Argiles) y la C.M.S (Clay Minerals Society).

1.5.1 Modificación de arcillas

Los diferentes tipos de arcillas, debido a su bajo costo y disponibilidad local, han ganado importantes intereses como absorbentes. Estos son compuestos hidrófilos naturales y la modificación de su estructura superficial se da mediante el intercambio de sus cationes inorgánicos lo cual los convierte en adsorbentes organofílicos conocidos como organoclays. Los tensoactivos catiónicos son los químicos que se usan para la modificación de las arcillas. [10]

De acuerdo a esto, existen dos métodos de modificación de la estructura laminar de las arcillas, son la pilarización y la delaminación.

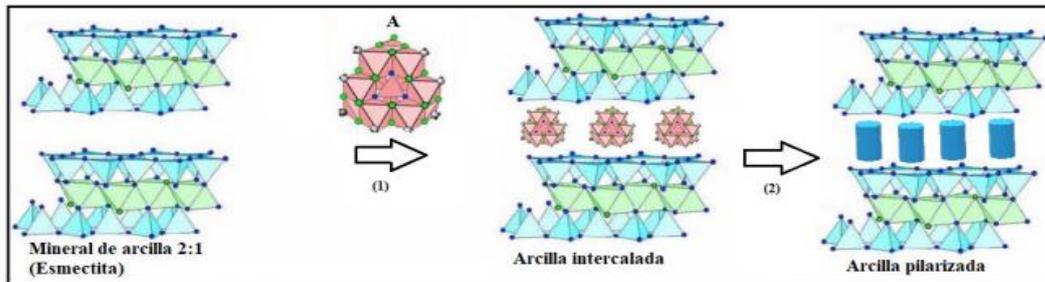
1.5.2 Métodos de modificación de estructura de las arcillas

Vía pilarización: Estas se pueden clasificar en tres grupos, Técnicas de preparación y caracterización, aplicaciones de adsorción de contaminantes y aplicaciones catalíticas. Este método se basa en la intercalación de las esmectitas con polioxioaniones de aluminio creando una porosidad y superficie adecuada (tamizado molecular), con alta estabilidad térmica, alta concentración de centros activos y buena selectividad de borde de poro adecuado para aplicación de procesos de adsorción de diversas sustancias en técnicas catalíticas. La clasificación laminar de estas arcillas de tipo cara - cara, forma una colocación microporosa predominante, y nace como el método más apropiado para la prevención de la pérdida de propiedades fisicoquímicas del material y el proceso de un sólido estable con gran área superficial [36]. En el siguiente esquema de proceso se evidencia el proceso de intercalación-pilarización.

Figura 4.

Esquema del proceso de intercalación-pilarización con polihidroxcationes de aluminio (keggin)

(A): (1) Intercalación mediante intercambio iónico con los iones keggin, (2) formación de pilares (nanopartículas de óxido de aluminio) mediante calcinación.



Nota. la Imagen demuestra el procesos de pilarizacion de una arcilla. Tomado de: Arcillas pilarizadas: un proyecto de síntesis inorgánica en el laboratorio. Revista educación en ingeniería [16].

Vía delaminación: La diferencia de la modificación por vía polarización radica en que en el proceso de floculación de las esmécticas se pueden generar dos tipos borde-borde o borde cara y estos se denominan agregados de laminados.

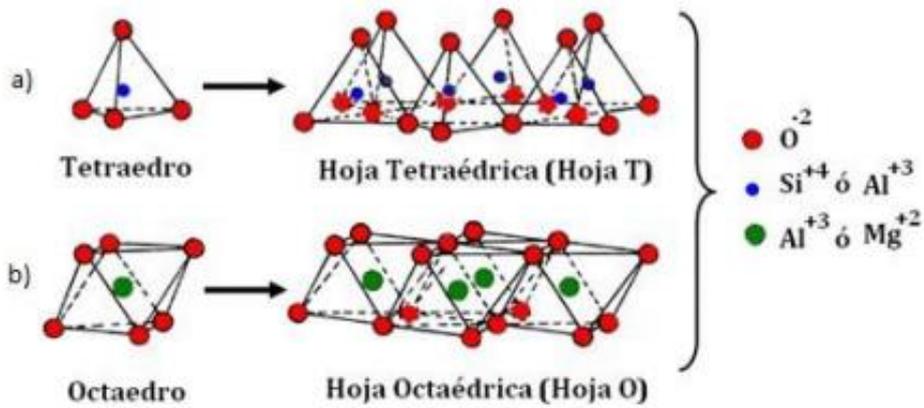
1.5.3 Generalidades y propiedades.

Las arcillas como materiales naturales están compuestas por distintos elementos como lo son aluminio (Al), silicio (Si), magnesio (Mg), hierro (Fe), oxígeno (O) e hidrógeno (H). Esta unidad se forma al combinar agua con masas plásticas y a partir de estas se constituyen los materiales cerámicos. Las arcillas también pueden estar conformadas de otros materiales que brindan plasticidad y se endurecen cuando se secan o eliminan [13].

Los elementos que componen las arcillas se organizan de manera determinada generando estructuras tetraédricas compuestas de Si-O u octaédricas compuestas de Al-O y Al-(OH)

Figura 5.

Representacion de estructuras tetradricas y octaedricas de las arcillas

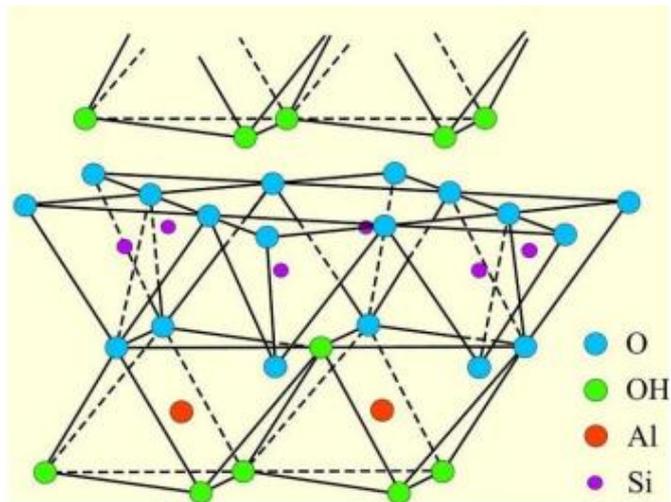


Nota. En la figura se evidencia las estructuras tetrahedricas y octahedricas de las arcillas las cuales son fundamentales en los procesos de caracterizacion. Tomado de: tesis de grado “Arcillas naturales y pilareadas con hierro como potenciales adsorbentes de antibioticos”.

Las arcillas se clasifican según su estructura en dos tipos 1:1 y 2:1. Las arcillas tipo 1:1 pertenecen al grupo de las caolinitas y contienen laminas formadas por una hoja tetraedrica unida a una octaedrica.

Figura 6.

Representacion de estructura 1:1

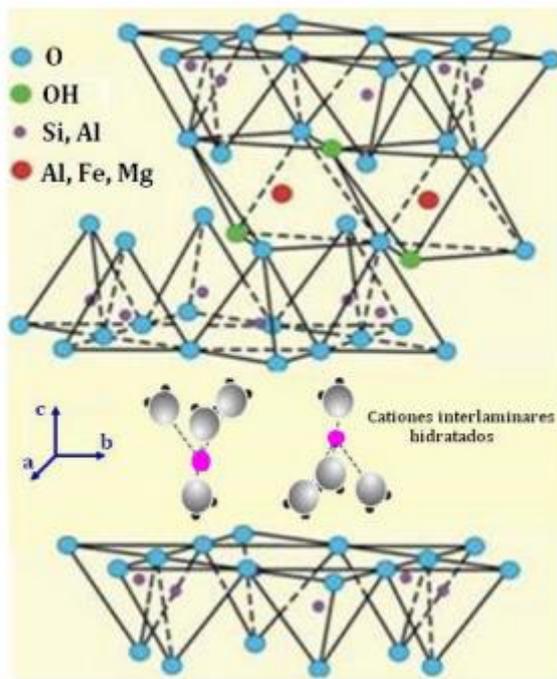


Nota. La figura representa la estructura 1:1. Tomado de: Trabajo de grado “Adsorción de antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas”.

La estructura tipo 2:1 son las arcillas esmectita, vermiculita e illita, consisten en hojas octaédricas entrelazadas de manera alternada por estructuras tetraédricas.

Figura 7.

Representación de estructura 2:1



Nota. La figura Representa la estructura 2:1. Tomado de: trabajo de grado “Adsorción de antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas”.

Las propiedades de las arcillas naturales determinan su uso industrial, sus capacidades adsorptivas se deben a sus propiedades físico-químicas. Las arcillas poseen un tamaño de partícula muy pequeño, su morfología laminar y la carga estructural en presencia de espacios vacantes que han sido sustituidos isomórficamente, las propiedades físico-químicas como el tipo de sitios activos, superficie específica y carga superficial derivan de la composición estructural. [14]

La superficie específica de la arcilla se define como el total de superficie de partículas por unidad de masa (m^2/g) o de volumen (m^2/m^3) por lo cual a una superficie específica mayor menor tamaño de partículas como es el caso de las arcillas laminadas. Existen varios métodos para la medición de la superficie específica, técnicas estándar como el método Brunauer, Emmett y método BET. Para la modificación de estructuras se utiliza etilenglicol o agua los cuales provocan la separación de las laminas en los materiales expansivos.

La capacidad de intercambio iónico (CIC) se define como la suma de todos cationes de cambio en un mineral que puede absorber un determinado pH lo cual es equivalente a la medida total de las cargas negativas de mineral y representa la cantidad de cationes que una superficie puede retener. Los materiales como las esmectitas poseen una alta CIC. Esta propiedad es importante ya que es necesario conocer la capacidad de adsorción de la superficie para ser utilizada como soporte catalítico.

Tabla 5.

Esquema de clasificación de los minerales arcillosos según el comité de nomenclatura de las arcillas, AIPEA donde x es la carga por fórmula unidad.

TIPO DE CAPA	MATERIAL INTERLAMINA	GRUPO	SUBGRUPO	ESPECIES
1:1 (T: O)	Ninguno o agua de hidratación	Caolinita-Serpentina (x=0)	Caolinita (Dioctaédrica)	Caolinita, Halloysita
			Serpentina (Trioctaédrica)	Crisotilo

Tabla 5. Continuacion

2:1 (T:O:T)	Ninguno	Pirofilita- Talco (x=0)	Porfilita (Dioctaédrica)	Pirofilita	
			Talco (Trioctaédrica)	Talco	
	Cationes hidratados intercambiables	Esmectitas (x=0,2-0,6)	Dioctaédrica	Montmorillonita Beidelita	
			Trioctaédrica	Sapionita, Hectorita, Sauconita	
		Vermiculitas (x=0,6-0,9)	Dioctaédrica	Vermiculitas Dioctaédricas	
			Trioctaédrica	Vermiculitas Trioctaédricas	
		Cationes	Mica (x=0)	Dioctaédrica	Muscovita, Paragonita
				Trioctaédrica	Flogopita, Biotita, Lepidolita
	Mica frágil (x=2)		Dioctaédrica	Margarita	
			Trioctaédrica	Clintonita, Anandita	

Tabla 5. Continuacion

2:1:1 (T:O:T:O)	Hidroxitos	Cloritas (x=variable)	Dioc-taédrica	Donbassita
			Di- Trioc-taédrica	Cookerita,Sudoita
			Trioc-taédrica	Clinocloro, Chamasita, Nimita
2:1 (Fibrosas)	Ninguno	Sepiolita- Palygorskita (x= variable)	Sepiolitas Paligorskitas	Sepiolitas Paligorskitas

Nota. La tabla explica la clasificacion de materiales arcillosos según el tipo de capa. Tomado de: Tesis de grado arcillas naturales y pilareadas con hierro como potenciales adsorbentes de antibióticos

La caracterizacion del material inicial se realiza para identificar las propiedades fisico-quimicas y la composicion mineralogica y asi predecir su comportamiento como adsorbente

- BENTONITAS: roca volcanica compuesta por mas de un tipo de mineral, la bentonita posee la capacidad de hincharse en agua dando una consistencia gelatinosa y voluminosa

- ESMECTITAS: son un componente principal de las bentonitas, estas dan a la arcilla las características principales. Las montmorillonitas son materiales elegidos como material de partida para la síntesis de arcillas pilareadas debido a que poseen cationes fácilmente intercambiables, este tipo de especie generalmente esta acompañada por impurezas como cuarzo, sulfatos, carbonatos, oxidos, sulfuros, entre [15]

1.6 Síntesis de catalizador.

En la actualidad la preparación de catalizadores sólidos ha permitido el desarrollo de diferentes técnicas y estas han jugado un papel importante en ayudar a la

comprensión de los efectos de las variables del proceso de preparación sobre las propiedades catalíticas [13]. Naturalmente un cambio en las condiciones del proceso de preparación y en las operaciones unitarias que se involucran determina el mejoramiento de un catalizador ya existente, el proceso que se utiliza define el tamaño de partícula final.

Las operaciones unitarias involucradas en el proceso de síntesis incluyen la impregnación.

Técnica de impregnación: En el método de impregnación, puede controlarse la distribución de componente activo dentro del soporte. Esta distribución se hace para optimizar las operaciones de transferencia de masa y energía durante el proceso heterogéneo [13]. Esta técnica se realiza en 3 etapas

1. Impregnación: se permite por un cierto periodo de tiempo el contacto del soporte con la solución impregnante
2. Secado: se elimina la humedad de los poros del soporte (temperatura mayor de 97 °C para un porcentaje de humedad del 1%).
3. Activación: el catalizador se activa por calcinación (temperaturas altas 500 °C)

Esta técnica se puede clasificar en impregnación húmeda que es donde el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión e impregnación seca donde la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar [13].

Dentro de la técnica de impregnación se deben considerar ciertas variables como: Volumen de la solución de impregnación, tiempo de impregnación, pH de la solución de impregnación; está directamente relacionado con la interacción fuerte o débil que se presente, y naturaleza de la impregnación, fuerte o débil.

1.6.1 Catalizadores de hierro.

Actualmente Los catalizadores de hierro son importantes en las investigaciones de moléculas orgánicas ya que se usan como fase activa en los procesos de oxidación

avanzada (Fenton). En el tratamiento de aguas residuales se implementan en catálisis heterogénea ya que la fijación de los iones de hierro al soporte catalítico permite una fácil separación de moléculas sin afectar el medio ambiente.

En el trabajo de grado “*Evaluación de los procesos de remoción de Amoxicilina por medio de Bentonita modificada por la técnica de delaminación*”, el catalizador de hierro soportado en bentonita delaminada presenta mayor eficiencia en la remoción de AMX ya que la descomposición del peróxido de hidrógeno se favorece en presencia de los iones ferrosos, las formaciones de radicales de hidroxilo degradan estas moléculas orgánicas.

1.7 Seguimiento de la reacción (Caracterización).

Para dar seguimiento a la reacción se usan las técnicas de caracterización para los catalizadores sólidos, entre ellas se encuentran técnicas que definen las propiedades físicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), UV-VIS y HPLC.

1.7.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Microscopía electrónica de barrido es una técnica que consiste en utilizar electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes [20]. En la caracterización de nanoestructuras en términos de formas, aglomeración de partículas, tamaño y porosidad esta técnica permite la caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos.

1.7.2 Difracción de rayos (DRX)

Esta técnica experimental nos ayuda a estudiar y analizar los materiales cristalinos en este caso la arcilla, básicamente se basa en la obtención de un patrón de difracción para una fase cristalina la cual nos indica las dimensiones cristalinas, secuencia de

las láminas y también información de heterogeneidad cristalina del sólido en estudio. Esto se da con el fin de obtener información de las bentonitas naturales, identificación y su semicuantificación.

Esta técnica nos ayuda a comparar la estructura entre el mineral arcilloso en su naturalidad con el modificado para poder identificar los cambios en sus propiedades superficiales [36].

Las muestras desconocidas normalmente se comparan con una muestra patrón para así identificar su composición química e identidad sabiendo que cada sustancia presenta un diagrama de difracción único. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm, sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm [19].

La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas.

1.7.3 Sortometría

Este sistema analítico permite realizar mediciones de isothermas de adsorción física utilizando N_2 , Kriptón, Ar, CO_2 , u otro gas no corrosivo como adsorbato con el fin, de poder determinar áreas superficiales, volumen, distribución de poros y área de poros de una superficie [21].

1.7.4 UV-VIS

La técnica UV-VIS nos brinda información para poder detectar absorbancia de determinados elementos cromatógrafos, y esta técnica se basa en la capacidad de las moléculas en solución para absorber radiación incidente, ya sea de forma total o parcial [37].

Esta nos indica el seguimiento de la adsorción de amoxicilina con bentonita delaminada en cómo influye con el tiempo su concentración para lo cual es necesaria para corroborar la eficiencia del material modificado.

1.7.5 HPLC

Las cromatografías HPLC presentan dos metodologías, la primera emplea una fase móvil polar y fase estacionaria apolar y la segunda emplea una fase móvil apolar y una fase estacionaria polar, para el estudio de caracterización de aguas se emplea la segunda metodología mejor llamada fase inversa ya que esta presenta una mayor selectividad.

La cromatografía HPLC presenta mayor eficiencia si en la separación se opera a bajas temperaturas, aquí tanto la fase móvil como la estacionaria participan en la separación por lo que se aumentan la posibilidad de interacción entre las moléculas [43].

La cromatografía de líquidos de alta resolución es una técnica capaz de separar moléculas y especies iónicas, es el resultado de interacciones específicas entre las moléculas de una fase móvil y una fase estacionaria. Esta técnica presenta alta sensibilidad y alta precisión en los resultados cuantitativos de una experimentación y permite separar sustancias no volátiles o termolábiles.

Algunas aplicaciones de la técnica HPLC son en la separación de materiales como: aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hidrocarburos, carbohidratos, drogas, terpenoides, plaguicidas, antibióticos esteroides, especies organometálicas y una cierta variedad de sustancias inorgánicas [40].

1.5.3.a Tipos de cromatografía HPLC

- CROMATOGRAFIA DE REPARTO: La cromatografía de reparto se caracteriza por que en su fase estacionaria contiene un líquido retenido sobre un soporte catalítico y la distribución aleatoria entre la fase estacionaria y la móvil es la que permite la separación. Esta cromatografía puede dividirse en cromatografía líquido- líquido en donde la fase estacionaria líquida puede quedar retenida en un soporte de relleno y cromatografía con fases unidad químicamente en donde la fase estacionaria se une únicamente al soporte [40].

Una desventaja de este método la baja solubilidad de la fase estacionaria lo que ocasiona un gasto de la misma y una disolución mayor de la fase móvil.

- CROMATOGRAFIA DE ADSORCION: La cromatografía líquida de adsorción es ampliamente usada para la separación de compuestos orgánicos. Su principio consiste en una fase estacionaria que es la superficie de un sólido dividido finamente y un soluto que compite por los sitios vacantes de la superficie del soporte, es una cromatografía líquido- sólido que utiliza fases de sílice (presenta mayor capacidad de carga) y alúmina en donde un punto clave para su mejor aplicación es la correcta selección de la fase móvil y la variación del disolvente [41].

- CROMATOGRAFIA IONICA: Los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios de intercambio entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo que están en la superficie de un sólido de elevada masa molecular y esencialmente insoluble [40].

Esta técnica permite la separación de iones y moléculas polares por lo cual es utilizada en análisis de aguas y en procesos de control de calidad en la industria agroalimentaria

Los equilibrios de intercambio iónico se basan en los procesos que se presentan entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo que están sobre el sólido que contiene mayor masa molecular e insoluble. Actualmente la utilización de arcillas naturales y las zeolitas en esta cromatografía permite la deionización del agua y la purificación de disoluciones

-CROMATOGRAFIA DE EXCLUSION POR TAMAÑOS: La cromatografía de exclusión por tamaños o también llamada cromatografía en geles es una cromatografía de líquidos en donde un material poroso es la fase estacionaria y este permite la diferenciación de los solutos según sus tamaños moleculares. Los rellenos empleados en esta técnica deben ser inertes, estables, resistentes, con tamaño de poros y de partículas uniformes para que así no ocurra la integración química o física entre analitos y la fase estacionaria [42]. Esta cromatografía se aplica en especies de alto peso molecular ya que en la filtración en geles las moléculas son atrapadas y eliminadas del flujo de la fase móvil. Las moléculas pequeñas son las que toman mayor tiempo para eludirse por lo cual se puede presentar interacción química y física y así originar una mala efectividad en la columna. [40]

Tabla 6.

Clasificación de las separaciones cromatografías.

NOMBRE	TIPO DE FASE MOVIL	TIPO DE FASE ESTACIONARIA	METODO DE FIJACIÓN DE LA FASE ESTACIONARIA
Partición	Líquido	Líquido	Adsorbida en un sólido poroso sostenido en una columna tubular
Adsorción	Líquido	Sólido	Sostenida en una columna tubular
Papel	Líquido	Líquido	Sostenida en los poros de un papel grueso
Capa Delgada	Líquido	Líquido o sólido	Sólido finamente dividido sostenido sobre una placa de vidrio: el líquido puede absorberse sobre las partículas
Gel	Líquido	Líquido	Sostenido en los intersticios de un polímero sólido
Intercambio iónico	Líquido	Sólido	Resina de intercambio iónico finamente dividida en una columna tubular

Nota. La tabla 5 muestra los tipos de cromatografía líquida que existen, así como su separación cromatografía. Tomado de: técnicas cromatografías, universidad autónoma de México [41].

2. METODOLOGÍA

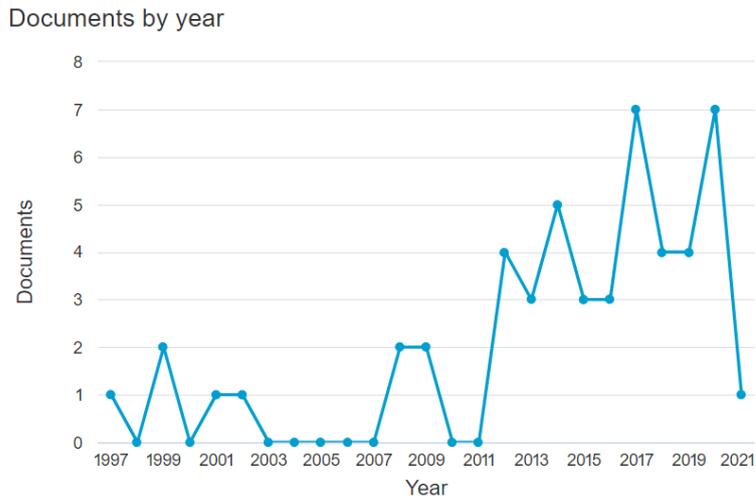
Los métodos de recolección tomados, principalmente se basaron en encontrar referencias con información para complementar tesis M.Casas, M.Briceño, “Evaluación de la remoción de amoxicilina mediante el uso de bentonita modificada por la técnica de delaminación”, (2019) en cuanto al reconocimiento de los parámetros que afectan la remoción de antibióticos por medio de la reacción tipo Fenton. Para esto, se tomaron bases de datos como Scopus y Science direct, ya que han demostrado ser fuentes confiables y válidas para los resultados de búsqueda. A su vez, se tomaron artículos de búsqueda en páginas como google scholar.

Para la recolección de información se realizaron filtros de búsqueda como “arcilla + amoxicilina” en idioma inglés el cual se obtuvo mayores resultados para un total de 49 artículos en Scopus y 472 en Science direct seleccionado artículos, revistas, capítulos de libros y demás desde el año 2000 hasta el 2020, de esta manera la búsqueda es mayormente robusta y completa.

A continuación, se muestran los resultados encontrados en base de datos Scopus clasificados por número encontrado de año, autor, por país y tipo de documento.

Gráfica 1.

Filtros de búsqueda para año.



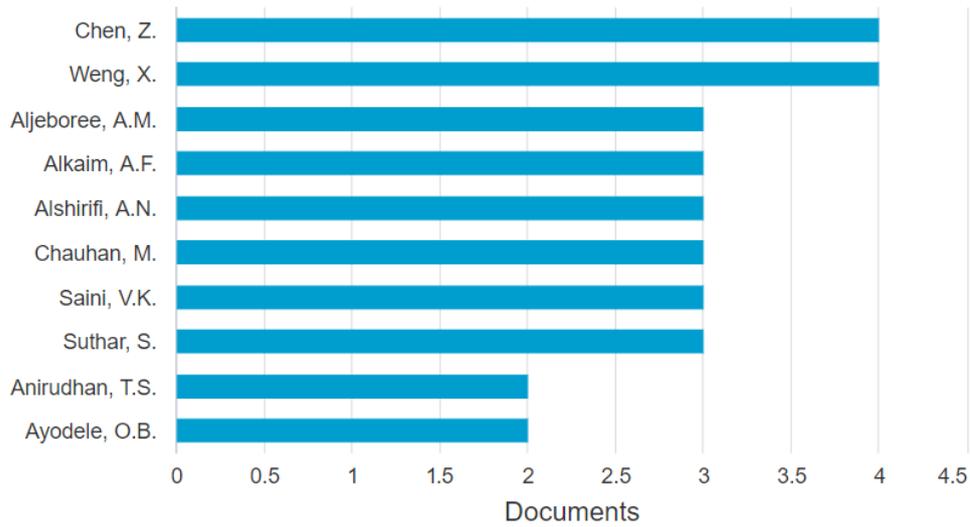
Nota: En esta gráfica se pueden apreciar los resultados encontrados por año donde se obtiene un mayor valor para el 2017 y 2019. . Tomada de: base de datos Scopus

Gráfica 2.

Filtro de búsqueda por autores.

Documents by author

Compare the document counts for up to 15 authors.



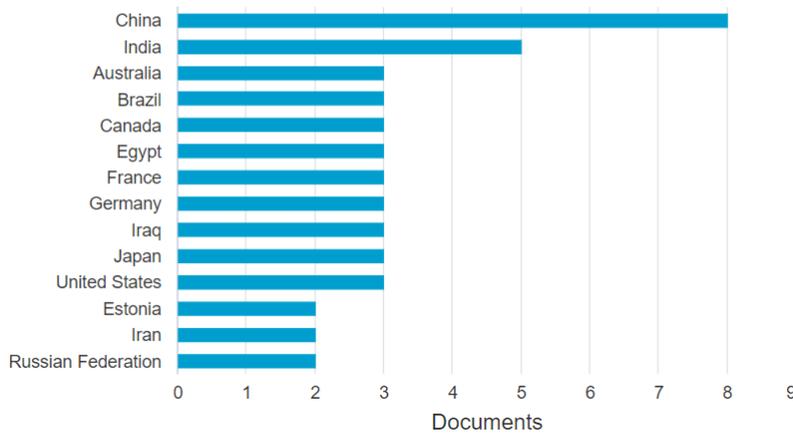
Nota: En esta gráfica se observan los valores de documentos con respecto a los autores con mayor relevancia con los que se tiene un acercamiento al desarrollo del trabajo. Tomado de: base de datos Scopus.

Gráfica 3.

Filtros de búsqueda para país.

Documents by country or territory

Compare the document counts for up to 15 countries/territories.

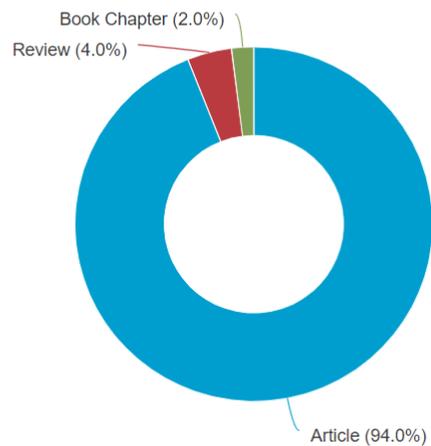


Nota: Se pueden evidenciar en esta gráfica los valores obtenidos por país donde se encuentran mayores resultados para China, seguidos por India. Tomada de: base de datos Scopus

Gráfica 4

Filtros de búsqueda para tipo de referencia.

Documents by type



Nota: Se puede evidenciar en esta gráfica los tipos de documentos encontrados donde se da un mayor valor para artículos con un 94%, luego para capítulos de libros un 2,0% y revisiones un 4,0%. Tomada de: base de datos Scopus.

Para la segunda base de datos se tiene a Science direct, en donde se realizaron filtros de búsqueda de años desde 2013-2020.

Gráfica 5.

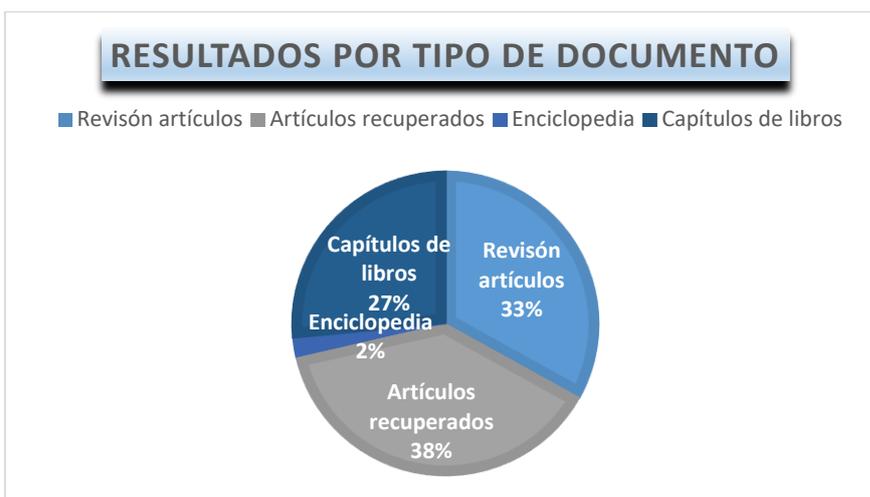
Documentos encontrados por año.



Nota. La imagen representa la cantidad de documentos por año encontrando así para el 2020 un mayor resultado.

Gráfica 6.

Elaboración propia de resultados encontrados en science direct por tipo de referencia.



Nota. En esta gráfica se pueden apreciar los valores encontrados para los tipos de referencias obteniendo así, un valor mayor para artículos con un 71%.

Tabla 7.

Elaboración propia de los resultados encontrados en science direct por países.

País	China	India	Brasil	Estados Unidos	Alemania	Japón
N. Resultados	125	78	40	20	15	8

Nota: Países con referencias relevantes de procesos iguales o relacionados.

Finalmente, para la fuente secundaria de google escolar se pudo obtener pocos artículos de los cuales uno se tomó en cuenta y fue la tesis culminada de la universidad de América por la cual se realizó este trabajo.

2.1 Materiales arcillosos

Para poder abordar la información acerca de los minerales usados para remoción necesarios para el cumplimiento del primer objetivo en las referencias encontradas anteriormente mencionadas, se tomaron en cuenta aquellas que nos brindaron la información acerca de los minerales arcillosos usados como catalizadores para la remoción de contaminantes emergentes como los antibióticos mostrando un análisis de propiedades importantes para este tipo de procesos, además realizaban caracterizaciones las cuales soportaban con mayor fuerza el resultado de porcentaje remoción. Para finalizar, se realizó una selección más cualitativa de las anteriores mencionadas junto con aquellas que presentaban procesos de modificación de estos soportes catalíticos.

Como primera referencia se tomó tesis M.Cañón Alvarado, "Degradación de Amoxicilina Mediante la Reacción Fenton Usando Arcillas Pilarizadas con Fe/Al" (2018).

Para la segunda referencia se tomó tesis K.Yankin, "Arcillas Naturales y Pilareadas con Hierro como Potenciales Adsorbentes de Antibióticos"(2016).

Como tercera referencia se escogió tesis M, Casas. M, Briceño, “Evaluación de la remoción de amoxicilina mediante el uso de bentonita modificada por la técnica de delaminación”, (2019).

Para la cuarta Y. Kong, L. Wang, Y. “Lignin xanthate resin–bentonite clay composite as a highly effective and low-cost adsorbent for the removal of doxycycline hydrochloride antibiotic and mercury ions in water” (2019)

2.2 Parámetros que influyen el proceso.

La eficiencia de este proceso se relaciona con la naturaleza del contaminante que se va a degradar estando presente en medios de contaminantes orgánicos e inorgánicos, el rendimiento depende de factores como temperatura, pH, tiempo de reacción y concentración del agente oxidante y catalítico y naturaleza del contaminante.

Como metodología para la evaluación de los diferentes parámetros que afectan los procesos fenton se emplea la comparación de cinco fuentes de información con el fin de comparar que rangos de temperatura, concentración de agente oxidante, concentración de agente catalítico y pH son los adecuados para obtener una mayor remoción del emergente y una significativa reducción de los porcentajes de demanda química de oxígeno.

Como primera referencia M.Cañón Alvarado, “Degradación de Amoxicilina Mediante la Reacción Fenton Usando Arcillas Pilarizadas con Fe/Al”, 2019.

Como segunda referencia N. de la cruz Gonzáles, “Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante procesos de oxidación avanzados”, 2013.

Como tercera referencia E. Herrera, “Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso”, 2013.

Como cuarta referencia C. Rubio, L. Chica, G. Peñuela, “Aplicación del proceso fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico”, 2014.

Como quinta referencia J. García, “procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe_2O_3 soportado en nanotubos de carbono”, 2014.

Las anteriores fuentes de información demuestran los procesos tipo fenton en diferentes condiciones las cuales fueron sintetizadas y comparadas con el fin de evaluar cuales son los parámetros que afectan la remoción de emergentes en aguas residuales y así poder determinar cuáles con los rangos óptimos de operación según el comportamiento del proceso.

2.3 Cinética de eliminación de amoxicilina

Para la obtención de referencias con información para el desarrollo del tercer objetivo con respecto a las velocidades de las reacciones y los mecanismos en que siguen los reactivos para convertirse en productos, se evidenció en los resultados aquellas que trabajaban en las reacciones tipo fenton, se encontraban ideales para pseudo primero orden, por lo cual finalmente se realizó una selección cualitativa en aquellas que demostraran ese tipo de orden para poder tener una mejor relación en coeficientes de relación que nos aporta información en la obtención del DQO, un factor importante en estos procesos de remoción.

Se tomó finalmente las siguientes referencias:

1. K.Yankin, “Arcillas Naturales y Pilareadas con Hierro como Potenciales Adsorbentes de Antibióticos”, (2016)
2. M, Casas. M, Briceño “Evaluación de la remoción de amoxicilina mediante el uso de bentonita modificada por la técnica de delaminación” (2019).
3. OB. Ayodele, H.S. Auta y N. MdNor. Redes neuronales artificiales, optimización y modelado cinético de degradación de la amoxicilina del proceso Photo-Fenton utilizando catalizador de ferrioxalato con soporte de montmorillonita con pilares de aluminio,(2013).
4. W. Xilulan, C. Zhengxian, C. Zuliang, M. Mallavarapu y N. Ravendra.. Nanopartículas Bimetálicas de Fe/Ni Soportadas en Arcilla Utilizadas para la Degradación Reductora de Amoxicilina en Solución Acuosa: Caracterización y Cinética. (2014).

3. ESTUDIOS DE MATERIALES ARCILLOSOS UTILIZADOS COMO CATALIZADORES PARA LA REMOCIÓN DE ANTIBIÓTICOS.

Las técnicas de remediación son usadas para la eliminación de contaminantes que se encuentran en el ambiente debido al daño a los ecosistemas y a la salud humana. Los β -lactámicos son los más estudiados y a su vez los más prescritos junto con los lincosamidas y macrólidos. Cuando se habla de los β -lactámicos se encuentra a la amoxicilina, el principal antibiótico estudiado en el trabajo.

Para el cumplimiento del primer objetivo en donde se verifican los estudios de materiales arcillosos utilizados como catalizadores para la remoción de antibióticos, se tomaron cuatro referencias en las cuales se pudo identificar a las arcillas como principal agente catalítico para la adsorción de compuestos antibióticos.

Como primera referencia la tesis M.Cañón Alvarado, "Degradación de Amoxicilina Mediante la Reacción Fenton Usando Arcillas Pilarizadas con Fe/Al". En donde se tomaron 3 catalizadores tipo arcilla pilarizadas diferenciándose de sus reacciones con Fe/Al de 5,10 y 15% de solución intercalante.(2018)

Lo principal que se buscaba en este trabajo fue, realizar una caracterización para poder identificar el porcentaje de remoción con la reacción tipo fenton propuestas para estas arcillas modificadas.

Para la obtención de estas arcillas, se realizó el proceso de homoinización, posteriormente se preparó la solución intercalante en donde se mezcla con los metales estudiados en esta referencia Fe/Al, posterior a este se realizó la adición de la solución intercalante a la bentonita homoionizada. Después de haber sido calcinado el material se obtiene las arcillas pilarizadas para posteriormente realizar la respectiva caracterización para realizar las pruebas de degradación de amoxicilina y evaluar.

Cuando se analizan los valores de caracterización, en la siguiente tabla se evidencian los resultados de FRX de bentonita natural y bentonita pilarizada. Se observa el aumento en contenido de hierro, en donde se puede ver que su concentración va aumentando junto la solución pilarizada, donde a su vez se observa una disminución de Aluminio en cada sólido.

Tabla 8.

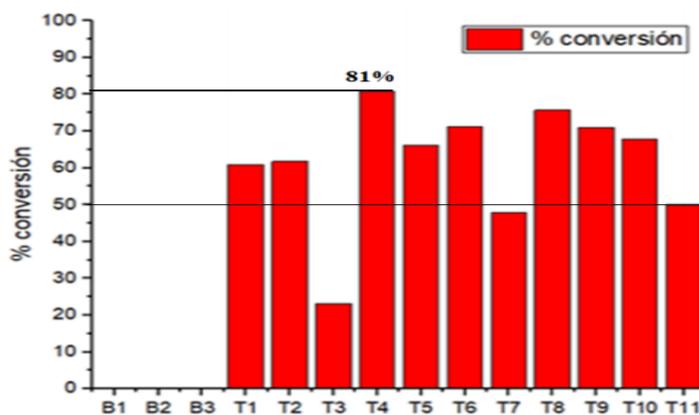
Resultados FRX de bentonita natural y pilarizada.

Sólido	Si %	Al %	Fe %	Na %	Si/Al	Fe/Al
Bentonita % en peso	28,98	11,03	6,679	1,676	2,627	0,605
B-Pilc 5% Fe/Al	25,79	12,66	10,72	0,348	2,037	0,846
B-Pilc 10% Fe/Al	24,60	12,54	12,94	0,385	1,961	1,031
B-Pilc 20% Fe/Al	23,03	11,87	16,39	0,319	1,940	1,380

Nota. Esta tabla evidencia los resultados de FRX de bentonita natural y bentonita pilarizada con respecto al sólido Al.

Gráfica 7.

Test catalíticos con respecto a la conversión de fármaco.



Nota. La grafica representa la conversión del fármaco con respecto a los diferentes test. Tomado de M. Cañón Alvarado, 2019.

En esta gráfica se puede observar los test catalíticos usados para la conversión, lo cual se evidencian valores mayores de remoción con 80%, lo que demuestra un valor eficiente de estas arcillas para este proceso.

Como conclusión, la arcilla pilarizada muestran una buena conversión del fármaco disminuyendo su concentración para de esta manera llevarlo a otra especie orgánica y esto es gracias al hierro, puesto que en su adición se logra la buena modificación de arcilla. Esto afirma el buen funcionamiento de la arcilla como agente catalítico.

Para la segunda referencia K.Yankin. “Arcillas Naturales y Pilareadas con Hierro como Potenciales Adsorbentes de Antibióticos”, (2016). Donde se tomó una arcilla natural

y 3 arcillas pilarizadas para evaluar cómo influyen las variaciones de sus propiedades texturales y fisicoquímicas en sus propiedades adsorbentes.

En cuanto a la estructura de la arcilla, la cual presenta mesoporos en la estructura lo cual indica cuan ordenada quedó la estructura respecto a la arcilla pilareada con la arcilla natural.

La siguiente tabla muestra a modo comparativo las propiedades texturales para FePILC y AN.

Tabla 9.

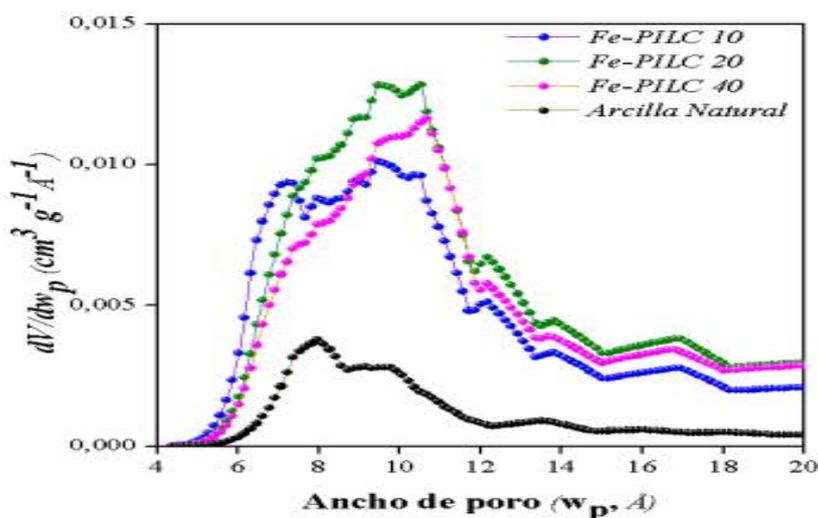
Propiedades texturales para las Fe-PILC y la arcilla natural

	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_T(cm^3/g)$	$V_{\mu p}(cm^3/g)$	$V_{mp}(cm^3/g)$
<i>AN</i>	67	0,09	0,01	0,08
<i>Fe-PILC 10</i>	206	0,17	0,07	0,10
<i>Fe-PILC 20</i>	256	0,20	0,10	0,09
<i>Fe-PILC 40</i>	245	0,23	0,06	0,18

Nota. Esta tabla muestra las propiedades texturales para las Fe-PILC y la arcilla natural Tomado de: Extraído de Roca Jalil.

En esta observa que las arcilla pilareadas tienen un aumento hasta de 4 veces para la Fe-PILC con respecto a la natural tomando su isoterma de BET y sus V de dimensión, esto nos indica el aumento de material microporoso en la arcilla pilareada con respecto a la arcilla natural.

Gráfica 8. Tomado de (Yankin Karina, 2016)



Nota. Resultados de propiedades de poro estudiadas para arcillas pilarizadas de 10, 20 y 40 con respecto a la arcilla natural, donde también se evidencia el aumento de área superficial para las modificadas.

En el análisis de estas propiedades, los autores encontraban que estas arcillas modificadas obtenían nuevas características como estructura meso-mesoporosa fija, mayor acidez superficial, menor hidrofiliidad y mayor resistencia térmica lo cual mejoraba considerable el proceso para este agente catalítico.

Como conclusión la Fe-PILC poseen mayor capacidad de adsorción respecto de la arcilla natural; también a su vez, se tiene en cuenta que la adsorción de estas mismas está definida por la estructura porosa de los materiales y los sitios nuevos de superficie que los pilares están representando.

Como tercera referencia M, Casas. M, Briceño, "Evaluación de la remoción de amoxicilina mediante el uso de bentonita modificada por la técnica de delaminación" (2019). En la cual usaron arcilla modificada bentonita para la remoción de amoxicilina por medio de la reacción tipo fenton en aguas contaminadas de laboratorio.

En donde se tomó una arcilla natural y una bentonita modificada para la remoción de AMX, para poder identificar el porcentaje de remoción para cada una, con sus diferentes procesos aplicados.

Para la bentonita modificada, al momento de realizar la respectiva modificación del material arcilloso se pudieron ver varios cambios como su color mostrado en la siguiente imagen.

Figura 8.

Lado izquierdo la bentonita natural y derecha se encuentra la modificada

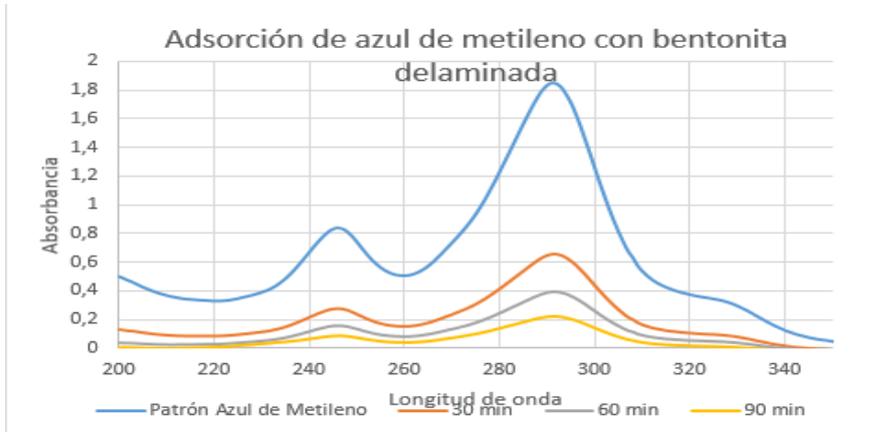


Nota. La imagen representa la delaminación de la arcilla. Tomado de: evaluación de la remoción de amoxicilina mediante el uso de bentonita modificada por la técnica de delaminación.

A medida que se realizó este proceso las diferencias entre estos dos materiales se observaron durante la modificación de la bentonita a nivel molecular estructural.

Los autores realizaron una caracterización en donde usaron la bentonita delaminada como potencial adsorbente y azul de metileno como adsorbato para poder verificar los picos de adsorbancia y ve su efectividad.

Gráfica 9. Seguimiento de la adsorción de azul de metileno con la bentonita delaminada.



Nota. Se tomaron rangos de tiempo de 30, 60 y 90 minutos para realizar el estudio de la actividad de esta bentonita modificada con respecto al azul de metileno.

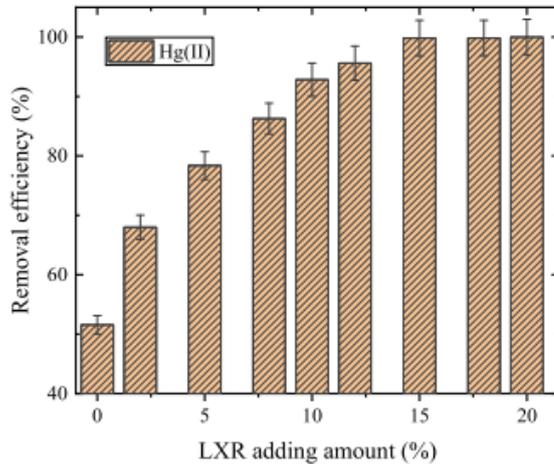
En esta caracterización, se deseó observar la actividad de la bentonita donde se puede evidenciar que esta la posee, dado que a medida que transcurre el tiempo la adsorbancia disminuye, lo que a su vez disminuye el azul de metileno.

Con este trabajo se observó que la bentonita modificada por técnica delaminación es mejor adsorbente que la natural ya que los picos obtenidos de amoxicilina por los cromatogramas de área bajo la curva son menores para la delaminada que la natural. Esto determina que es necesaria la modificación por técnica delaminación para la bentonita, ya que esta aumenta el área superficial del contacto del sólido la cual es una de las características más importantes a tener en cuenta para el proceso de adsorción.

Para la cuarta referencia Y. Kong, L. Wang, Y., "Lignin xanthate resin–bentonite clay composite as a highly effective and low-cost adsorbent for the removal of doxycycline hydrochloride antibiotic and mercury ions in water" (2019). Se observa un uso de un adsorbente de polímero de biomasa de Xantato de Lignina y la bentonita natural usada para absorber antibiótico y mercurio para obtener una bentonita intercalada de resina.

Gráfica 10.

Resultados de adsorción con respecto a la bentonita intercalada de resina (Yan Kong y LuWang).



Nota. Resultados de bentonita intercalada de resina con respecto a la degradación.

En esta gráfica se puede evidenciar que al aumento de este soporte catalítico, su porcentaje de remoción aumenta para los fármacos propuestos por los autores.

Se puede concluir que el porcentaje de adsorción de la bentonita natural se encuentra en promedio junto con las propiedades de la misma, posee la misma superficie de contacto para con el sólido, por lo que es recomendable para obtención de mejores resultados el uso de bentonita modificada para este tipo de procesos de remoción.

4. MATERIALES ARCILLOSOS COMO CATALIZADORES PARA LA ADSORCIÓN.

La bentonita delaminada es la mejor opción con un porcentaje de aprox. 0,8% según el estudio de “Evaluación de la remoción de amoxicilina mediante el uso de bentonita modificada por la técnica de delaminación”, ya que esta modificación aumenta el área superficial de contacto.

Pese a que la bentonita natural posee propiedades aptas para ser utilizado en la síntesis de arcillas pilarizadas, en los casos de PILC, FITR y DRX mostraron que estas siguen teniendo un aumento superficial de 3 y 9 veces mayor que el natural.

4.1 Parámetros que afectan la remoción

4.1.1 Concentración del agente oxidante y catalizador

La relación entre Fe^{2+} / H_2O_2 depende del tipo de emergente a remover. El peróxido de hidrogeno afecta la eficacia del proceso mientras que el hierro intervine en la cinética, si se presenta una alta concentración de hierro se pueden formar reacciones alternas indeseables. El peróxido de hidrogeno necesita gran cantidad de catalizador Fe^{2+} para la obtención de radicales $^{\circ}\text{OH}$, a medida que aumenta la concentración del agente oxidante y del catalizador es de esperar que la velocidad de degradación de los emergentes aumente

Según V. Holmen, Z. Díaz y L. Santos (2019) se evidenció que un aumento en la concentración de H_2O_2 no suponía una mayor degradación de benzo(a) pireno (10 $\mu\text{g/L}$); ya que con una concentración inicial de H_2O_2 de 50 mg/L se conseguía una degradación del 90% tras 90 min de reacción; mientras que una concentración de 150 mg/L sólo permitía eliminar el 80% del contaminante.

Por otro lado en el estudio P. Ghosh, A. Santana y R. Subhabrata (2010) señalan que en 100 min de tiempo de tratamiento se redujo significativamente el porcentaje de DQO obteniendo un 97.5% de reducción para una concentración del 0.06M de catalizador Fe^{2+} lo cual se compara con un tratamiento alternativo donde se utilizó una

concentración de 0.1M de catalizador Fe^{2+} pero se obtuvo una reducción de DQO del 80%.

Por consiguiente, un aumento de la carga del catalizador favorecería la degradación de moléculas contaminantes sin embargo se debe realizar la caracterización correspondiente de la muestra para determinar la concentración óptima y aplicarla en el tratamiento.

REFERENCIA	RESULTADOS	APORTE
<p>“Preliminary feasibility study of benzo(a) pyrene oxidative degradation by Fenton treatment.”</p> <p>Ref. [33]</p>	<p>-Concentración H_2O_2 de 50 mg/L</p> <p>Reducción de DQO 90%</p> <p>-Concentración H_2O_2 de 150 mg/L</p> <p>Reducción de DQO 80%</p>	<p>Un aumento en la concentración de H_2O_2 no suponía una mayor degradación de benzo(a) pireno</p>
<p>“COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton’s oxidation”</p> <p>Ref. [30]</p>	<p>-Concentración Fe^{2+} de 0,06M</p> <p>Reducción de DQO 97,5%</p> <p>-Concentración Fe^{2+} de 0,1M</p> <p>Reducción de DQO 80%</p>	<p>Un aumento en la concentración de catalizador supondrá un menor porcentaje de reducción del DQO</p>

En los ensayos entre más concentración de agente oxidante menos remoción habrá debido a la formación de lodos o reacciones simultaneas

4.1.2 Temperatura

Las reacciones tipo fenton pueden ocurrir a temperatura ambiente, la mayoría de procesos buscan el aumento de temperatura para que esta ocurra endotérmicamente y así poder favorecer la cinética de las reacciones de oxidación, el incremento de la temperatura por encima de los 50 °C puede afectar la estabilidad del H₂O₂ ya que se aumenta la velocidad de degradación convirtiéndolo en moléculas separadas de oxígeno y agua.

El proceso fenton puede realizarse a temperatura ambiente pero según V. Holmen, Z. Díaz y L. Santos (2019) se aumenta la efectividad de la reacción cuando se opera a temperaturas por encima de 50°C obteniendo remociones del reactivo de interés del 90 y 100% a temperaturas de 30 y 70°C. Se debe tener en cuenta que el aumento de temperatura causa la desestabilización del peróxido de hidrogeno ya que este se degrada rápidamente a dióxidos y agua.

Para los autores F. Torrades, J. García, J. García, L. Núñez, X. Domenech, J. Peral (2006) la reacción es tipo endotérmica, un aumento de temperatura afectara la constante de equilibrio de la reacción por lo cual exponen que si el proceso ocurre a presión atmosférica el rango ideal de operación sería entre 20°C 45°C, y demuestran que si se opera a temperaturas por encima de los 50°C comienza la degradación indeseable del peróxido de hidrogeno.

REFERENCIA	RESULTADOS	APORTE
“Preliminary feasibility study of benzo(a) pyrene oxidative degradation by Fenton treatment. Journal of Environmental and Public Health” Ref. [33]	Remociones del reactivo de interés del 90 y 100% a temperaturas de 30 y 70°C	Un aumento de temperatura causa la desestabilización del peróxido de hidrogeno

<p>“Decolorisation and mineralisation of homo- and hetero-bireactive dyes under Fenton and photo-Fenton conditions”</p> <p>Ref. [31]</p>	<p>Temperaturas por encima de los 50°C comienzan la degradación indeseable del peróxido de hidrógeno.</p>	<p>Temperatura entre 20°C 45°C para degradación del contaminante</p>
--	---	--

La reacción es tipo endotérmica, un aumento de temperatura afectara la constante de equilibrio de la reacción por lo cual exponen que si el proceso ocurre a presión atmosférica el rango ideal de operación sería entre 20°C 45°C

4.1.3 Efectos del pH

El pH en una reacción Fenton es fundamental para la identificación de la velocidad de degradación y la efectividad del proceso, al aumentar el pH se produce la precipitación del hierro como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y la regeneración de Fe^{2+} Por otro lado, si se presenta un pH ácido se obtiene la reducción en la generación de radicales OH° gracias a la reacción lenta del peróxido de hidrogeno

Según J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay (2007) si el pH es cercano a 2,8 (ácido) la velocidad tiende a ser máxima. Cuando el pH se encuentra en rangos de operación altos (medio básico) se precipita el hidroxilo de hierro disminuyendo la velocidad de reacción. Cuando la reacción ocurre en un pH por debajo de 2,0 se impide la formación del radical hidroxilo a que el H_2O_2 reacciona lentamente con el ion $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ y la generación de radicales OH° se ve ralentizada.

El trabajo de investigación P. Ghosh, A. Santana y R. Subhabrata (2010) señalan que el rango óptimo de operación para este tipo de reacciones oscila entre 2,5 y 4,0, estudiaron el efecto del pH en el tratamiento de un efluente con 11,500 mg/L de DQO bajo condiciones óptimas de temperatura (30 °C), H_2O_2 (3M), Fe^{2+} (0.06 M) y para un tiempo de reacción de 100 min. Los resultados muestran una conversión de DQO de 85%, 97.5% y 65% a pH 2, 3 y 5 respectivamente.

REFERENCIA	RESULTADOS	APORTE
<p>“Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry”</p> <p>Ref [29]</p>	<p>Reacción relentizada</p> <p>pH cercano a 2,8</p> <p>pH por debajo de 2,0</p>	<p>Se precipita el hidroxilo de hierro disminuyendo la velocidad de reacción</p>
<p>“COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton’s oxidation”</p> <p>Ref. [30]</p>	<p>Conversión de DQO</p> <p>-pH [2] conversión del 85%</p> <p>-pH [3] conversión del 97.5%</p> <p>-pH [5] conversión del 65%</p>	<p>Un pH ácido favorece la reacción Fenton</p>

4.1.4 Influencia del contaminante

Para conocer los valores óptimos de operación para la eliminación de compuestos emergentes se necesita saber la naturaleza del contaminante presente en el agua por lo cual se debe hacer una caracterización previa de la muestra a tratar.

La naturaleza del contaminante puede ser un indicativo de la cantidad de oxidante que se debe utilizar en el proceso, entre más contaminantes se presenten en la muestra más sustancia oxidante se debe usar.

En el Trabajo de investigación P. Ghosh, A. Santana y R. Subhabrata (2010) se trabajaron dos efluentes petroquímicos bajo las mismas condiciones pero con distintos niveles de DQO y se evidenció una reducción en la constante de velocidad de reacción (k) debido a la formación de subproductos en la reacción (DQO 3,100 mg/L (k=0.064/min) y 5,950 mg/L (k=0.055/min)).

El trabajo de investigación V. Holmen, Z. Díaz y L. Santos (2019) recomiendan tener clara cuál es la naturaleza del contaminante, para eso se debe realizar una caracterización previa del efluente a tratar para así determinar los valores de las concentraciones para la remoción del emergente. Además, saber de dónde proviene el contaminante permite tener claro que cantidad de materia oxidante hay presente en la muestra y así reducir significativamente los porcentajes de demanda química de oxígeno.

En las reacciones fenton se deben tener en cuenta que las sustancias toxicas pueden participar en el proceso de regeneración del catalizador y que muchos de los contaminantes pueden ser subproductos de las reacciones del mecanismo. Los subproductos generados pueden ayudar a biodegradar los efluentes o pueden resultar tóxicos para la comunidad microbiana afectando los sistemas biológicos a tratar.

REFERENCIA	RESULTADOS	APORTE
“COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton’s oxidation” Ref [30]	Evaluación de efluentes petroquímicos bajo las mismas condiciones pero con distintos niveles de DQO -DQO 3,100 mg/L (k=0.064/min) -DQO 5,950 mg/L (k=0.055/min)	-Reducción en la constante de velocidad de reacción (k) debido a la formación de subproductos en la reacción -Una cantidad excesiva de contaminantes en el agua puede reducir la interacción entre el catalizador, los radicales OH y los mismos contaminantes volviendo lenta la reacción

<p>“Preliminary feasibility study of benzo(a) pyrene oxidative degradation by Fenton treatment.”</p> <p>Ref. [33]</p>	<p>Reducciones de DQO según la concentración de agente oxidante usada en cada sistema</p>	<p>La naturaleza del contaminante juega un papel importante a la hora de determinar los valores de las concentraciones del agente oxidante y catalítico con el fin de reducir los porcentajes de DQO</p>
---	---	--

5. PROCESOS ENFOCADOS A LA CINÉTICA DE ELIMINACIÓN DE AMOXICILINA BASADOS EN LA LITERATURA.

5.1 Cinética de la reacción.

La cinética química es el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los mecanismos mediante los que tiene lugar. La cinética introduce el tiempo en el estudio de las mismas y el camino que siguen los reactivos para convertirse en los productos [38]. Adicional, nos brinda información importante acerca de la etapa controlante de la adsorción.

La cinética empleada para la eliminación de la amoxicilina mediante la técnica fenton y según las diferentes referencias no da una aproximación en el conocimiento de los valores que son necesarios para que el equilibrio se alcance rápidamente y a su vez se den los procesos de adsorción en su totalidad.

5.2 Pseudo orden.

Se habla de pseudo-primer orden, cuando en una reacción hay exceso de uno de los reactantes, lo que genera que su concentración no cambie apreciablemente con el tiempo, esto hace que la cinética no nos revele información relevante de velocidad de reacción hablando en términos de concentración de esa sustancia [39].

5.3 Procesos enfocados en la cinética de eliminación de antibióticos basados en la literatura.

5.3.1 Arcillas naturales y pilareadas con hierro como potenciales absorbentes de antibióticos.

La tesis de grado estudia los potenciales absorbentes de antibióticos como la ciprofloxacina (CPX). Los resultados fueron obtenidos utilizando los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden donde los parámetros estimados arrojaron los respectivos valores para las regresiones no lineales.

Tabla 10. Parámetros obtenidos para las cinéticas de adsorción de TC sobre Si-PILC y AN para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

		AN	10	Fe-PILC	
				20	40
<i>Pseudo-primer orden</i>	$q_e(\text{mg/g})$	20,7	37,6	29,6	44,1
	$k_1(\text{min}^{-1})$	1,81	3,71	4,09	9,79
	R^2	0,98	0,83	0,83	0,99
<i>Pseudo-segundo orden</i>	$q_e(\text{mg/g})$	21,5	39,9	31,4	45,2
	$k_2(\text{gr}/(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$	0,18	0,14	0,19	0,54
	R^2	0,99	0,92	0,90	1,00

Nota. la tabla respesenta los valores de distinos parametros que se presentan segun el modelo de pseudo primer y segundo orden. Tomado de tesis de grado Arcillas naturales y pilareadas con hierro como potenciales absorbentes de antibióticos.

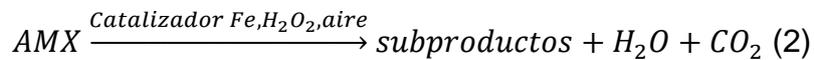
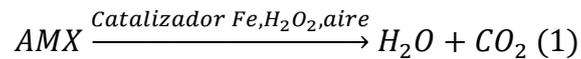
La tabla anterior presenta un coeficiente de correlacion superior al 0,98 en AN y Fe-PILC 40 por lo cual una cinetica de pseudo primer o segundo orden serian los modelos de ajuste adecuados, para el caso de Fe-PILC 10 y Fe-PILC 20 los coeficiente de correlacion son menores y se demostró que los estudios ajustados al Fe-PILC 40 no pueden ser utilizados en este caso ya que se obtienen resultados no concluyentes.

En el caso de los antibioticos y del Fe-PILC 40 el equilibrio de la reaccion se alcanza rapidamente con un tiempo de 5 horas de contacto mientras que Fe-PILC 10 y Fe-PILC tardan de 10 a 15 horas de contacto.

5.3.2 Evaluación de la remoción de amoxicilina mediante el uso de bentonita modificada por la técnica de delaminación.

En la referencia “Evaluación de la remocion de Amoxicilina Mediante el uso de bentonita modificada por la tecnica de delaminacion” plantean una reacción tipo ideal, teniendo en cuenta las condiciones y los parámetros de reacción con el antibiotico a temperatura de $18\pm 2^\circ\text{C}$, con presencia de catalizador Fe, O_2 , y H_2O_2 con flujo constante. Se desea obtener H_2O , CO_2 , pero estos se obtienen a largos tiempos por lo cual plantean la segunda reacción donde tienen otros subproductos, de esta se obtienen la degradación total de la molécula, pero sin la mineralización completa.

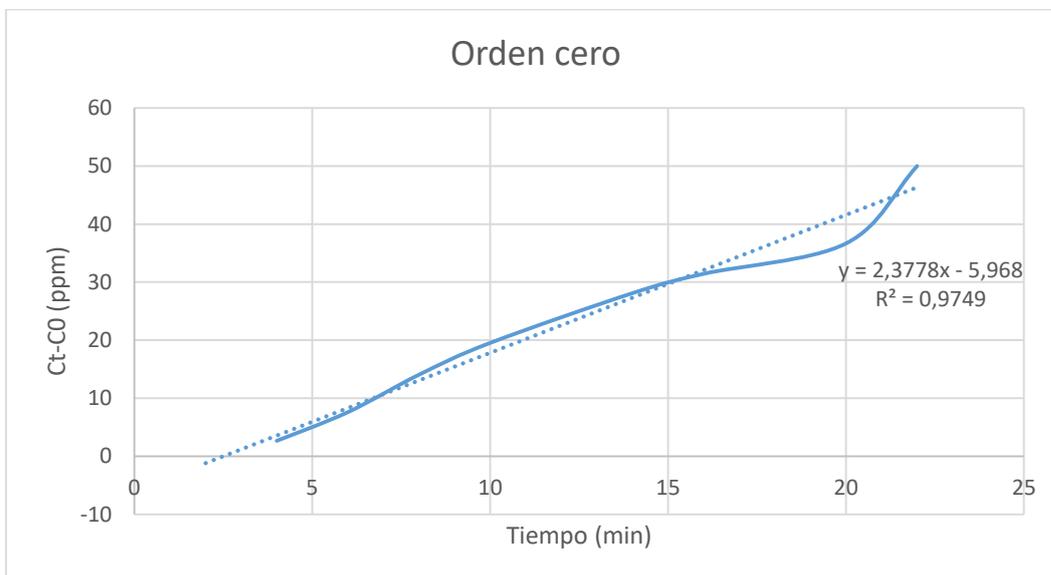
Reacción 1 y 2. Reacciones degradación de AMX.



Para la evaluación del grado de adsorción del catalizador de hierro soportado en una arcilla modificada por delaminación, las isothermas de Freundlich evidenciaron un coeficiente de correlación bajo por lo que se concluye que la degradación del emergente ocurre por un proceso de oxidación tipo Fenton y no por un proceso de adsorción. La reacción se comporta como una de pseudo primer si el reactivo en exceso es el peróxido de hidrogeno.

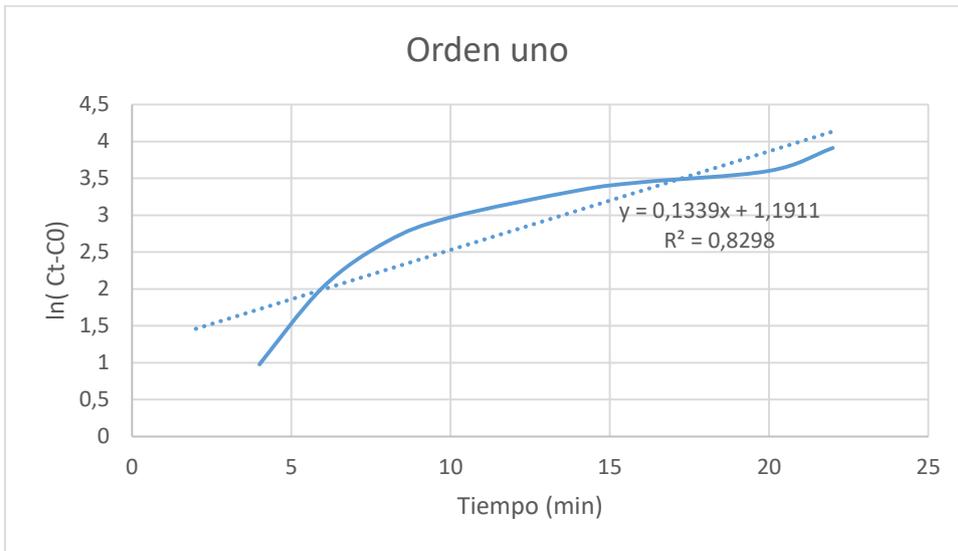
Las isothermas muestran el cambio de concentración de amoxicilina durante 20 minutos para la determinación del orden reacción del proceso de degradación.

Grafica 11. Representación de orden cero para la reacción tipo Fenton.



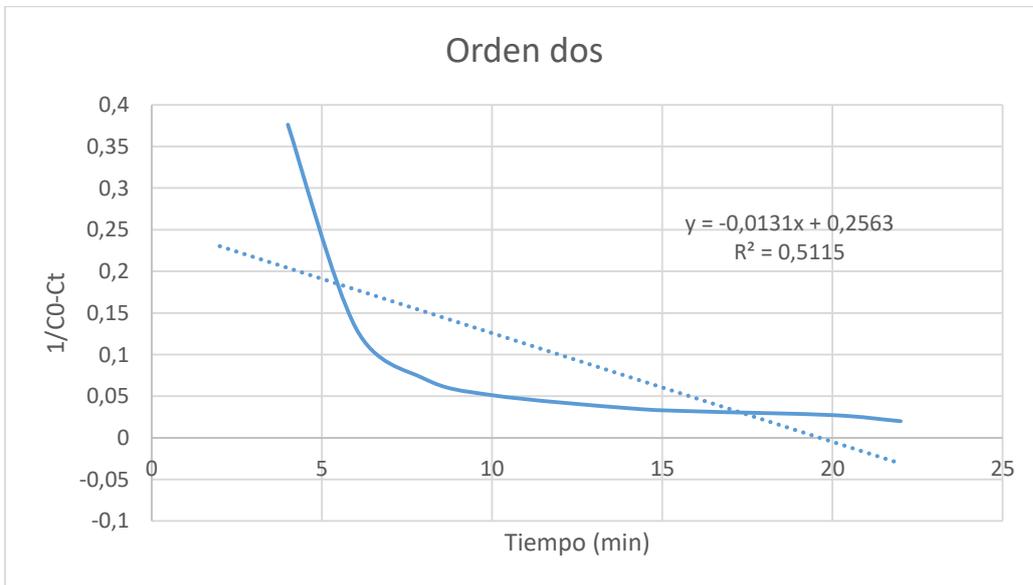
Nota. La grafica representa el comportamiento no lineal de la reacción. Tomado de Evaluación de la remocion de Amoxicilina Mediante el uso de bentonita modificada por la tecnica de delaminacion.

Grafica 12. Representación de orden uno para la reacción tipo Fenton.



Nota. La grafica representa el comportamiento no lineal de la reacción. Tomado de Evaluación de la remocion de Amoxicilina Mediante el uso de bentonita modificada por la tecnica de delaminacion.

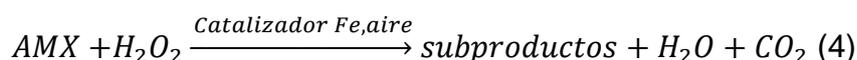
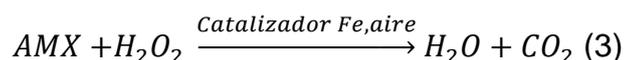
Grafica 13. Representación de orden dos para la reacción tipo Fenton.



Nota. La grafica representa el comportamiento no lineal de la reacción. Tomado de Evaluación de la remocion de Amoxicilina Mediante el uso de bentonita modificada por la tecnica de delaminacion.

Determinaron que la reacción de amoxicilina presentó un pseudo-primer orden de reacción ya que los órdenes cero, uno y dos no se ajustaron a una tendencia lineal, por lo que establecieron que el peróxido de hidrógeno actúa como reactivo en exceso en una relación de 50ppm de AMX/ 3400ppm de H₂O₂, por esta razón las reacciones 1 y 2 se modificaron a las reacciones 3 y 4.

Reacciones 3 y 4. Reacciones de degradación de AMX.

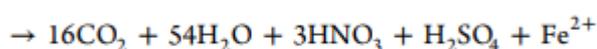


5.3.3 Redes neuronales artificiales, optimización y modelado cinético de degradación de la amoxicilina del proceso Photo-Fenton utilizando catalizador de ferrioxalato con soporte de montmorillonita con pilares de aluminio.

En esta referencia se expone el uso de una arcilla montmorillonita con una capacidad de intercambio catiónico bastante alta alcanzando un valor de 108,4 mequiv/100g de arcilla lo cual es influyente en la capacidad de adsorción. Debido a la complejidad del proceso Photo-Fenton con un cálculo matemático, se expone una red neuronal que es una técnica de modelamiento y a su vez se usó la técnica de metodología de superficie respuesta, la cual mostraba la relación entre el proceso de degradación de variables de AMX (dosis del catalizador, dosis de peróxido, tiempo y concentración inicial del AMX) con la variable de salida se exponía a su vez la degradación de eficiencia.

Con estas técnicas se pudo llegar a obtener un diseño de experimentos las variables que influían en el proceso de degradación de AMX donde se tomó como primera reacción sin catalizador con un método estequiométrico como se plantea en la siguiente reacción.

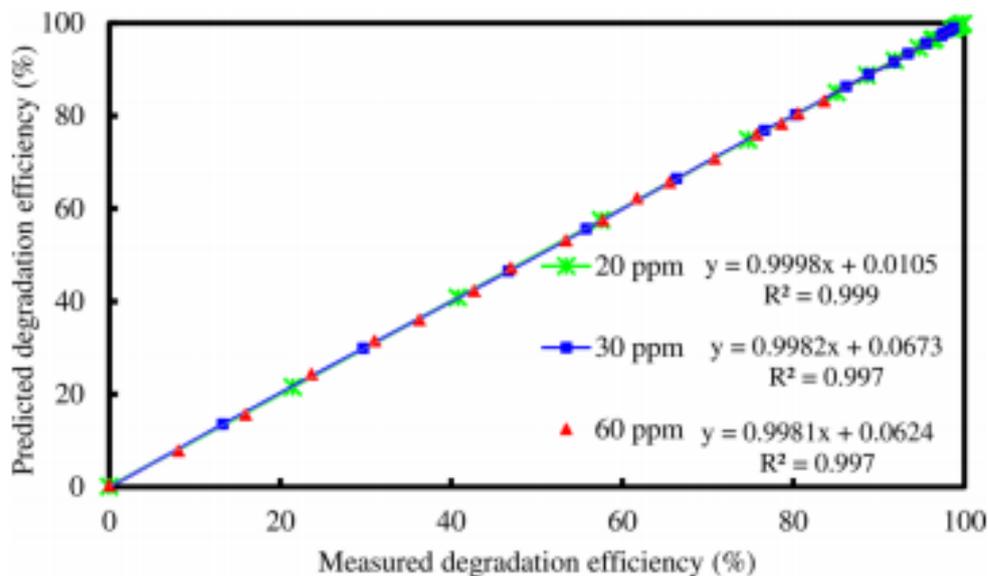
Reacción 5. Proceso degradación de AMX sin catalizador.



A su vez, en el desarrollo de los modelos de redes neuronales se identificó que la dosis de H₂O₂, la carga del catalizador, el tiempo de tratamiento, afectaba la degradación de la AMX.

Los resultados de la validez de ANN probados, son expuestos en concentración de datos experimentales de 20,40 y 60 ppm.

Grafica 14. Comparación entre valores predichos y experimentales de la salida.



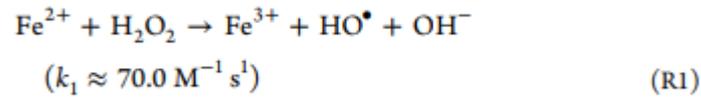
Nota. La gráfica representa el porcentaje de la eficiencia de degradación prevista vs el porcentaje de la eficiencia de degradación medida. Tomado de Redes neuronales artificiales, optimización y modelado cinético de degradación de la amoxicilina del proceso Photo-Fenton con aluminio. Catalizador de ferroxalato con soporte de montmorillonita con pilares.

Estos resultados mostraron una correlación muy alta (R_2) el cual aumentó de 0,997 a 0,999 ya que la concentración inicial se reduce de 60 a 20 ppm, por lo cual se tomó con la concentración de correlación 40 ppm de 0,997.

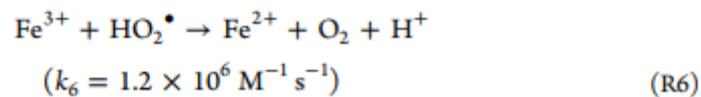
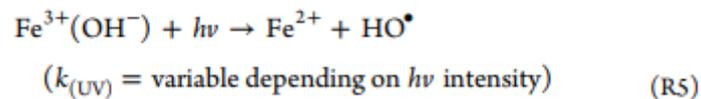
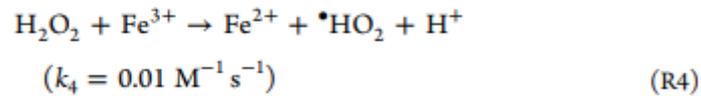
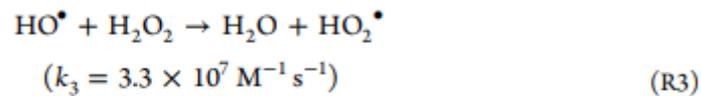
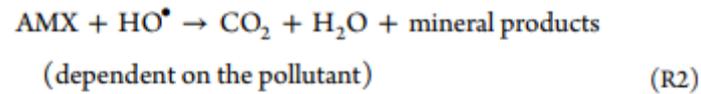
Para la cinética desarrollada en el proceso de degradación se tiene:

Las etapas de la reacción son la iniciación, propagación y terminación de la cadena.

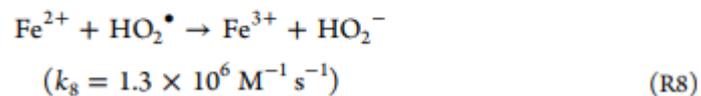
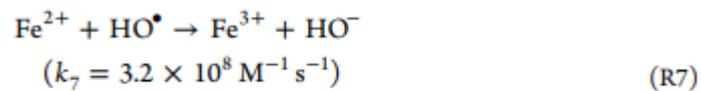
Iniciación:



Propagación:



Terminación:



La ecuación de la velocidad para la degradación de AMX se puede representar como:

$$\Gamma_{\text{AMX}} = -\frac{d[\text{AMX}]}{dt} = k_2[\text{AMX}][\text{HO}^\bullet]$$

Es importante destacar que para la disminución de degradación el aumento de la dosis de H₂O₂ de 10 a 20% de exceso mejoró la degradación de AMX.

El estudio de optimización en el uso de la metodología de superficie de respuesta también confirmó este mismo resultado. La condición óptima para degradar el 97,87%

de 40 ppm de AMX era 21,54% de exceso de H₂O₂ dosis, 2,24 g de AIPMC (El catalizador de montmorillonita con pilares de aluminio) en 10 min de tiempo de degradación. El resultado experimental de la validación mostró una variación del 2,47%, obtenido por una interferencia del estudio de laboratorio. El modelo matemático desarrollado para la cinética de degradación mostró valores altos de R^2 significan un alto grado de correlación. Ambos el resultado de AIPMC carga y H₂O₂ dosis mostró aumento mejorado en la tasa de degradación de AMX como se muestra por las constantes de velocidad para la degradación de AMX evaluadas a partir del modelo matemático desarrollado. [44]

5.3.4 Nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni soportadas en arcilla utilizadas para la degradación de amoxicilina en medio acuoso

El artículo *“Nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni soportadas en arcilla utilizadas para la degradación de amoxicilina en medio acuoso”* evalúa la efectividad de remoción del emergente con una concentración inicial de 60 mg L⁻¹ durante 60 minutos de prueba utilizando bentonita como mecanismo de soporte.

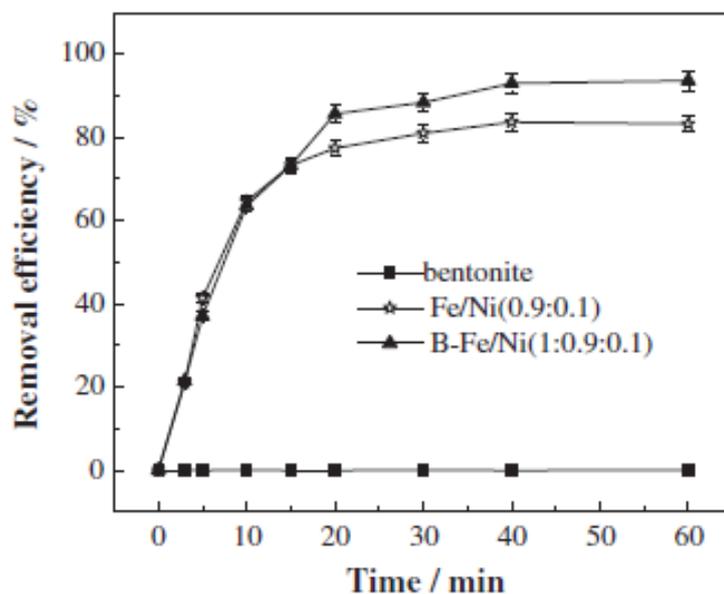
La comprobación se realiza mediante técnicas de microscopia de barrido (SEM) la cual muestra la disminución de la formación de óxidos de hierro en el soporte Fe/ Ni y la formación de óxidos en el soporte B-Fe/Ni se refleja en la difracción de rayos X (XRD)

Los resultados obtenidos gracias a la caracterización muestran que el porcentaje de degradación del emergente es más alto si se utilizan nanopartículas de B- Fe/Ni con un 94% de eliminación de amoxicilina, mientras que al utilizar nanopartículas de Fe/Ni solo se obtuvo un porcentaje del 84%. Para mejorar la efectividad de la remoción se implementó bentonita como soporte.

La caracterización del B-Fe/Ni se realizó mediante varias técnicas como la espectroscópica de fotoelectrones de rayos X (XPS), la eliminación del emergente presenta una cinética de reacción de pseudo primer orden según el mecanismo de reacción donde la degradación comenzó con la apertura del anillo b-lactámico

produciendo ácido peniciloico, luego se produce la oxidación del soporte B – Fe/Ni obteniendo moléculas separadas de amoxicilina, hidrogeno y radicales hidroxilos [45]

Grafica 15. Degradación de amoxicilina utilizando varios metales a diferentes condiciones.



Nota. La grafica representa el porcentaje de remoción de AMX a medida que pasa el tiempo utilizando diferentes metales como soporte catalítico. Tomado de Artículo Nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni soportadas en arcilla utilizadas para la degradación de amoxicilina en medio acuoso.

Por los porcentajes de degradación hallados y por el medio en que se dio la relación en donde el peróxido de hidrógeno se encontraba en exceso, los autores proponen la cinética de reacción de pseudo primer orden.

CONCLUSIONES

Al verificar los estudios de los materiales arcillosos utilizados como catalizadores para la remoción de antibióticos se concluye que la arcilla pilarizada tiene una buena conversión del fármaco, disminuyendo su concentración incluyendo la transformación a otras especies orgánicas, es decir que la arcilla es buen agente catalítico.

La bentonita modificada por la técnica de delaminación es mejor adsorbente que la natural ya que las áreas bajo la curva de los picos cromatográficos obtenidos para la amoxicilina son menores para la delaminada que la natural. De esta forma, es necesaria la modificación por la técnica de delaminación para la bentonita, ya que esta aumenta el área superficial del contacto del sólido la cual es una de las características más importantes a tener en cuenta para el proceso de adsorción.

Se concluye que Fe-PILC posee mayor capacidad de adsorción y esta va sujeta a la estructura porosa de los materiales y los sitios nuevos de superficie.

Dentro del análisis expuesto se evidencio que los diferentes parámetros que afectan la remoción de antibióticos por medio de la reacción fenton deben estar en rangos óptimos para que el proceso sea eficiente y así obtener el mayor porcentaje de eliminación del emergente.

Al evaluar las condiciones de temperatura se concluye que las reacciones tipo fenton se desarrollan de manera endotérmica por lo cual se debe operar a temperaturas entre 20 y 50 °C aproximadamente teniendo en cuenta que en un rango entre 30 y 70 °C se presenta una desestabilización y degradación del peróxido de hidrógeno que en este caso es el agente oxidante.

Al evaluar la concentración del agente oxidante y la concentración del catalizador se evidencia que con una menor concentración de peróxido de hidrogeno y una mayor concentración de Fe aumenta el porcentaje de reducción del DQO lo cual favorece el proceso de remoción recordando que, una disminución del DQO representa una eliminación efectiva de contaminantes orgánicos.

Se evidencia que el pH de operación ideal es un pH entre 2,3 y 2,5 en donde se presenta una máxima velocidad de reacción, los pH mayores a 4 aumentan la

precipitación del hidroxilo y disminuyen la velocidad de reacción y un pH ácido menor a 2,0 ralentiza la reacción.

Las revisiones de los procesos enfocados a cinética de eliminación de amoxicilina arrojan que un ordenamiento de pseudo primer orden es el ideal ya que la concentración del reactante no cambia a medida que transcurre la reacción.

Trabajo realizado en el marco del proyecto: Evaluación de sólidos con estructura laminar en la síntesis de catalizadores de Fe y Mn, para la remoción del contaminante emergente amoxicilina mediante la técnica tipo Fenton. Proyecto 20078 financiado por la Vicerrectoría de Investigación de la PUJ.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] KÜMMERER, Klaus. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. En: Chemosphere. Vol. 75. 2009. p. 417-434.
- [2] UN periodico digital, “Sistema de Tratamiento Elimina Antibioticos en Aguas Residuales”, 10, Agosto, 2020, [En línea], Disponible en: <https://unperiodico.unal.edu.co/pages/detail/sistema-de-tratamiento-elimina-antibioticos-en-aguas-residuales/>
- [3] A. Álvarez Carrera, C. M. (2002). *Prescripción de antibióticos en el paciente ambulatorio*. [En Línea]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/82510126.pdf>, [Acceso: 10septiembre,2020].
- [4] ANDREOZZI, Roberto. Et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. En: Journal of Hazardous Materials. Vol. 122. 2005. p. 243-250
- [5] C, Garcia, P, Gortáres, P, Drogui, “Contaminantes Emergentes: Efectos Y Tratamientos de Remoción, Revista Química Viva. Agosto. 2011. [Online]. Disponible en: <http://www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/v10n2/garcia.pdf>. [Acceso: 10 septiembre, 2020]
- [6] Consumer Eroski, “Contaminantes Emergentes ¿Como nos afectan?” 5, Diciembre, 2017, [En Línea], Disponible en: <https://www.consumer.es/medio-ambiente/contaminantes-emergentes-como-nos-afectan.html>, [Acceso: 10septiembre,2020].
- [7] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S. y Wert E, 2005. Fate of endocrine-disrupter, pharmaceuticals and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment process, Env. Sci. Technol. 39: 6649-6663.
- [8] JOHNSON, A. C.; SUMPTER, J. P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. Environmental Science & Technology, v. 35, n. 24, p. 4697- 4703, 2001. <http://dx.doi.org/10.1021/es010171j>
- [9] SERVOS, M. R.; BENNIE, D. T.; BURNISON, B. K.; JURKOVIC, A.; MCLINNIS, R.; NEHELI, T. et al. Distribution of estrogens, 17-β estradiol and estrone in Canadian municipal wastewater treatment plants. Science of the Total Environment, v. 336, p. 155-170, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.025>

- [10] B.Rosales , C. Valdez, E. (n.d.). Contaminantes emergentes. [En Linea]. Disponible en: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/12518>
- [11] Arslan I, Dogruel S, Baykal E y Gerone G, 2004. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. *Journal of Environment Manager* 73 (2):155-163.
- [12] Sirtori C, Zapata A, Oller I, Gernjak W, Agüera A y Malato S, 2009. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Reserch* 43: 661-668
- [13] Guggenheim S. y Martin R.Y. Definition of Clay and Clay Minerals, Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *Clays and Clay Minerals* 43 (1995) 255
- [14] Lombardi B. Caracterización y optimización de montmorillonita de la Norpatagonia Argentina para su utilización como adsorbentes de pesticidas, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata (2004).
- [15] E. Gutiérrez Ríos. Bentonitas Españolas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Patronato “Juan de la Cierva” de Investigación Técnica, Madrid (1949).
- [16] Carriazo, J. G., Molina, M. F., & Saavedra, M. J. (2009). Arcillas pilarizadas: un proyecto de síntesis inorgánica en el laboratorio. *Revista educación en ingeniería*, 26-31.
- [17] PÉREZ, Alejandro. Diseño de catalizadores de metales de transición a partir de materiales con estructura laminar, promovidos con tierras raras para la oxidación de COVs. Bogota.2012.245p.Trabajo de investigación (Doctor en Ciencias Químicas). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ciencias
- [18] R. Cuevas, (2009), Metodos de Preparacion de Catalizadores Solidos, [En Linea], Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Perparacion_7191.pdf
- [19] (2019), Tecnicas De Caracterizacion, [Online], Disponible en: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n_Conceptos_generales.pdf?sequence=8&isAllowed=y
- [20] Icaiuma. Microscopía Electrónica de Barrido. (2016). [En Linea] Disponible en: <http://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>

- [21] | Lamarx. Sortometría, (2018). [En línea], Disponible en: <http://lamarx.famaf.unc.edu.ar/?q=sortometr%C3%ADa>
- [22] Safarzadeh-amiri, A., Bolton, R. R., & Cater, S. R. (1996). Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy*, 439-443.
- [23] Oliveira C, Alves A, Madeira LM (2013) Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*
- [24] J. García Herrera. (2014). Procesos Fenton y Foto-Fenton para el Tratamiento de Aguas Residuales de Laboratorio Microbiológico Empleando Fe_2O_3 Soportado en Nanotubos de Carbono. [En línea]. Disponible en: <https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/11853/GarciaHerreraJulianCamilo2014.pdf;sequence=1>
- [25] GilPavas, E., Rojas, V., & Daniel, C. (2011). Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de Ingeniería de Procesos. *Cuadernos de Investigación*, 1-68
- [26] Domenech, X., Wilson, F., Jardim, W., & Litter, M. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: M.A. Blesa & B. Sánchez (editores), *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Colección Documentos Ciemat, (Capítulo 1).
- [27] Carneiro PA, Nogueira RFP, Zaroni MVB (2007) Homogeneous photodegradation of CI Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments* 74(1):127-132
- [28] Pontes, R.F., Moraes, J.E., Machulek, A.Jr., & Pinto, J.M. (2010). A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* 176 (1-3), 402-413.
- [29] Pignatello, J., Oliveros, E., & Mackay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environmental Science and Technology*, 1-84.

- [30] Ghosh, P., Samanta, A.N., & Ray, S. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 88 (6), 1021-1026
- [31] Torrades, F., García-Montaña, J., Doménech, X., Núñez, L., & García-Hortal, J. (2004). Decolorisation and mineralisation of homo- and hetero-bireactive dyes under Fenton and photo-Fenton conditions. *Coloration Technology*, 188-194.
- [32] Arslan-Alaton, I., Tureli, G., & Olmez-Hanci, T. (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response Surface methodology. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 142-153.
- [33] Homem, V., Dias, Z., Santos, L., & Alves, A. (2009). Preliminary feasibility study of benzo(a) pyrene oxidative degradation by Fenton treatment. *Journal of Environmental and Public Health* 2009, 1 - 6.
- [34] Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36 (4), 1034-1042.
- [35] Levchuk, I., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2014). Overview of technologies for removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from water. *Science of The Total Environment* 476-477, 415-433.
- [36] K.Yankin. (2016). "Arcillas Naturales y Pilareadas con Hierro como Potenciales Adsorbentes de Antibióticos". [En línea]. Disponible en: <http://rdi.uncoma.edu.ar/bitstream/handle/123456789/15236/7%20Karina%20Yanquin%202019.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [37] S. Camelino, M. Minchiotti, M. Bariles, R. Padilla y J. Colazo. "Optimización de un procedimiento para la determinación de oro mediante espectrofotometría UV/Vis". *Rev. Investig.*, Vol 32, n.º2. Julio, 2018. [Online]. Disponible en: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762018000200414
- [38] Quimbiotec, Cinética de las Reacciones Químicas, [Online], Disponible en: https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/quimbiotec_termo_files/Temas%20y%20programa%20de%20Termino/Tema%206%20ByN.pdf

[39] A. Moreno, "Cinética Química", [En línea], Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CINETICAQUIMICAACTUALIZADO_19881.pdf

[40] Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución, [En línea], Disponible en: <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8248/4/T4cromatliquid.pdf> , (Capítulo 4)

[41] Universidad Nacional, "Técnicas Cromatográficas", Universidad Nacional Autónoma De México, [En línea]. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/M.Cromatograficos_6700.pdf [Acceso: 10 septiembre, 2020]

[42] CIENCIAONTHECREST, "Cromatografía de Exclusión por Tamaño", 15, Agosto, 2020, [En línea], Disponible en: <https://cienciaonthecrest.com/2015/08/15/cromatografia-de-exclusion-por-tamano/#:~:text=La%20cromatograf%C3%ADa%20de%20exclusi%C3%B3n%20por,funci%C3%B3n%20de%20sus%20tama%C3%B1os%20moleculares>. [Acceso: 10 septiembre, 2020]

[43] P. Hernández, (2018), "Métodos Cromatográficos Aplicados Al Análisis de Aguas de Consumo y Residuales", universidad nacional de educación a distancia, [En línea]. Disponible en: http://espacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:masterCienciasCyTQProhner/Rohner_Hernandez_Pablo_TFM.pdf

[44] OB. Ayodele, H.S. Auta y N. MdNor. (2013). Redes neuronales artificiales, optimización y modelado cinético de degradación de la amoxicilina del proceso Photo-Fenton utilizando catalizador de ferrioxalato con soporte de montmorillonita con pilares de aluminio. [En línea]. Disponible en: https://www.academia.edu/3407529/Artificial_Neural_Networks_Optimization_and_Kinetic_Modeling_of_Amoxicillin_Degradation_in_Photo_Fenton_Process_Using_Aluminum_Pillared_Montmorillonite_Supported

[45] W. Xilulan, C. Zhengxian, C. Zuliang, M. Mallavarapu y N. Ravendra. (2014). Nanopartículas Bimetálicas de Fe/Ni Soportadas en Arcilla Utilizadas para la Degradación Reductora de Amoxicilina en Solución Acuosa: Caracterización y

Cinética. [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775713009126#!>

[46] F. Fernández. (2015). Adsorción de Antibióticos Sobre Bentonitas Naturales y Modificadas. [En línea]. Disponible en: <http://rdi.uncoma.edu.ar/bitstream/handle/123456789/15235/1%20Fernando%20Fernandez%202015.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

[47] M. Cañón Alvarado. (2018) “Degradación de Amoxicilina Mediante la Reacción Fenton Usando Arcillas Pilarizadas con Fe/Al”. [En línea]. Disponible en: <http://repository.udistrital.edu.co/bitstream/11349/14456/1/Ca%C3%B1onAlvaradoMichael2018.pdf>

[48] A. Clemente, E. Chica, G. Peñuela, “Aplicación del proceso Fenton En el Tratamiento de Aguas Residuales de Origen Petroquímico”, Junio 2014, [Online], Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/inco/v16n2/v16n2a19.pdf>

[49] E. Herrera. (2013). Métodos de Remoción y Degradación de Antibióticos en Medio Acuoso. [En línea]. Disponible en: <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/14369/407831.pdf?sequence=1>

[50] N. Gonzales. (2013). Estudio de la Eliminación de Contaminantes Emergentes en Aguas Mediante Procesos de Oxidación Avanzados. [En línea]. Disponible en: https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/308120/NDLCG_TESIS.pdf?sequence=1&isAllowed=y

[51] W. P, Y. Y, Snyder S. y Wert E. (2002). “Removal of the natural hormone estrone from solution using nanofiltration and reverse osmosis” Environ. Sci. Technol. 37: 182-188

[52] Prato, D. (2007). “procesos avanzados de oxidacion de compuestos fenolicos en efluentes industriales”. Universidad iberoamericana. [En línea]. Disponible en: <http://www.bib.uia.mx/tesis/pdf/014876/014876.pdf>

[53] M, Casas. M, Briceño (2019) “Evaluación de la remoción de amoxicilina mediante el uso de bentonita modificada por la técnica de delaminación” [En línea]. Disponible en: <https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7773/1/6142380-2020-1-IQ.pdf>

[54] Y. Kong, L. Wang, Y. (2019) "Lignin xanthate resin–bentonite clay composite as a highly effective and low-cost adsorbent for the removal of doxycycline hydrochloride antibiotic and mercury ions in water". Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389419300263>

ANEXOS

Anexo A

Las recomendaciones se enfocan a desarrollar un trabajo experimental en las que se tengan en cuenta las variables y procesos estudiados en el presente trabajo que se podrían agrupar en:

1. Establecer métodos de modificación por pilarización y delaminación de arcillas para la obtención de catalizadores con metales soportados, que sean activos, selectivos y estables en la oxidación catalítica de contaminantes emergentes tipo fármaco.
2. Determinar la actividad y selectividad de los sólidos sintetizados y modificados en reacciones de oxidación catalítica de fármacos presentes en fase acuosa, mediante la técnica de Fenton.
3. Evaluar y optimizar las variables propias de los procesos fenton para la degradación de fármacos incluido la amoxicilina tanto en aguas sintéticas como reales, usando como guía activa los resultados de este estudio teórico.