

**EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE AMOXICILINA MEDIANTE EL USO DE
BENTONITA MODIFICADA POR LA TÉCNICA DE DELAMINACIÓN**

**MARÍA ALEJANDRA BRICEÑO DUQUE
MARÍA FERNANDA CASAS LEÓN**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2020**

**EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE AMOXICILINA MEDIANTE EL USO
DE BENTONITA MODIFICADA POR LA TÉCNICA DE DELAMINACIÓN**

**Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERAS QUÍMICAS**

**Director,
ALEJANDRO PÉREZ FLÓREZ
Químico, M.Sc.,Ph.D.**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA INGENIERIA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2020**

Nota de Aceptación

Ing. Ginna Paola Trujillo Pérez

Ing. Nubia Liliana Becerra Ospina

Bogotá D.C., Febrero 2020

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. Mario Posada García Peña

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectoría Académica y de Posgrados

Dra. Ana Josefa Herrera Vargas

Secretaria General

Alexandra Mejía Guzmán

Decano Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

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.

AGRADECIMIENTOS

A nuestro director de tesis, Alejandro Pérez, por brindarnos la confianza y la oportunidad de desarrollar este proyecto de investigación, con el cual culminamos esta etapa de la vida. Agradecemos por guiarnos con paciencia y dedicación en cada paso que dimos durante este proceso y por compartir con nosotras su amabilidad y cariño.

Al grupo de investigación (ITAM) de la Pontificia Universidad Javeriana, por abrirnos sus puertas y hacernos partícipes de este maravilloso equipo. Agradecemos a Julián Patiño, Paula Meneses y Loren Lugo, por apoyarnos y enseñarnos a analizar diferentes perspectivas que nos sirvieron para culminar exitosamente el objetivo de este proyecto.

A nuestras familias por el amor y apoyo incondicional porque sin ellos este sueño no sería posible. Y finalmente a nuestros amigos Gustavo (Púlpito) Duarte y Dani Otálora que nos acompañaron durante toda la carrera e hicieron este proceso inolvidable.

Y a todas las personas que de una u otra forma hicieron parte de este gran proyecto.

Maria Alejandra Briceño Duque.

Maria Fernanda Casas León.

CONTENIDO

| | pág. |
|---|------|
| 1. MARCO TEÓRICO | 22 |
| 1.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA | 22 |
| 1.1.1 Contaminantes emergentes | 25 |
| 1.2 TECNOLOGIAS PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINATES EMERGENTES | 29 |
| 1.2.2 Adsorción | 30 |
| 1.2.3 Procesos biológicos | 30 |
| 1.2.4 Tratamientos combinados | 30 |
| 1.2.5 Procesos de oxidación avanzada (AOP's) | 30 |
| 1.2.6 Procesos tipo Fenton | 31 |
| 1.3 ARCILLAS | 32 |
| 1.3.1 Bentonita | 32 |
| 1.3.2 Modificación de arcillas | 36 |
| 1.4 SÍNTESIS DE CATALIZADORES | 39 |
| 1.4.1 Técnicas de impregnación | 42 |
| 1.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS | 43 |
| 1.5.1 Difracción de rayos X (DRX) | 44 |
| 1.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 44 |
| 1.5.3 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) | 45 |
| 1.5.4 Carbono orgánico total | 45 |
| 1.5.5 Espectrofotometría transformada de Fourier infrarroja (FTIR) | 46 |
| 1.6 CINÉTICA QUÍMICA | 46 |
| 1.6.1 Velocidad de reacción | 46 |
| 1.6.2 Ley de velocidad | 47 |
| | |
| 2. DELAMINACIÓN DE LA BENTONITA | 48 |
| 2.1 METODOLOGÍA | 48 |
| 2.2 RESULTADOS | 50 |
| 2.2.1 Proceso de delaminación | 50 |
| 2.2.2 Caracterización de la bentonita delaminada- Difracción de Rayos X (DRX) | 52 |
| 2.2.3 Caracterización de la bentonita delaminada-Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) | 53 |
| 2.2.4 Caracterización de la bentonita delaminada-Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) | 58 |

| | |
|---|-----|
| 3. PROCESO DE ADSORCIÓN PARA LA REMOCIÓN DE AMOXICILINA..... | 61 |
| 3.1 METODOLOGÍA | 61 |
| 3.2 RESULTADOS | 63 |
| 3.2.1 Seguimiento de la adsorción por medio de Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-VIS) | 63 |
| 3.2.2 Seguimiento de la adsorción por Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) | 67 |
| 4. REACCIÓN TIPO FENTON | 69 |
| 4.1 METODOLOGÍA | 69 |
| 4.2 RESULTADOS | 72 |
| 4.2.1 Seguimiento de la degradación de Amoxicilina-Carbono orgánico total (TOC) | 72 |
| 4.2.2 Caracterización de los sólidos impregnados-Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) | 73 |
| 4.2.3 Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) | 77 |
| 4.2.4 Seguimiento de la reacción tipo Fenton- Cromatografía de líquidos con espectrómetro de masas (LC-MS) | 78 |
| 4.2.5 Lixiviados después de la reacción | 85 |
| 5. CINÉTICA DE LA REACCIÓN | 86 |
| 5.1 PSEUDO PRIMER ORDEN | 86 |
| 5.2 GRADO DE ADSORCIÓN DEL CATALIZADOR | 88 |
| 6. CONCLUSIONES | 90 |
| 7. RECOMENDACIONES | 91 |
| BIBLIOGRAFÍA | 91 |
| ANEXOS | 100 |

LISTA DE IMÁGENES

| | pág |
|---|-----|
| Imagen 1. Ciclo del agua | 23 |
| Imagen 2. Fuentes de contaminación antibiótica | 27 |
| Imagen 3. Estructura básica de la Penicilina. | 28 |
| Imagen 4. Estructura de la amoxicilina | 29 |
| Imagen 5. Estructura básica de la arcilla | 32 |
| Imagen 6. Estructura de la bentonita | 33 |
| Imagen 7. Capacidad de intercambio catiónico de la bentonita | 35 |
| Imagen 8. Estructura de una arcilla pilarizada | 37 |
| Imagen 9. Mecanismo ultrasónico | 38 |
| Imagen 10. Estructura de la una arcilla delaminada | 39 |
| Imagen 11. Impregnación vía húmeda | 42 |
| Imagen 12. Impregnación vía seca | 43 |
| Imagen 13. Metodología empleada en la delaminación de la bentonita | 49 |
| Imagen 14. Arcilla natural / Arcilla delaminada | 50 |
| Imagen 15. Comportamiento de la arcilla durante la delaminación | 52 |
| Imagen 16. Difractograma para la bentonita natural y delaminada | 53 |
| Imagen 17. Difractograma de la bentonita delaminada | 53 |
| Imagen 18. Micrografía de la bentonita natural | 54 |
| Imagen 19. Micrografías de la bentonita delaminada | 54 |
| Imagen 20. Mapeo elemental de la arcilla delaminada | 56 |
| Imagen 21. Elementos presentes en la arcilla delaminada | 57 |
| Imagen 22. Espectro de infrarrojo para la bentonita delaminada | 59 |
| Imagen 23. Espectro de infrarrojo para la bentonita natural y delaminada | 60 |
| Imagen 24. Metodología empleada para el proceso de adsorción de la bentonita natural y delaminada | 62 |
| Imagen 25. Espectro infrarrojo de la bentonita delaminada antes y después de la adsorción | 68 |
| Imagen 26. Metodología empleada para la síntesis de catalizadores y reacción tipo Fenton | 71 |
| Imagen 27. Análisis elemental del catalizador de Fe | 74 |
| Imagen 28. Mapeo elemental del catalizador de Fe | 75 |
| Imagen 29. Catalizador mixto de Cu-Fe (2:1) | 76 |
| Imagen 30. Catalizador de Cu | 76 |
| Imagen 31. Espectro infrarrojo del catalizador de Fe antes y después de la reacción | 77 |
| Imagen 32. Cromatogramas de la amoxicilina; adsorbentes y catalizadores a 30 minutos de reacción | 79 |
| Imagen 33. Cromatograma del seguimiento de la degradación de amoxicilina sin presencia de catalizador | 81 |
| Imagen 34. Cromatograma del seguimiento de la degradación de amoxicilina utilizando aire y catalizador | 82 |

Imagen 35. Cromatograma del seguimiento de la degradación de amoxicilina con el sistema tipo Fenton

84

LISTA DE TABLAS

| | pág |
|--|-----|
| Tabla 1. Contaminantes presentes en el agua | 24 |
| Tabla 2. Clasificación de los contaminantes presentes en el agua | 26 |
| Tabla 3. Porcentaje en peso de los elementos presentes en la bentonita delaminada | 58 |
| Tabla 4. Condiciones específicas de operación | 70 |
| Tabla 5. Porcentaje de conversión de Amoxicilina a los 180 min | 73 |
| Tabla 6. Porcentaje en peso de los elementos presentes en el catalizador de Fe | 74 |

LISTA DE ECUACIONES

| | pág |
|--|-----|
| Ecuación 1. Expresión general de la velocidad de reacción | 47 |
| Ecuación 2. Ley de velocidad | 47 |
| Ecuación 3. Expresión de velocidad para la reacción de AMX | 87 |
| Ecuación 4. Expresión de velocidad modificada para pseudo primer orden | 87 |
| Ecuación 5. Expresión de velocidad de forma diferencial | 87 |
| Ecuación 6. Expresión de velocidad de pseudo primer orden | 87 |
| Ecuación 7. Ecuación para determinar la k de la reacción | 88 |
| Ecuación 8. Velocidad de reacción con la constante y orden para el sistema catalítico | 88 |
| Ecuación 9. Ecuación linealizada de Freundlich | 89 |

LISTA DE ANEXOS

| | pág |
|---|-----|
| Anexo A. Adsorción de azul de metileno por medio de bentonita delaminada | 102 |
| Anexo B. Adsorción de amoxicilina por medio de carbón activado. | 103 |
| Anexo C. Complejo OXO-Fe (III). | 104 |
| Anexo D. Cálculos para la síntesis de catalizadores por impregnación de hierro, cobre y óxidos mixtos al 5% en peso. | 105 |
| Anexo E. Mapeo y análisis elemental para los catalizadores de Fe-Cu (1:1) y Fe-Cu (2:1). | 107 |
| Anexo F. Espectros FTIR de los catalizadores sintetizados. | 109 |
| Anexo G. Diseño experimental. | 112 |
| Anexo H. Construcción de la curva de calibración de amoxicilina. | 115 |
| Anexo I. Verificación de los órdenes de reacción. | 117 |
| Anexo J. Ficha de seguridad alcohol polivinílico (PVA) | 120 |

ABREVIATURAS

| | |
|-------------------------|---|
| °C: | Grados Celsius |
| µg/L: | Microgramo por litro |
| µm: | micrómetro |
| AMX: | Amoxicilina |
| cm: | Centímetro |
| DRX: | Difracción de rayos X |
| FTIR: | Infrarrojo por transformada de Fourier |
| g: | Gramo |
| ITAM: | Investigación en tecnología ambiental y de materiales |
| LS-MS: | Cromatografía de masas con espectro de masas |
| m²/g: | Metros cuadrados por gramo. |
| mg/L: | Miligramos por litro |
| min: | Minutos |
| ng/L: | Nanogramos por litro |
| nm: | Nanómetro |
| pH: | Potencial de hidrógeno. |
| ppb: | Partes por billón. |
| ppm: | Partes por millón |
| PVA: | Alcohol polivinílico |
| rxn: | Reacción |
| SEM: | Microscopía de Barrido Electrónico |
| TOC: | Carbono orgánico total |
| UV-VIS: | Ultravioleta – Visible |

GLOSARIO

ADSORCIÓN: termino que hace referencia al fenómeno físico en el cual una partícula líquida o gaseosa se une a la superficie de un sólido.

AGUAS RESIDUALES: se refiere a aquellas aguas que han sido contaminadas por diferentes sustancias que pueden ser orgánicas como la materia fecal y la orina e inorgánicas como residuos de ácidos, bases entre otros compuestos provenientes de la industria química, dichas aguas pueden representar un efecto nocivo tanto para el medio ambiente como para las personas.

AMOXICILINA: es un antibiótico derivado de la familia de las penicilinas, se utiliza comúnmente para tratar infecciones en oído, garganta, tracto urinario y la piel. Su presencia en los efluentes suele ser de bajas concentraciones, sin embargo, su permanencia en el agua puede provocar daños en el ecosistema.

CATALIZADOR: es aquella sustancia que permite modificar la velocidad con la que ocurre un proceso químico. En su generalidad el catalizador es de tipo sólido y puede tener revestimiento de algún metal.

CINÉTICA QUÍMICA: es aquella rama de la química que se encarga del estudio de la velocidad y rapidez con la que se lleva a cabo una reacción, específicamente, la cinética estudia el cambio de la concentración de los reactivos con respecto al tiempo.

CONTAMINANTES EMERGENTES: son aquellos compuestos cuya presencia en los diferentes medios se considera “nueva”, se caracterizan porque se presentan en bajas concentraciones y pueden ocasionar problemas en el medio ambiente y en las personas.

DEGRADACIÓN: es un proceso de modificación de las propiedades químicas de un elemento o sustancia, transformando moléculas complejas en otras más simples.

DELAMINACIÓN: técnica empleada para reorganizar la estructura interlaminar de las arcillas tipo bentonita con el fin de mejorar las propiedades físicas y químicas.

ESMECTITAS: es un tipo de mineral arcilloso que se caracteriza por tener una estructura cristalina de tres capas; una capa de alúmina y dos capas de sílice

FASE ACTIVA: es la sustancia responsable de que ocurra el proceso catalítico, puede ser un metal, un óxido, o la combinación de varios elementos.

IMPREGNACIÓN: método implementado para la síntesis de catalizadores heterogéneos, que permite anclar las fases activas a un soporte por medio del contacto entre el soporte y la solución que contiene el promotor en fase acuosa.

MINERALIZACIÓN: es la transformación química de una macromolécula orgánica a moléculas inorgánicas de bajo peso molecular, que a través de reacciones químicas de oxidación e hidrólisis pueden ser oxidadas a compuestos inorgánicos e inmovilizados en el suelo.

MAPEO: es la técnica implementada en la caracterización de sólidos, que identifica la distribución de los compuestos químicos presentes en la superficie del material.

SOPORTE CATALÍTICO: es la estructura sobre la cual se soportan las fases activas responsables de la actividad catalítica, en esta se favorece la dispersión de las fases gracias a su superficie porosa y alta área superficial.

REACCIÓN TIPO FENTON: es la reacción resultante de la interacción entre el peróxido de hidrógeno y sales de tipo férrico (Fe^{+3}), para la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ responsables de originar las reacciones de oxidación.

REPRODUCIBILIDAD: es la capacidad de reproducir varias veces el mismo experimento bajo las mismas condiciones y obtener los mismos resultados en las réplicas hechas.

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo fue evaluar la remoción de amoxicilina mediante las técnicas de adsorción y oxidación tipo Fenton. Como material de partida, para los dos experimentos se utilizó un mineral arcilloso (bentonita), el cual se modificó vía delaminación para aumentar su área superficial y generar una morfología meso y macroporosa, que le permitió desempeñarse como adsorbente, catalizador y soporte catalítico para los metales de Fe, Cu y óxidos mixtos.

Se determinó que la bentonita actuó como un soporte catalítico y presentó mayor eficiencia en la remoción de amoxicilina mediante el proceso de oxidación tipo Fenton, que en comparación a la adsorción eliminó el antibiótico en menor tiempo. Adicionalmente, se seleccionó el catalizador de Fe como el mejor, dado que tuvo la capacidad de convertir en un 61% la molécula de amoxicilina a subproductos y CO₂. Asimismo, se formuló un diseño experimental 2² el cual permitió establecer, que la presencia de todas las variables involucradas en el sistema tipo Fenton (catalizador Fe, H₂O₂ y aire) fueron indispensables para llevar a cabo la reacción de oxidación, no obstante, esta reacción degradó a la molécula parcialmente y no logró la mineralización a CO₂ y H₂O.

Por otro lado, se infirió que la cinética de la reacción se ajustó a un pseudo primer orden el cual posee una constante de reacción $k=2,37E^{-5} \text{ ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$, siempre y cuando el experimento se evalúe a una temperatura de $18 \pm 2^\circ\text{C}$ y el peróxido de hidrógeno se encuentre en exceso. Finalmente se corroboró por medio de la isoterma de Freundlich con un coeficiente de correlación lineal de 0,7789 que efectivamente la remoción de amoxicilina se da por un proceso de oxidación y no de adsorción.

Palabras clave: amoxicilina, mineral arcilloso, tipo Fenton, adsorbente, catalizador, soporte catalítico y delaminación

INTRODUCCIÓN

Actualmente se presenta una problemática por el uso indiscriminado de antibióticos, se estima que el consumo de antibióticos a nivel mundial se encuentra entre las 100.000 y 200.000 toneladas por año entre uso humano y veterinario¹, los cuales finalmente llegan a los efluentes por medio de la orina y las heces en bajas concentraciones ($n \text{ gL}^{-1} - \mu \text{ gL}^{-1}$)² pero de manera continua, por lo que los organismos del medio sufren una exposición crónica, provocando la diseminación de genes de resistencia a los mismos, que pueden interactuar con la flora intestinal humana y dispersar los determinantes de resistencia, lo que podría afectar la salud³. Dadas las bajas concentraciones en las que se encuentran, las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) no los eliminan por completo, haciéndolos imperceptibles y generando una espiral que en cada ciclo aumenta su peligrosidad, pues los antibióticos pasan a los animales y alimentos y de estos al hombre⁴.

La amoxicilina es un antibiótico que pertenece a las penicilinas de amplio espectro, por lo que muchas veces es recomendada como primera línea en la mayoría de las infecciones más comunes. Esta se emplea en diagnósticos como la otitis⁵, sinusitis, amigdalitis⁶, infecciones del tracto respiratorio⁷, infecciones de la piel y tejidos blandos⁸, entre otros. Según varios estudios, la amoxicilina y las penicilinas de amplio espectro son el antibiótico y el subgrupo farmacológico más consumido a nivel comunitario, en Colombia⁹, en América Latina¹⁰ y en distintos países del mundo¹¹. Su uso tan amplio ha llevado a sugerir que sea como efecto placebo en

¹ KÜMMERER, Klaus. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. En: Chemosphere. Vol. 75. 2009. p. 417-434.

² PÉREZ, JL. Pascual, J. The influence of ultrasound on the thermal behaviour of clay minerals. Vol. 26, 2006. p. 747-753.

³ Szekeres, E. et al. Investigating antibiotics, antibiotic resistance genes, and microbial contaminants in groundwater in relation to the proximity of urban areas. En: Environmental Pollution. Vol. 236. 2018. p. 734-744.

⁴ KIM, Se-Kwon. et al. Prospective of the Cosmeceuticals Derived from Marine Organisms. En: Biotechnology and Bioprocess Engineering. Vol. 13. 2008. p. 511-523.

⁵ ÁLVAREZ, L. et al. Prescripción de antibióticos en el paciente ambulatorio. En: Aten Primaria. Vol. 30. 2002. p. 490-495.

⁶ *Ibid.* p.17.

⁷ CURRIE, H. et al. Antibiotic treatment failure in four common infections in UK primary care 1991-2012: Longitudinal analysis. En: BMJ. Vol. 349. 2014.

⁸ ÁLVAREZ, L. 2002. *Op Cit.* p. 15.

⁹ CASTRO, J.F. et al. Prevalencia y determinantes de automedicación con antibióticos en una comuna de Santiago de Cali, Colombia. En: Cubana Farm. 2014. Vol. 48. p. 43-54.

¹⁰ WIRT, A. et al. Trends in antibiotic utilization in eight Latin American countries. En: Panam. Salud Pública. 2010. p. 219-225.

¹¹ VERSPORTEN, A. et al. Antibiotic use in Eastern Europe: a cross-national database study in coordination with the WHO Regional Office for Europe. En: PubMed. Vol. 14. 2014. p. 1-4.

lugar del tratamiento específico en infecciones bacterianas¹². Quizá, este ha conllevado cifras de resistencia de microorganismos, como *Haemophilus influenzae*¹³ y *Helicobacter pylori*¹⁴. También se debe considerar que su uso puede traer consigo efectos indeseables, tales como la toxicidad hepática¹⁵.

Debido a su composición química, nivel de consumo, solubilidad, características farmacológicas y toxicidad ambiental, la amoxicilina es conocida como uno de los principales contaminantes persistentes en el medio ambiente acuático. En comparación con otros productos farmacéuticos, la amoxicilina tiene una tasa metabólica muy baja en los seres humanos, ya que el 80–90% de la amoxicilina se libera en el medio ambiente sin cambios¹⁶. Por otro lado, se ha demostrado que su concentración en las plantas de tratamiento de aguas residuales oscila entre los 0,2mg/L y 0,3 mg/L¹⁷.

Fruto de esta problemática, surgió una tesis doctoral en la Pontificia Universidad Javeriana en el grupo de Investigación en Tecnología Ambiental y Materiales que está estudiando la presencia de los antibióticos en las aguas residuales hospitalarias y los posibles métodos de remoción de estos. Debido a esto, se presenta la oportunidad de desarrollar un proyecto que permita generar nuevo conocimiento, el cual servirá de complemento a la tesis doctoral y además permitirá la investigación de diversos materiales para la eliminación de estos residuos presentes en agua.

Uno de los materiales prometedores para la remoción de estos residuos son los minerales arcillosos modificados¹⁸, dentro de los cuales se resalta la bentonita, debido a que es un material con alta capacidad de intercambio iónico¹⁹, dándole gran capacidad de adsorción, ideal para la remoción de los antibióticos presentes en el agua²⁰; no obstante, su principal característica es que es una alternativa de origen natural, en abundancia en muchas partes del mundo, de bajo costo y con una alta facilidad de modificación de su estructura²¹. En Colombia la Cordillera Central

¹² MURPHY, C.P. et al. Antibiotic prescribing in primary care, adherence to guidelines and unnecessary prescribing-an Irish perspective. En: BMC Family Pract. Vol. 13. 2012.

¹³ CURRIE, H. *Op Cit.* p. 17.

¹⁴ TRESPALACIOS, R.W. et al. Resistencia de *Helicobacter pylori* a metronidazol, claritromicina y amoxicilina en pacientes colombianos. En: Col Gastroenterol. Vol. 25. 2010. p. 31-38.

¹⁵ BOLZAN, J. et al. Colestasis intrahepática inducida por amoxicilina sola. En: Col Gastroenterol. Vol. 23. 2000. p. 237-239.

¹⁶ ANDREOZZI, Roberto. et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. En: Journal of Hazardous Materials. Vol. 122. 2005. p. 243-250.

¹⁷ VERMA, M. et al. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol. 7. 2019.

¹⁸ LIANG, Ju. et al. Comparison of Fenton and bismuth ferrite Fenton-like pretreatments of sugarcane bagasse to enhance enzymatic saccharification. En: Bioresource Technology. Vol. 285. 2019.

¹⁹ STYSZKO, Katarzyna. The Presence of Stimulant Drugs in Wastewater from Krakow (Poland): A Snapshot. En: Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. Vol. 97. 2016. p. 310-315.

²⁰ HOFSTETTER, T.B. Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals. En: Environmental Science and Technology. Vol. 37. 2003. p. 519-528.

²¹ *Ibid.* p. 18.

constituye la región más atractiva para prospectar este recurso, y de acuerdo con el conocimiento estratigráfico actual, la Formación Honda, en el Departamento del Tolima, conforma una de las unidades de mayor potencial para encontrar este recurso²².

De esta manera, en este proyecto de investigación se comparan dos alternativas para la remoción del antibiótico Amoxicilina, utilizando como material de partida el mineral arcilloso (Bentonita); la primera alternativa hace referencia a la adsorción, ya que es el método más utilizado actualmente para la remoción de este tipo de contaminantes y busca reemplazar el carbón activado dado que este último es costoso y la bentonita presenta propiedades muy similares de adsorción²³. Por otro lado, se propone la remoción del antibiótico utilizando la oxidación tipo Fenton, debido a que suele ser eficaz para el tratamiento de contaminantes porque no solamente los degrada, sino que también es responsable de su efectiva mineralización²⁴.

²² MOLINA, Rafael. Caracterización Estructural y Textural de una Bentonita Colombiana. En: Revista Colombiana de Química. Vol. 36. 2007. p. 213-225.

²³ PRUTA, E.K. et al. Performance of activated carbón and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. En: Water Research. Vol.43.2009.p.2419-2430.

²⁴ VERMA, Manisha. et al. 2019. *Op Cit.* p.18.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la remoción de Amoxicilina mediante el uso de bentonita modificada por la técnica de delaminación.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obtener bentonita modificada mediante la técnica de delaminación a escala laboratorio.
- ✓ Establecer mediante un desarrollo experimental si el proceso de adsorción es efectivo en la remoción de amoxicilina
- ✓ Comparar el comportamiento de la bentonita delaminada como material adsorbente o soporte catalítico empleando la técnica tipo Fenton.
- ✓ Determinar los parámetros cinéticos para la remoción de la Amoxicilina según los resultados obtenidos a nivel laboratorio.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA

La contaminación del agua es la presencia de componentes o factores químicos, físicos o biológicos que producen una condición de deterioro de un cuerpo de agua dado con respecto a algún uso beneficioso. Las fuentes de contaminación en general se dividen en fuentes puntuales y fuentes no puntuales . Las fuentes puntuales son fuentes identificables de contaminantes localizadas, como las centrales eléctricas, refinerías, minas, fábricas, plantas de tratamiento de aguas residuales , etc. Las fuentes no puntuales son aquellas que se distribuyen en un área geográfica amplia, como una cuenca. ²⁵

La contaminación hídrica en Colombia proviene principalmente de las actividades industriales (todas aquellas aguas residuales que han sido vertidas desde un lugar con finalidad comercial o industria), domésticas (provienen de zonas domesticas como baños, cocina, lavados, drenaje entre otras, normalmente son recogidas por el sistema de alcantarillado) y agropecuarias, estos sectores producen aproximadamente 9.200 toneladas diarias de materia orgánica contaminante, de los cuales 1.500 toneladas son de origen doméstico, 500 de origen industrial y 7.200 agropecuario, que descargan cerca de 4.500.000 metros cúbicos de aguas residuales ²⁶, además del aporte de residuos de las explotaciones mineras y de sitios de disposición final de residuos. En los últimos años, se ha demostrado que la calidad del recurso hídrico se ha deteriorado por la descarga de residuos peligrosos (básicamente de la industria química, farmacéutica y de transformación), la descarga de materia orgánica y la presencia de microorganismos patógenos, aportados por algunos tipos de industrias y servicios (hospitales y otros) ²⁷.

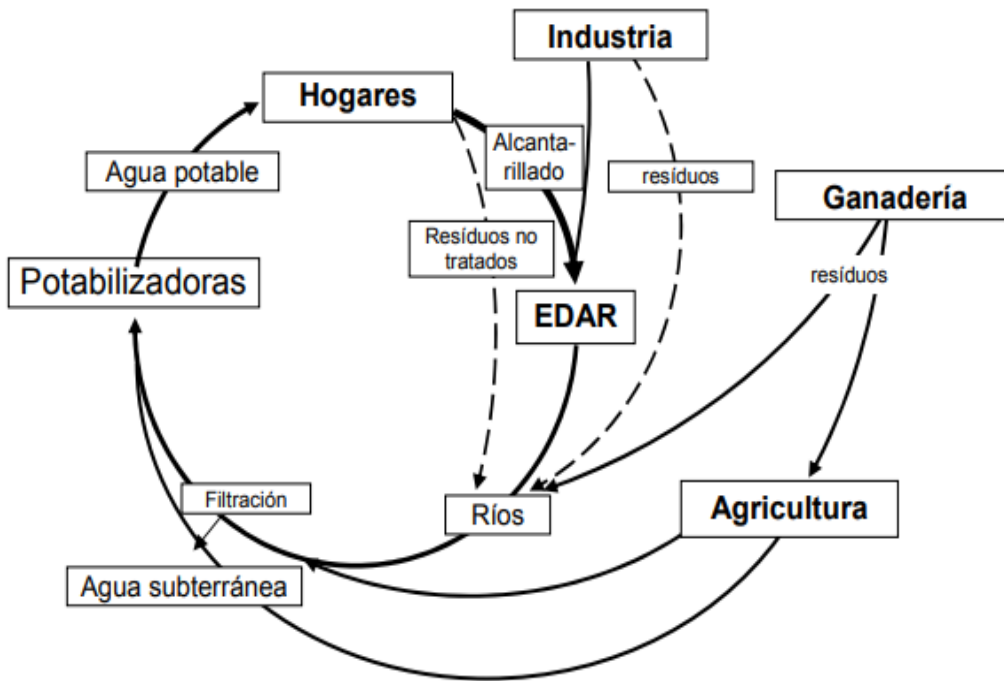
En la imagen 1 se presenta el ciclo del agua donde se da la aparición de los elementos tóxicos o no deseables, debido a que confluyen distintos comportamientos ambientales y humanos originando la alteración en la calidad del agua.

²⁵ SCHWEITZER, Linda. et al. Water Contamination and Pollution. En: *Green Chemistry*. 2018. p. 261–290

²⁶ BARBA, Luz. CONCEPTOS BÁSICOS DE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA Y PARÁMETROS DE EDICIÓN. Santiago de Cali. 2002. 51p. Trabajo de investigación (pregrado en ingeniería sanitaria y ambiental). Universidad del Valle. Facultad de ingenierías

²⁷ *Ibid.* p.21.

Imagen 1. Ciclo del agua



Fuente: BARCELÓ D. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. 2018.

En la tabla 1 se resumen algunos de los contaminantes presentes en el agua que pueden ser químicos, físicos o biológicos

Tabla 1. Contaminantes presentes en el agua

| Contaminantes | Fuente contaminante | Efectos |
|---|--|---|
| Virus, bacterias, protozoos, nematodos. | Aguas negras domésticas. Drenajes de granjas. | Hepatitis, poliomielitis (virus). Tifus, cólera, disentería (bacterias). Disentería (protozoo ameba). Esquistosomiasis (nematodos) |
| Materia orgánica en suspensión | Aguas negras domésticas. Granjas e instalaciones agrícolas. | Agotamiento del oxígeno y muerte de los animales. Aguas putrefactas y malolientes |
| Productos químicos inorgánicos: ácidos, sales que contienen metales pesados (mercurio. Plomo y cadmio). | Residuos industriales. Escorrentía urbana. | Defectos congénitos (mercurio, plomo y cadmio). Se acumula en los niveles superiores de las cadenas tróficas (peces). |
| Exceso de fertilizantes inorgánicos (fosfatos y nitratos solubles). | Escorrentía de campos cultivados | Crecimiento excesivo de algas, eutrofización de ríos y lagos. Acumulación de materia orgánica muerta, cuya descomposición elimina el oxígeno disuelto y, por lo tanto, la vida animal. |
| Productos químicos orgánicos: petróleo, gasolina, aceites, plásticos, plaguicidas, solventes orgánicos, etc. | Residuos industriales. Escorrentía urbana y rural. Aguas domésticas. | Desde trastornos leves de la salud hasta diversos tipos de cáncer. También puede producir alteraciones genéticas. |
| Sedimentos insolubles, lodos, etc. | Erosión del suelo. Residuos urbanos e industriales. | Enturbia el agua, impide la fotosíntesis, destruye los fondos y rellena los embalses y lagos. |
| Sustancias radiactivas. | Instalaciones nucleares. | Defectos genéticos, cáncer. |
| Calor | Refrigeración de industrias (especialmente centrales eléctricas). | Aumenta la temperatura y disminuye el oxígeno disuelto. Los seres vivos son más vulnerables a agentes tóxicos o patógenos |

Fuente: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MEXICO. Recursos Hídricos y Contaminación del agua. [Consultado: 09 de octubre de 2019]. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/RecursosHidricoscontaminacion_25154.pdf

1.1.1 Contaminantes emergentes. Los contaminantes emergentes se definen como aquellos compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud. ²⁸

La palabra “emergente” se refiere a aquellos contaminantes que son nuevos en los diferentes medios y organismos acuáticos. Estas sustancias, provienen de diferentes fuentes como; aguas residuales de tipo doméstico e industrial, de los residuos de las plantas de tratamiento, de los efluentes hospitalarios, de las actividades agrícolas y ganaderas y de los tanques sépticos, los cuales contienen un gran número de componentes orgánicos específicos y que se producen a diferentes concentraciones en las aguas superficiales, dichas concentraciones se encuentran en un rango de ng/L a µg/L²⁹.

A lo largo de la historia las plantas de tratamiento de aguas residuales han sido diseñadas para la eliminación de materia orgánica y ciertos tipos de contaminantes, especialmente los que se especifican en las normas oficiales. Sin embargo, el estudio de nuevos contaminantes como los emergentes, los cuales poseen una amplia gama de propiedades químicas, requieren de tratamientos avanzados: fisicoquímicos, biológicos y/o combinados para una segura incorporación de las aguas residuales al medio ambiente.

En la tabla 2 se muestra la clasificación resumida de los contaminantes orgánicos emergentes.

²⁸GIL, Miriam. et al. Emerging Contaminants in Waters: Effects and Possible Treatments Contaminantes. En: Producción + Limpia. Vol.7.2012.

²⁹ *Ibid.* p.24.

Tabla 2. Clasificación de los contaminantes presentes en el agua

| Familia | Compuesto |
|------------------|---|
| Pesticida | Atrazina |
| | Simazina |
| | Terbutrina |
| | Cianazina |
| | Propazina |
| | Diazinon |
| | Dimetoato |
| | Linuron |
| | Fenitrotion |
| | alfa-endosulfan |
| | Heptacordo y epóxido de heptacloro |
| | Tirfluralina |
| | Compuestos industriales |
| NP | |
| OP | |
| BPA | |
| DEHP | |
| Hormonas | 17-alfa-etinilestradiol |
| | 17-beta-estradiol |
| | Estriol |
| | Estrona |
| | Ethinil estradiol |
| | Etradiol |
| Fármacos | Carbamazepina |
| | Diclofenaco |
| | Diazepan |
| | Ibuprofeno |
| | 2-etildieno-1,5-dimetil-3,3-difenilpirrolidina (EDDP) |
| | Acetaminofen |
| | Ketoprofen |
| | Atenolol |
| | Propanolol |
| | Salbutamol |
| | Productos de higiene personal |
| Etilparabeno | |
| Propilparabeno | |
| Butilparabeno | |
| Triclosán | |

Fuente: VARO, Pedro. Presencia Contaminantes emergentes en Aguas Naturales. 2016.

1.1.2.1 Antibióticos: Amoxicilina. El uso generalizado de los antibióticos tanto recetados como de venta libre ha dado lugar a una descarga continua de estos productos y sus metabolitos en las aguas residuales, los antibióticos pueden introducirse en las fuentes de aguas residuales a través de la excreción de las personas, eliminación inapropiada y por medio de residuos líquidos agrícolas. La presencia de antibióticos en el agua puede ejercer una presión selectiva permitiendo la selección y expansión de microorganismos con genes de resistencia debido a que es un medio ideal para la transferencia de estos genes³⁰.

A continuación, la imagen 2 presenta los diferentes tipos de fuentes de contaminación antibiótica al suelo y al agua.

Imagen 2 Fuentes de contaminación antibiótica



Fuente: KUMAR, Mohit. Antibiotics Bioremediation: Perspectives on Its Ecotoxicity and Resistance. 2018.

El uso de antibióticos se estima alrededor de las 200.000 toneladas por año a nivel mundial³¹ asimismo, la amoxicilina es uno de los antibióticos más prescritos en Bogotá, Colombia según un estudio realizado por la Universidad Nacional de

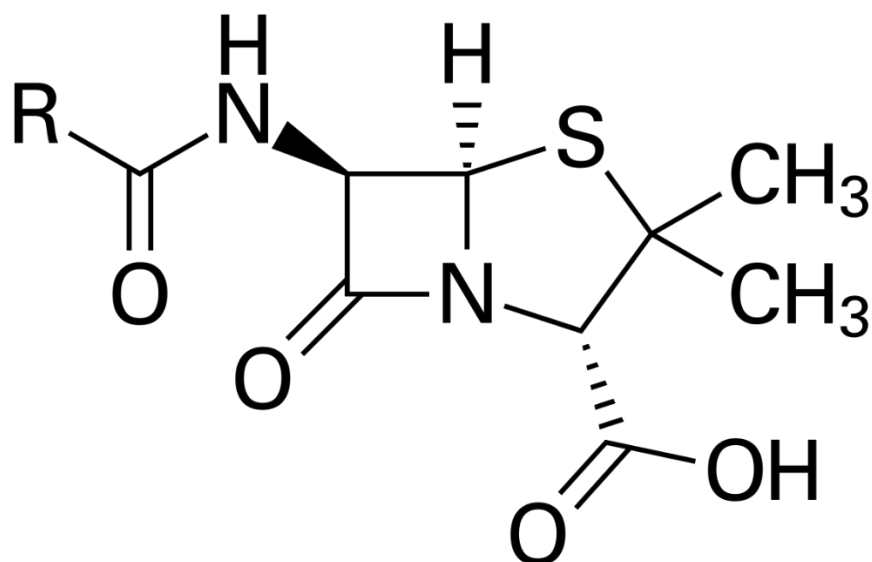
³⁰ GULLBERG, Erik. et al. Selection of Resistant Bacteria at Very Low Antibiotic Concentrations. En: PLoS Pathogens. Vol.7.2011.

³¹ JELIĆ, Aleksandra. et al. Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals During Conventional Wastewater Treatment. En: Emerging and Priority Pollutants in Rivers. Vol.9.2012.p.1-23.

Colombia.³² Se ha demostrado, además, que su concentración en las plantas de tratamiento de aguas residuales oscila entre los 0.2 mg/L y 0.3 mg/L.³³

La Amoxicilina es un derivado de la penicilina, específicamente del grupo de las aminopenicilinas. Todas las penicilinas tienen una estructura básica; un anillo de tiazolidina se une a un anillo lactámico β que porta un grupo amino secundario (RNH-). Los radicales R pueden unirse al grupo amino.

Imagen 3. Estructura básica de la Penicilina.



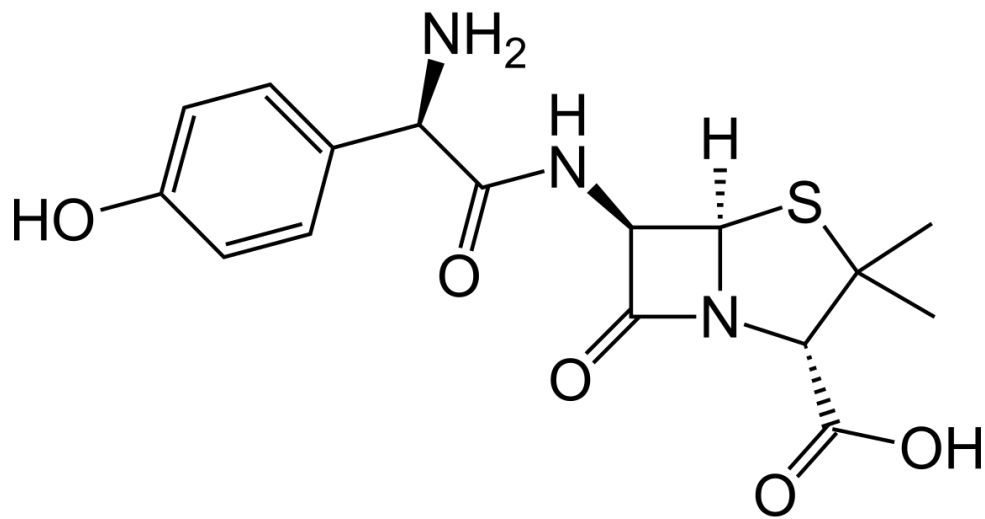
Fuente: PEBE, Lili. Facultad de Farmacia y Bioquímica escuela académico profesional de Farmacia y Bioquímica. 2014.

De esta manera la estructura de la penicilina se puede modificar cambiando el radical R por la estructura presentada a continuación para darle origen a una penicilina nueva, en este caso la amoxicilina.

³² LÓPEZ, José. et al. Estudio de Utilización de Antibióticos En El Servicio de Consulta Externa de Un Hospital. En: Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas. Vol. 45.2016.p. 35–47.

³³VERMA, M.et al.2019. *Op. Cit.* p.18.

Imagen 4. Estructura de la amoxicilina



Fuente: RAMOS. Fernando, et al. Amoxicillin. 2012. [Consultado: 09 de octubre de 2019. Disponible en: http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/vetdrug/docs/12-2012-amoxicillin.pdf

1.2 TECNOLOGIAS PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Desde el reconocimiento de estas sustancias como contaminantes, se han puesto a prueba diferentes tecnologías tanto físicas, químicas como biológicas para la remoción de estos contaminantes.

1.2.1 Tratamientos físico _ químicos. Dentro de estos tratamientos se encuentran las técnicas como floculación, flotación, carbón activado, cloración y oxidación por ozono, sin embargo, según estudios realizados³⁴, se demostró que para las 3 primeras técnicas mencionadas se presentó una remoción menor al 20%, mientras que, para las otras tres técnicas se obtuvieron mejores resultados, cerca al 90% de remoción.

³⁴BARRETO, Raúl. CONTAMINANTES EMERGENTES. Ciudad de México.2017.99p. Trabajo de investigación (pregrado en ingeniería civil). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de ingeniería.

1.2.2 Adsorción. La adsorción es uno de los principales procesos empleados en la purificación de aguas residuales, en este proceso, una especie química (adsorbato) presente, inicialmente en una fase fluida, se concentra en la interfase que la separa de otra de igual o superior grado de ordenación (adsorbente), durante la adsorción se presentan enlaces que unen los átomos de la sustancia con el material adsorbente los cuales pueden ser de tipo físico y químico, la fisisorción o adsorción física tiene lugar mediante interacciones denominadas fuerzas de van der Waals o fuerzas de dispersión London, que dan lugar a una atracción débil entre el adsorbato y el adsorbente. Por su parte, la quimisorción tiene lugar mediante enlaces químicos, dando lugar a fuerzas de interacción mayores.

Al emplear este proceso en fase líquida, muchos factores afectan la adsorción, como la temperatura, la afinidad del adsorbato al solvente, el pH de la solución, la concentración del adsorbente, la quimisorción es el mecanismo de adsorción dominante en el caso de la bentonita ³⁵

1.2.3 Procesos biológicos. Dentro de estos tratamientos se encuentran las tecnologías convencionales como los sistemas de lodos activados, filtros biológicos percoladores, tratamientos enzimáticos y los diferentes biorreactores (de membranas, anaerobios y de microalgas), no obstante, algunos estudios han demostrado que estos procesos remueven alrededor del 50% de dichos contaminantes. ³⁶

1.2.4 Tratamientos combinados. La combinación de procesos de oxidación con biológicos refleja un gran potencial ante el problema del tratamiento de aguas contaminadas difíciles o imposibles de remover por procesos convencionales físico-químicos/biológicos y además, tienen como objetivo buscar la reutilización del agua para así contribuir con el medio ambiente. ³⁷

1.2.5 Procesos de oxidación avanzada (AOP's) Dentro de estos procesos se encuentran tecnologías como: fotocátalisis heterogénea, y homogénea, electrólisis, ozonización, Fenton, ultrasonido y oxidación por vía húmeda, estos procesos de oxidación avanzada han presentado un gran potencial para tratar una amplia gama de contaminantes emergentes, además, están considerados como la “mejor técnica disponible” para la depuración compuestos recalcitrantes, tóxicos, y contaminantes solubles no biodegradables.

Las principales ventajas que tienen estos procesos son las siguientes³⁸

³⁵ PRUTA, E.K. et al.2009. *Op. Cit.* p.19.

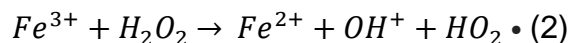
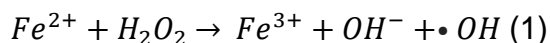
³⁶ BARRETO, Raúl.2017. *Op. Cit.* p.28.

³⁷ *Ibid.* p.29.

³⁸IQD Invesquia. Procesos de Oxidación Avanzada. [Consultado: 28 de marzo de 2019]. Disponible en: <http://www.iqdinvesquia.com/procesos-oxidacion-avanzada.pdf>.

- No solo cambian de fase al contaminante, sino que los transforman químicamente
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante
- Usualmente no generan fangos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes, medicamentos y oxidantes residuales.

1.2.6 Procesos tipo Fenton. Este proceso 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 $\cdot OH$. Además de formarse radicales $\cdot OH$, se generan radicales perhidroxilo ($HO_2 \cdot$), los cuales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable. Sin embargo, los radicales $HO_2 \cdot$ presentan menor poder de oxidación que los $\cdot OH$. El hierro puede ser añadido en su forma ferrosa (Fe^{2+}) o férrica (Fe^{3+}), siendo ésta última conocida como proceso tipo Fenton ³⁹



Diversos autores coinciden en que el rendimiento del proceso Fenton depende, entre otros factores, de la concentración del agente oxidante y catalítico, temperatura, pH y tiempo de reacción (Rubio-Clemente, Chica, & Peñuela, 2014).

Las ventajas de esta técnica principalmente, es que no se requieren equipos especializados, las condiciones para llevar a cabo la reacción son moderadas y el peróxido de hidrógeno es seguro, fácil de manejar y no representa una amenaza ambiental de largo plazo, ya que este se descompone fácilmente en el agua.

En el proceso Fenton se suele utilizar catalizadores sólidos en varios tipos de reacciones, sobre todo en síntesis orgánica, dentro de los catalizadores utilizados están los denominados “tipo arcilla”, la función de estos catalizadores es de brindar el tipo específico y cantidad necesaria de sitios activos, en donde se llevarán a cabo las reacciones. Las arcillas poseen una gran área superficial, con propiedades de absorción y de intercambio iónico, por ello se han explotado para diversas aplicaciones catalíticas durante décadas.

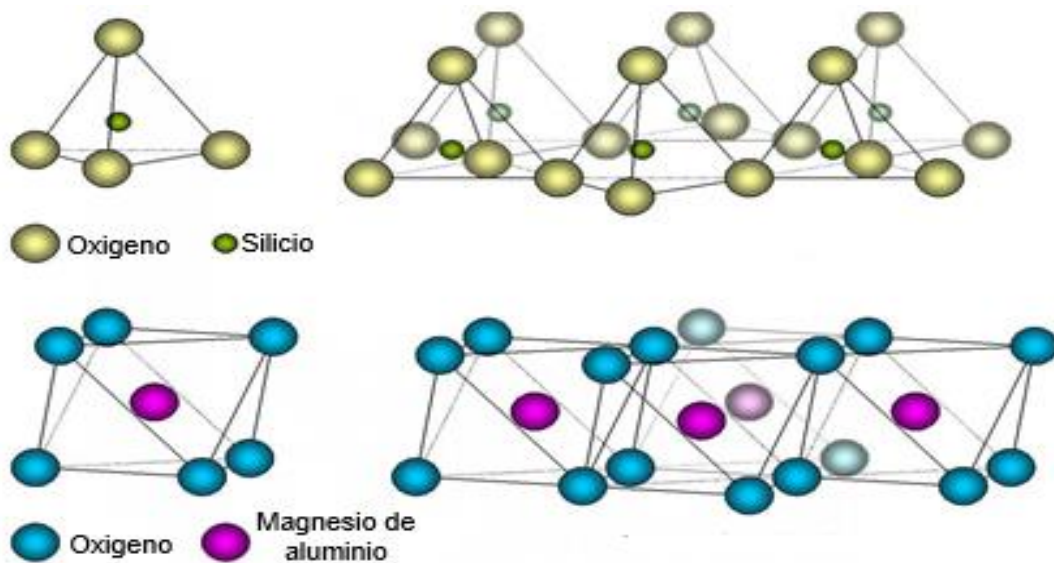
³⁹ RBIO, Ainhoa. et al. Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petro químico. En: Ingeniería y Competitividad. Vol.16.2014.

1.3 ARCILLAS

Las arcillas son materiales cristalinos, con un tamaño de partícula muy fino que varía entre 150 a menos de $1\mu\text{m}$ y se componen de silicatos en capas tetraédricas y octaédricas.

Los minerales de arcilla se clasifican en ocho grupos principales según el tipo de empaquetamiento (1:1 ó 2:1), densidad de carga y tipo de cationes interlaminares. Cada uno de estos grupos da lugar a subgrupos según el tipo de capa octaédrica (di- o tri-) y finalmente a especies, atendiendo a la composición química y a la geometría de la superposición de las capas individuales.⁴⁰

Imagen 5. Estructura básica de la arcilla



Fuente: KRUPSKAYA.V. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonite.2019

1.3.1 Bentonita. Es una arcilla de origen volcánica compuesta principalmente por el mineral de esmectita-montmorillonita, se pueden distinguir tres diferentes clases de bentonita de acuerdo a la presencia de su ión predominante, tales como la cálcica, sódica y la magnésica. Sus propiedades físico-químicas dependen de su estructura y del tamaño de grano.

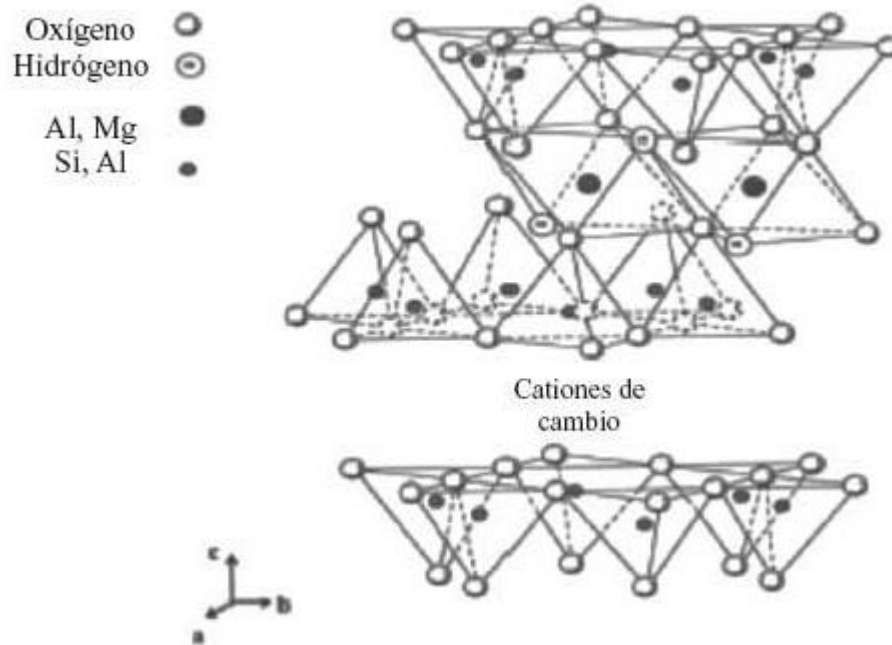
Las bentonitas presentan un conjunto de propiedades superficiales necesarias para actuar como adsorbente y como soporte de catalizador, dentro de las cuales

⁴⁰PICASSO, Gino. et al. Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. En: Revista de la Sociedad Química del Perú. Vol.74.2008.

sobresalen: la gran superficie específica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros superficiales.⁴¹

La imagen 6 presenta la estructura básica de la bentonita natural la cual sirve como guía para entender el reordenamiento de la estructura cuando se da el proceso de delaminación

Imagen 6. Estructura de la bentonita



Fuente: PICASSO. Gino. Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. 2008.

Como se puede observar en la ilustración 6, los oxígenos se unen formando capas con coordinación tetraédrica mientras que los hidroxilos forman capas de coordinación octaédrica, por tal motivo la unidad básica de las esmectitas es una capa octaédrica entre dos tetraédricas (T:O:T). Los cationes entre capas están presentes para equilibrar la estructura cargada negativamente que resulta de la sustitución interna de iones trivalentes por sílice en la lámina tetraédrica e iones divalentes por aluminio en la lámina octaédrica⁴²

⁴¹ *Ibid.p.31.*

⁴² NAWASREH, Mohammed. BENTONITE. Indonesia.2015.35p. MINISTRY OF ENERGY AND MINERAL RESOURCES Mineral Status and Future Opportunity.

1.3.1.1 Propiedades fisicoquímicas

➤ **Área superficial.** El área superficial de la bentonita varía según el tamaño del grano y el porcentaje de esmectita presente, por lo general, la bentonita tiene un área superficial elevada debido a la morfología y tamaño de los cristales, estos suelen ser en forma de listón, aunque también se presentan en forma hexagonal y fibrosa y su tamaño promedio es de aproximadamente 0.5 micras, pero puede variar entre 0.2-2 micras. Lo anterior le otorga a la bentonita sódica una superficie específica de 25 a 50m²/g en estado seco, mientras que en medio acuoso su superficie puede aumentar hasta 6 veces, es decir, 300m²/g.⁴³

➤ **Capacidad de hinchamiento.** La capacidad de hinchamiento depende de la fuerza de atracción de los cationes entre las capas. La bentonita presenta una unión débil entre las láminas y los cationes interlaminares como consecuencia de la baja carga negativa que poseen dichas laminas, de esta manera, cuando se introduce la arcilla en agua, los cristales se dispersan y se separan con facilidad produciendo un aumento en el espacio basal de la arcilla, a su vez, el potencial eléctrico hace que las partículas pequeñas se repelan entre sí provocando el hinchamiento del mineral arcilloso y la formación de una suspensión coloidal. Es así, que la capacidad de hinchamiento depende del tipo de bentonita, es decir, resulta más fácil hinchar a una bentonita sódica que a una cálcica, debido a que el catión Ca²⁺ tiene una fuerza de atracción mayor que el catión Na⁺ permitiéndole a este último una mayor retención de agua entre las capas.

Por otro lado, la hidratación de la arcilla ocurre por pasos, para empezar, el agua penetra lentamente entre las láminas de silicio-oxígeno, las cuales actúan como canales que favorecen relativamente el acceso de más agua. Si se dispone de suficiente agua, los iones agrupados en la superficie de las láminas se hidratan y generan cargas positivas. Al mismo tiempo las láminas de silicio-oxígeno crean cargas negativas, que provocan la repulsión entre ellas, separándose y causando el hinchamiento característico de las bentonitas.⁴⁴

➤ **Capacidad de intercambio iónico (CIC).** La presencia de cationes intercambiables se considera la propiedad más singular de los minerales de esmectita, se basa fundamentalmente en el intercambio de los cationes presentes en la zona interlaminares, débilmente ligados a su estructura, por otros cationes diferentes. De esta manera, la capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que una bentonita puede absorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Generalmente, la bentonita posee una CIC de 70-130meq/100g y tiene

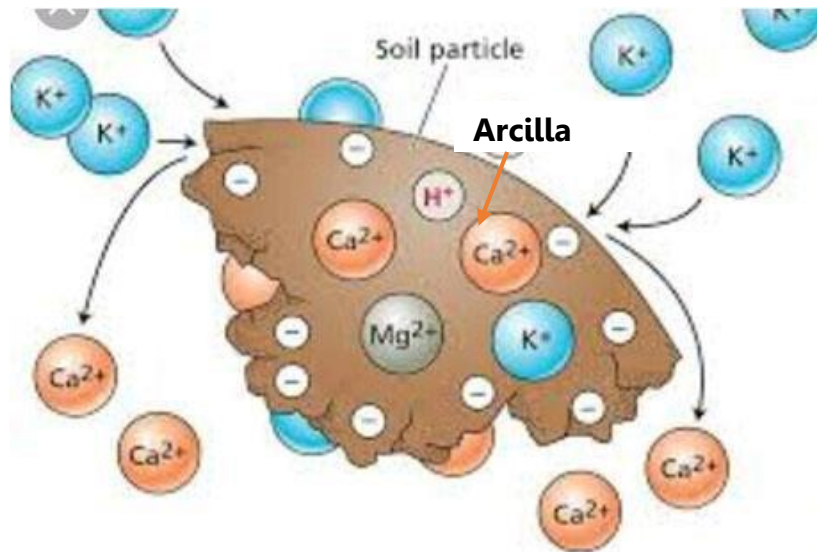
⁴³ *Ibid.* p. 32.

⁴⁴ LARGO, Diana et al. Caracterización y activación química de la arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales. Pereira. 2013. 115p. Trabajo de investigación (pregrado en Química industrial). Universidad tecnológica de Pereira. Facultad de tecnologías.

preferencia de intercambio con aquellos cationes de carga alta y menor radio atómico.⁴⁵

La imagen 7 es una representación gráfica de cómo ocurre el intercambio catiónico de la arcilla cuando se pone en contacto con otros cationes.

Imagen 7. Capacidad de intercambio catiónico de la bentonita



Fuente: tomado de BRAGADO, Raul. et al. Capacidad de intercambio catiónico. 2016.

➤ **Plasticidad.** La plasticidad hace referencia a la facilidad que tienen las partículas laminares para deslizarse entre ellas, este fenómeno ocurre gracias al agua presente entre las láminas que funciona como una cobertura, generando una especie de lubricación para mejorar el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando son sometidas a determinado esfuerzo. Generalmente, las arcillas más plásticas son las que poseen partículas más pequeñas y de estructuras imperfectas.⁴⁶

⁴⁵ *Ibid.* p.33.

⁴⁶ MARTINEZ, Yamila. Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil. Buenos Aires. 2017. Trabajo de investigación (Tesis Doctoral en ingeniería). Universidad Nacional de la Plata. Facultad de ingeniería.

1.3.2 Modificación de arcillas. Los minerales arcillosos desde hace algunas décadas se postulan como una alternativa de alto potencial en la catálisis, estos materiales desempeñan un papel como catalizador o como soporte catalítico, debido a su bajo costo, gran abundancia y a sus propiedades físico químicas y mecánicas que permiten una amplia gama de posibilidades de modificación estructural, textural y química (1,2). De acuerdo a esto, existen dos métodos de modificación de la estructura laminar de las arcillas, son la pilarización y la delaminación, el primero es el más utilizado si se quiere conservar las propiedades fisicoquímicas del material modificado a lo largo del tiempo, mientras que el segundo es el más óptimo para una buena distribución de poros, estabilidad térmica y distribución de fases activas.

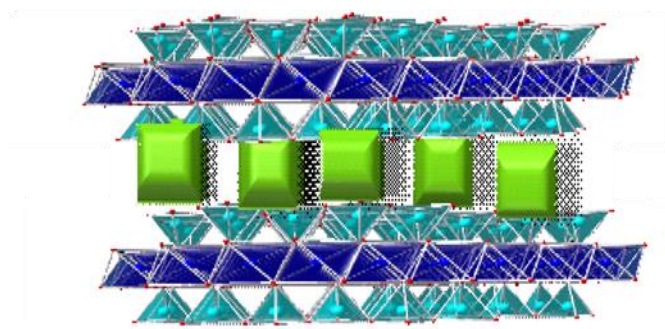
1.3.2.1 Modificación: vía polarización . Este método consiste en la intercalación de las esmectitas con polioxocaciones de aluminio para generar materiales con grandes espaciados basales d_{001} 1,7 y 1,8 nm, estas modificaciones se dan después de ser sometido a un proceso de calcinación a temperaturas entre 350 y 500 °C, en este sólido intermedio se forman agregados de óxido del metal o metales intercalantes de dimensiones nanométricas bien definidas, dando paso a los denominados “pilares”⁴⁷. El ordenamiento laminar de estas arcillas de tipo cara - cara, genera una distribución microporosa predominante, y surge como el método más adecuado para la prevención de la pérdida de propiedades fisicoquímicas del material y la obtención de un sólido estable con gran área superficial⁴⁸.

La imagen 8 representa la estructura de la arcilla luego del proceso de pilarización, los cuadros verdes hacen referencia a los pilares formados en el espacio interlaminar.

⁴⁷ GALEANO, Luis. Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada en Al y Fe, Cu o Mn. Salamanca. 2011.324p. Trabajo de investigación (Doctor en Ciencias Químicas). Universidad de Salamanca. Departamento de Química Orgánica.

⁴⁸ 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. Bogotá.2012.245p.Trabajo de investigación (Doctor en Ciencias Químicas). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ciencias.

Imagen 8. Estructura de una arcilla pilarizada



Fuente: elaboración propia.

1.3.2.2 Modificación: vía delaminación . Las arcillas delaminadas se diferencian de las pilarizadas debido a que, durante la floculación de arcillas esmectíticas en presencia de polihidroxocaciones se pueden generar agregados tipo borde-borde o borde-cara. Este tipo de asociaciones se denominan agregados delaminados ⁴⁹. Las estructuras delaminadas forman una distribución meso y macroporosa, presentan una buena estabilidad térmica, lo que amplía sus aplicaciones como catalizadores y adsorbentes con alta selectividad hacia especies y moléculas de gran tamaño. Estas características texturales favorecen una buena dispersión y distribución de fases activas en el catalizador⁵⁰.

Los métodos de delaminación por lo general son de tipo mecánico ultrasónico⁵¹, secado en frío⁵² y/o con surfactantes⁵³. Por ejemplo, el empleo del ultrasonido durante la intercalación de una montmorillonita en suspensiones diluidas, genera un alto orden de delaminación, encontrando que, con pequeños tiempos de exposición al ultrasonido, se genera un aumento en el área superficial y en la estabilidad térmica del material (hasta 700°C)⁵⁴.

⁴⁹ YUAN, Peng. et al. investigation on the delaminated-pillares structure of TiO₂-PILC synthesized by TiCl₄ hydrolysis method. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol.93.2006.p.240-247.

⁵⁰ PÉREZ, Alejandro. *Op. Cit.* p.35.

⁵¹ OCCELLI, M.L. Surface properties and cracking activity of delaminated clay catalysts. En: Catalysis Today. Vol.2.1988.p.339-355.

⁵² BULUSHEV, Dmitri. et al. Highly Dispersed Gold on Activated Carbon Fibers for Low-Temperature CO Oxidation. En: Journal of Catalysis. Vol. 224.2004.p. 8–17.

⁵³ KRISHNA, B.S. et al. Surfactant-Modified Clay as Adsorbent for Chromate. En: Applied Clay Science. Vol. 20. 2001.p. 65–71.

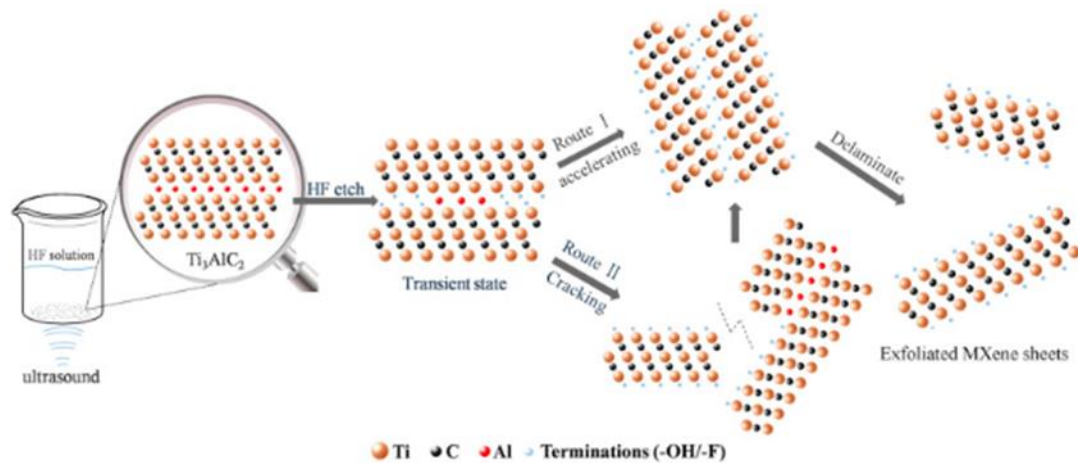
⁵⁴ YUAN, Peng. et al. Synthesis and Characterization of Delaminated Iron-Pillared Clay with Meso-Microporous Structure. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 88. 2006. p. 8–15.

El ultrasonido impide que los enlaces químicos entre capa y capa de la estructura se formen establemente, y cuando el aluminio es consumido completamente se realiza el proceso de delaminación ⁵⁵.

La estructura delaminada se obtiene cuando la inserción de macrocintas en las galerías de arcilla da como resultado la separación de las capas en capas individuales, que luego se dispersan dentro de la matriz polimérica⁵⁶.

La imagen 9 ilustra el proceso de reorganización de la bentonita luego del proceso de ultrasonido que provoca la delaminación. Dicha reorganización ocurre de manera aleatoria como puede observarse en la imagen 10.

Imagen 9. Mecanismo ultrasónico

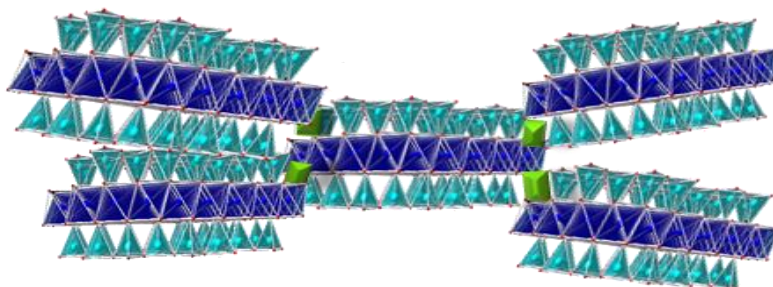


Fuente: FENG, Wanlin. Ultrasonic assisted etching and delaminating of Ti_3C_2 Mxene.2018

⁵⁵ FENG, Wanlin. Et al. Ultrasonic Assisted Etching and Delaminating of Ti_3C_2 Mxene. En: Ceramics International. Vol. 44.2018.p.84–87.

⁵⁶ MAJKA, Tomasz. et al. Functionalized Clay-Containing Composites. En: Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles. 2019.p.149-178.

Imagen 10. Estructura de la una arcilla delaminada



Fuente: elaboración propia.

1.4 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La catálisis heterogénea ha alcanzado un gran auge en los últimos años debido a las múltiples ventajas que presentan los catalizadores sólidos frente a los convencionalmente utilizados en reacciones catalíticas homogéneas⁵⁷, esto indica que el 80% de los procesos industriales actualmente, en alguna de sus etapas hace uso de los catalizadores sólidos con el fin de realizar un proceso más económico y más amigable con el medio ambiente.

Al implementar catalizadores sólidos en los procesos por vía húmeda (CWPO), es considerada una verdadera alternativa para el tratamiento de aguas residuales, esto se debe gracias a su alta estabilidad, fácil preparación y posterior separación del medio de reacción; características que permiten no solo un incremento en los porcentajes y velocidades de degradación, sino además, la participación de intermediarios que buscan degradar mediante la oxidación catalítica la materia orgánica hasta CO₂ y H₂O; compuestos que son obtenidos haciendo uso de oxidantes fuertes como el O₃ o el H₂O₂. Al hacer uso del O₃ proceso conocido como ozonización, se oxida los contaminantes mediante la auto-descomposición del ozono molecular, mientras que el proceso Fenton hace uso del H₂O₂ en presencia de hierro como Fe²⁺ o Fe³⁺ para la generación de los poderosos radicales hidroxilo (\bullet OH) para degradar varios compuestos orgánicos persistentes; y la combinación de estos dos conocidos como perozona⁵⁸.

En una catálisis homogénea estos procesos solo reaccionan lentamente con algunos compuestos orgánicos persistentes, como los aromáticos inactivados y necesita de condiciones estrictas para poder llegar a su objetivo, que comparado con el proceso heterogéneo puede oxidar una variedad de contaminantes orgánicos

⁵⁷ RODRÍGUEZ, Alicia. et al. Catálisis heterogénea: preparación de catalizadores solidos (Parte I). En: Tecnología Química. Vol. 31. 2011.

⁵⁸TAP, Huu. et al. Using FeO-Constituted Iron Slag Wastes as Heterogeneous Catalyst for Fenton and Ozonation Processes to Degrade Reactive Red 24 from Aqueous Solution. En: Separation and Purification Technology. Vol.224. 2019.p. 431.

en un amplio rango de pH de manera rápida y no selectiva con la generación de poco lodo de hierro en el caso Fenton. Otras ventajas incluyen la completa mineralización de compuestos orgánicos y la fácil operación en condiciones suaves⁵⁹

Los metales de transición como Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Mn, Cr, Zn y Ag se conocen como los catalizadores homogéneos⁶⁰ mientras que los catalizadores heterogéneos utilizados en Fenton para la eliminación de compuestos orgánicos de las aguas residuales se tienen Fe₂O₃/Al₂O₃ y Fe₂O₃, arcilla de bolas, FeOOH, zeolita, nanopartículas de magnetita, ferrita, pirovanadato de cobre (Cu₂V₂O₇) y tetravanadato de cromo (Cr₂V₄O₁₃) como el catalizador heterogéneo de foto-Fenton y diatomita⁶¹

Catalizadores de hierro: los catalizadores que utilizan el Fe como fase activa en los procesos de oxidación avanzada como Fenton, actualmente toman fuerza en las investigaciones para la degradación de moléculas orgánicas, los resultados obtenidos son favorables para la catálisis heterogénea donde la fijación de los iones de hierro a un soporte catalítico aseguran una fácil separación del catalizador de las aguas residuales tratadas, garantizando que el material y el medio donde ocurre la oxidación no sea perjudicial para el medio ambiente. Los catalizadores que fijan e inmovilizan las especies de Fe³⁺ no pueden transformarse fácilmente en materiales menos fotoactivos como el Fe(OH)₃ a un pH superior a 3.0; mientras que, en sistemas homogéneos donde el pH es constante y la situación opuesta puede ocurrir fácilmente⁶², lo que indica que las aguas tratadas logran la degradación de una molécula orgánica, pero, se vuelve a contaminar de un medio similar a las aguas industriales provenientes de actividades metalúrgicas.

Cabe resaltar que, en sistemas homogéneos un proceso importante es el foto-Fenton, el cual para generar el radical hidroxilo está utilizando el sistema Fe²⁺/H₂O₂/UV, este consiste en desatar el catalizador ferroso en agua donde los porcentajes de mineralización son los más altos; sin embargo, al utilizar estos procesos Fenton el valor del pH no debe ser superior a 3.5 lo que obliga a modificar el medio de las aguas residuales, el cual comúnmente es un pH alcalino o neutro. Adicionalmente, la precipitación de hidróxidos de hierro Fe(OH)₃ también aumenta, donde la

⁵⁹ THI NGA, Phan. et al. Heterogeneous Photo-Fenton Degradation of Organics Using Highly Efficient Cu-Doped LaFeO₃ under Visible Light. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol.61. 2018.p 53–64.

⁶⁰ SNIGDHA, Khuntia. et al. Catalytic Ozonation of Dye in a Microbubble System: Hydroxyl Radical Contribution and Effect of Salt. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol. 4.2. 2016. p.58

⁶¹ *Ibid.* p.39.

⁶² LOURDES, Hurtado. et al. Paracetamol Mineralization by Photo Fenton Process Catalyzed by a Cu/Fe-PILC under Circumneutral PH Conditions. En: Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry. Vol. 373. 2019.p.162

estrategia más eficiente es la adición de agentes complejantes de hierro a los medios de reacción, entre ellos citrato y oxalato con el fin de crear complejos, que formen especies estables y eviten la precipitación del hidróxido^{63 64}.

De acuerdo a esto, el uso de catalizadores de hierro en catálisis heterogénea soluciona el problema anteriormente descrito al no tener que utilizar los valores de pH establecidos; donde la búsqueda para encontrar el mejor soporte catalítico de este metal se encuentran las arcillas como la bentonita y la laponita, las cuales gracias sus propiedades fisicoquímicas tienen alta capacidad de inmovilización efectiva de la especie de hierro activa en ella, evitando los lixiviados de hidróxidos como en otros casos cuando se hace uso del hierro⁶⁵.

Catalizadores de Cu: los catalizadores de cobre han adquirido especial atención al considerarse elementos de estado redox múltiple al igual que otros elementos como el Cerio (Ce), Manganeseo (Mg), Cromo (Cr) y Cobalto (Co); esto indica que puede realizar las mismas funciones que los catalizadores de Fe, y en procesos de oxidación avanzada como Fenton, los catalizadores sintetizados con dichos elementos también pueden reaccionar con H₂O₂ para generar radicales •OH

El cobre es el elemento de especial interés puesto que, es el catión considerado como el principal sustituto del Fe. Por ejemplo, Cu otorga alta reducibilidad; la reducción de Cu (II) por H₂O₂ ocurre más fácilmente que la de Fe (III). El sistema de Cu (I) / H₂O₂ muestra una mayor velocidad de reacción que el Fe (II) / H₂O₂ en términos de descomposición orgánica⁶⁶. Adicionalmente el Cu en los procesos Fenton tiene la capacidad de trabajar con un rango de pH más amplio con respecto al Fe entre 5 a 9, lo que le otorga porcentajes de degradación más altos en menores tiempos; cabe resaltar que estos porcentajes están directamente relacionados con la cantidad de catalizador que se emplea, donde el aumento en masa de catalizador aumenta la velocidad de degradación, sin embargo, un exceso de catalizador de Cu llega un punto de saturación y en este punto la cantidad de catalizador es irrelevante para la degradación además de contrarrestar los beneficios anteriormente descritos, es decir, al incrementar la cantidad de catalizador al mismo tiempo hay un aumento en los iones de cobre lo que lleva a la posibilidad de un cortocircuito de iones cuprosos y cúpricos, lo que en Fenton se representa como una disminución en la formación de los radicales hidroxilo y consecuencia de esto se retarda la velocidad de reacción⁶⁷

⁶³ GUANG-TAO, Wei. et al. Photo-Fenton Degradation of Methyl Orange Using H3PW12O40 Supported Fe-Bentonite Catalyst. En: Catalysis Communications. Vol. 17. 2012.p. 184–88

⁶⁴ LOURDES, Hurtado. et al. 2019. *Op. cit.* p.162.

⁶⁵ GUANGTAO, Wei. et al. Synthesis of Bentonite-Supported Fe(II) and Heteropolyacid (HPW) Composite through a Mechanochemical Processing. En: Applied Clay Science. Vol. 152. 2018. p. 342.

⁶⁶ *Ibid*, p. 40.

⁶⁷ KIRAN, Chanderia. et al. Degradation of Sunset Yellow FCF Using Copper Loaded Bentonite and H₂O₂ as Photo-Fenton like Reagent. En: Arabian Journal of Chemistry. Vol. 10. 2017.p. 11.

Óxidos mixtos: el uso de la combinación Cu-Fe en los catalizadores ha demostrado favorecer la oxidación de los compuestos orgánicos, principalmente por qué ocurre un sinergismo entre el Cu y el Fe, esto quiere decir que la agrupación de los dos metales tiene una mejor respuesta en términos de degradación en comparación a la degradación hecha por cada metal por separado.

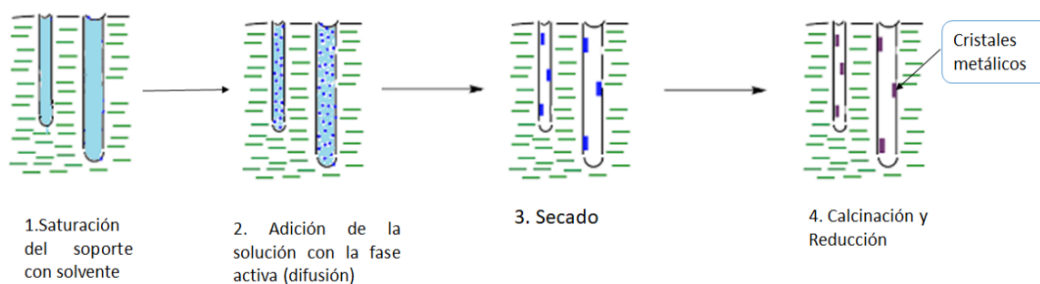
Cuando se establecen diferentes relaciones de Cu/Fe en los procesos de oxidación se presenta una mejora en términos de actividad catalítica y estabilidad química de los metales activos a la lixiviación⁶⁸. Es importante evaluar si la relación que es adicionada al catalizador es en igual proporción o uno mayor que otro; en su estudio establece que en la síntesis de catalizadores solidos teniendo como soporte catalítico las arcillas, la estabilización del hierro es aproximadamente 15 veces mayor que la del cobre en los sistemas binarios, por lo que la relación en masas puede ser 4:1 de Fe a Cu respectivamente, este es el escenario donde la degradación realizada por foto-Fenton ocurre dos veces más rápido⁶⁹

1.4.1 Técnicas de impregnación .Se basa en poner en contacto el soporte catalítico con la solución que contiene la fase activa de interés mediante dos alternativas de contacto, vía húmeda o vía seca. El desarrollo del proceso de impregnación se lleva a cabo en tres etapas secuenciales, las cuales se dividen en:

- Impregnación: consiste en colocar en contacto el soporte con la disolución de la fase activa, este proceso se puede llevar a cabo por vía húmeda o seca:

Vía húmeda: como se ilustra en la imagen 11, el volumen del poro es saturado con solvente (generalmente agua) antes de la impregnación, y el soluto se transfiere al interior del soporte por medio de difusión simple.

Imagen 11. Impregnación vía húmeda



Fuente: elaboración propia

⁶⁸ GALEANO, Luis. et al. Effect of the Atomic Active Metal Ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/ (Fe-Cu)-Intercalating Solutions on the Physicochemical Properties and Catalytic Activity of Pillared Clays in the CWPO of Methyl Orange. En: Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 100.1-2. 2010. p. 81-271.

⁶⁹ *Ibid*, et al. p. 41.

Vía seca: como se observa en la imagen 12, el soporte se encuentra seco y sus poros llenos de aire, la solución de impregnación se adsorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar.

Imagen 12. Impregnación vía seca



Fuente: elaboración propia

La impregnación vía seca es la menos utilizada puesto que en las etapas de secado y activación puede presentar una ruptura del catalizador por sobrecarga de presión en los poros los cuales no quedan saturados de la fase activa; por ello, la impregnación vía húmeda es la alternativa más utilizada para distribución de las fases activas en los soportes catalíticos

- **Secado:** secado del soporte para la evaporación del solvente a una temperatura mayor de 97 °C para un porcentaje de húmeda del 1%.
- **Activación:** conversión del precursor en su fase activa por medio de calcinación en aire a temperaturas altas 500 °C (obtención del óxido metálico), o, reducción en hidrógeno a altas temperaturas (obtención del metal reducido).

En la síntesis de estos catalizadores las estructuras obtenidas son materiales con área superficial elevada, gran cantidad de sitios activos, estructura cristalina, que sean mesoporosos en su mayoría y con un buen desempeño catalítico logrando materiales ricos en defectos los cuales resultan útiles en las reacciones de oxidación.

1.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Existen diferentes técnicas de caracterización para los catalizadores sólidos, entre ellas se encuentran técnicas que definen propiedades físicas como difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM) o fisisorción de N₂; así mismo técnicas que definen propiedades químicas como espectroscopia de

transformada de Fourier infrarroja de reflectancia difusa DRIFT-CO₂⁷⁰ y desorción programada de la temperatura TPD⁷¹

1.5.1 Difracción de rayos X (DRX) . El análisis de fases por medio de difracción de rayos-X (DRX) es ampliamente utilizado en el estudio de materiales cristalinos, la técnica se basa en la obtención de un patrón de difracción para una fase cristalina individual, donde corresponde un conjunto de picos con una intensidad característica de diferentes grupos funcionales⁷². La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Este análisis permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X. Esta técnica permite comparar la estructura entre el mineral arcilloso en estado natural y el modificado para correlacionar sus propiedades superficiales.

1.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) . Es una de las técnicas más versátiles utilizadas para la observación y el análisis de la morfología de la microestructura de los catalizadores. En el campo de la foto catálisis, el estudio de la morfología, la composición química, la microestructura interna y de la superficie de los (foto) catalizadores desempeña un papel clave en la preparación de materiales con un aumento de la selectividad, la tasa de conversión y la vida útil⁷³.

En este análisis se utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen, la muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras, con estas propiedades cuando los electrones acelerados hacen el barrido de la muestra, un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones del tipo de morfología y la composición química. SEM permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, se utiliza ampliamente para la caracterización de nanoestructuras en términos de dimensionalidad, tamaño, formas, aglomeración de partículas, relación de aspecto

⁷⁰ MARSAL, et al. DRIFTS Analysis of the CO₂ Detection Mechanisms Using LaOCl Sensing Material. En: Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 108.1–2 . 2005. p. 89-429.

⁷¹ JINYONG, Luo. et al. NH₃ -TPD Methodology for Quantifying Hydrothermal Aging of Cu/SSZ-13 SCR Catalysts. En: Chemical Engineering Science. Vol. 190. 2018. p. 60–67.

⁷² ABIGAILT, Flores. et al. Elemental Chemical Composition and Phase Analysis by Means of PIXE, DSC, TGA, and DRX of MTA Angelus® and a White Portland Cement. En: Revista Odontológica Mexicana. Vol. 20.3. 2016. p. 86-182.

⁷³ SEDAT, Yurdakal. et al. Photo Catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. En: Heterogeneous Photocatalysis. 2019. p. 170

y porosidad⁷⁴, siendo crucial para apreciar la estructura superficial de los catalizadores.

1.5.3 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) . La técnica HPLC por sus siglas en inglés (high-performance liquid chromatography) es utilizada para distintos propósitos donde se pretenden observar los iones o moléculas resultantes de una descomposición o mineralización de una molécula más compleja. Esta metodología implementa una columna móvil y una fase estacionaria; en la primera se introducen sustancias líquidas (analitos), los cuales entran en contacto íntimo con un sólido u otro líquido representando la fase estacionaria, donde este contacto representa una afinidad diferente con cada compuesto que se pretende observar; para dicho fin una bomba con una velocidad específica suministra el caudal necesario a utilizar en la fase móvil (mL/min), este caudal entra a la columna y un inyector suministra una pequeña muestra de la fase estacionaria (μL), que durante el recorrido por la columna y la constante interacción de ambas sustancias, cada una de los compuestos a identificar eluirá con un tiempo de identificación diferente, es decir, estos tiempos indican los pesos moleculares exactos de cada sustancia que se han generado con la descomposición o mineralización realizada.⁷⁵

1.5.4 Carbono orgánico total . El uso del TOC a diferencia del HPLC es un test indefinido, es decir, en este no se identifica de forma concreta los compuestos que están presentes en una sustancia, sin embargo, esta técnica es utilizada para informar sobre el contenido total de compuestos orgánicos presentes en diferentes tipos de agua como aguas farmacéuticas, agua tipo I y II, agua potable, aguas residuales municipal e industrial, entre otras, las cuales son utilizadas en actividades de control de procesos o para el cumplimiento de normatividades. Los equipos destinados para dichos resultados se fundamentan en oxidar el carbono orgánico a dióxido de carbono y medir la cantidad de este dióxido generado; el equipo realiza la medición por dos metodologías, oxidación fotocatalítica o por conductividad. Si es por conductividad el equipo detecta un aumento en la concentración de iones lo que indica la presencia de iones de bicarbonato o carbonatos los cuales son consecuencia de la oxidación; mientras que si es por oxidación catalítica el carbono es oxidado por la combinación de luz UV y un reactivo oxidante donde el CO_2 generado se detecta por un infrarrojo no disperso (NDIR) que determina la cantidad de luz infrarroja absorbida en una distancia conocida. Las señales que arroja el detector son una diferencia entre el carbono total presente y el carbono inorgánico total para poder obtener el TOC⁷⁶.

⁷⁴ *Ibid.* p. 43.

⁷⁵ Cromatografía líquida de alta eficiencia [en línea]. Colombia. 2019. [consultado en: 10 noviembre 2019]. Irregular. Disponible en: https://ms.m.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa_l%C3%ADquida_de_alta_eficacia

⁷⁶ LISIS, Par., Importancia De La Medición De Carbono. En: Chemical Engineering Science. Vol. 170. 2018. p. 60–67.

1.5.5 Espectrofotometría transformada de Fourier infrarroja (FTIR) . Esta técnica permite evidenciar información estructural de los diferentes grupos funcionales que componen un material por medio de una "huella digital" característica para cada tipo de material analizado. La obtención de esta huella se da cuando, la molécula absorbe la energía suministrada por un haz de luz infrarroja y cuando esta energía sea igual a la necesaria para generar una transición vibracional de la molécula, la molécula comienza a vibrar, parte de la radiación se transmite a un detector el cual genera el espectro que representa la huella digital.⁷⁷

El espectro obtenido evidencia un análisis cualitativo de las moléculas presentes en el material las cuales vibran a longitudes de onda específicas para cada una, las longitudes de onda del infrarrojo medio (4000 y 1300 cm^{-1}) identifica las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula, es decir, grupos funcionales que contiene hidrógeno y grupos con dobles o triples enlaces aislados; mientras que las zonas del infrarrojo lejano (1300 y 400 cm^{-1}) contiene una implicación de identificación de los grupos presentes debido a que las vibraciones generan unas absorciones sumadas de grupos funcionales a lo que se le denomina "huella dactilar".⁷⁸

1.6 CINÉTICA QUÍMICA

La cinética química es una de las ramas de la fisicoquímica que se encarga de determinar la velocidad a la cual se lleva a cabo una reacción química, sin dejar de lado los factores que influyen en la rapidez de la conversión del reactivo a un producto final, como lo son: temperatura, presión, concentraciones iniciales, entre otros. El estudio de esta rama permite además identificar el mecanismo de reacción y a su vez los posibles intermediarios presentes.

1.6.1 Velocidad de reacción . Para que una reacción química tenga lugar, se requiere que haya un cambio en la estructura de las sustancias inicialmente involucradas a otras con diferente identidad. La velocidad de reacción se refiere al tiempo que tarda una sustancia en desaparecer fruto de la ruptura y formación de enlaces químicos en un volumen determinado. En sistemas heterogéneos, la velocidad de reacción suele expresarse en términos del peso del catalizador o área superficial del mismo.

La velocidad de reacción química es una propiedad intensiva y depende de la temperatura y de la concentración como se muestra en la siguiente ecuación.

⁷⁷ Introduction to FTIR spectroscopy [en línea]. Colombia. 2019. [consultado en: 10 noviembre 2019]. Irregular. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/co/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>

⁷⁸ Espectroscopia infrarroja. [en línea]. Colombia. 2019. [consultado en: 10 noviembre 2019]. Irregular. Disponible en: <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>

Ecuación 1. Expresión general de la velocidad de reacción

$$r_A = \frac{d[CA]}{dt}$$

Fuente: Fogler, H.S., Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas Tercera Edición ed.2001

Donde r_A representa la velocidad de reacción para el reactivo A y CA la concentración del mismo a un tiempo determinado.

1.6.2 Ley de velocidad . La expresión algebraica de la ley de velocidad permite describir la manera en cómo la velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos. Para este trabajo, se requiere conocer de forma experimental la expresión de velocidad para la degradación y posible mineralización por el método Fenton de la amoxicilina en medio acuoso en presencia de un catalizador.

Dadas las ecuaciones de velocidad planteadas para el sistema de oxidación es posible establecer el cambio de concentración con respecto al tiempo (velocidad, r_A) mediante la siguiente ecuación.

Ecuación 2. Ley de velocidad

$$-r_A = k[A]^m$$

Donde $[A]$ es la concentración del reactivo involucrado, k es la constante de velocidad específica de la reacción a una temperatura en particular y m es el orden de la reacción.

El significado de 'orden' en cinética es el mismo que en matemática y se determina por métodos experimentales, puede ser un número entero o una fracción.

2. DELAMINACIÓN DE LA BENTONITA

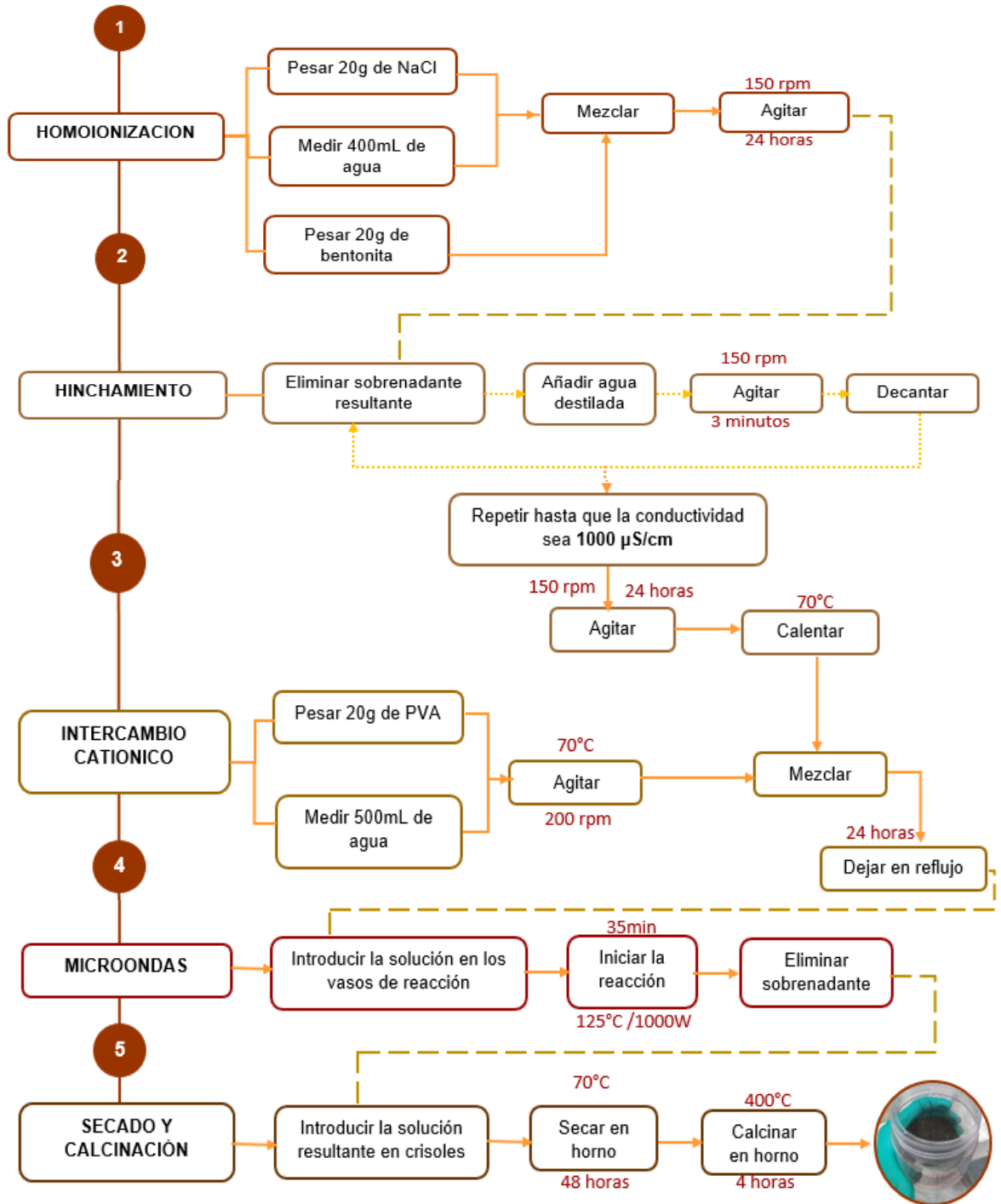
La modificación de las arcillas ha permitido avanzar en la generación de nuevos materiales con aplicaciones potenciales en la catálisis bien sea como catalizadores o soportes catalíticos debido a que se encuentran en gran abundancia y son de bajo costo. Dentro de los métodos utilizados para la modificación de arcillas se presenta el método de delaminación, en el cual se obtiene un material con amplias distribuciones de poros (mesoporo y macroporo) y buena estabilidad térmica, favoreciendo una óptima dispersión y distribución en la fase activa del catalizador.

2.1 METODOLOGÍA

La metodología empleada en la delaminación de la bentonita se presenta a continuación (imagen13) y se soporta según la literatura⁷⁹. Cabe aclarar que se parte de una Bentonita proveniente de la empresa BENTONITAS DE COLOMBIA S.A la cual ha sido caracterizada anteriormente y presenta una composición elemental de 9,83%Al, 22,87% Si, 6,03% Fe, 2,23% Na, 1,49% Mg, 0,36% Ca, 0,52% Ti, 93ppm Cu y 38 ppm Ce⁷⁹.

⁷⁹ PEREZ, Alejandro. et al. Modified clays as catalysts for the catalytic oxidation of etanol. En: Applied Clay Science. Vol. 95. 2014. p. 18-24.

Imagen 13. Metodología empleada en la delaminación de la bentonita



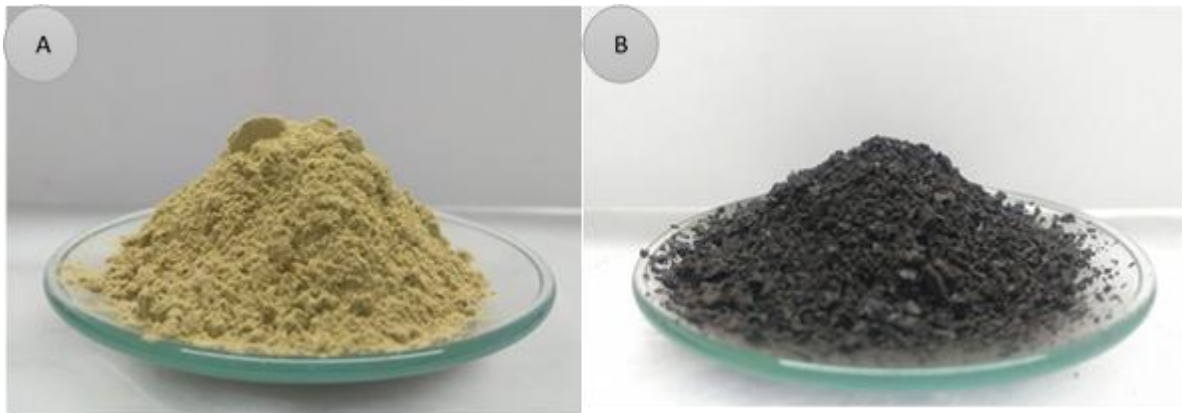
Fuente: elaboración propia

2.2 RESULTADOS

2.2.1 Proceso de delaminación . En la imagen presentada a continuación (imagen 14) se puede notar el cambio físico que tuvo la arcilla luego de someterla al proceso de modificación por delaminación.

La imagen 14A representa a la arcilla natural, mientras que la imagen 14B expone la arcilla después del proceso de modificación. Es evidente que dentro de los cambios físicos presentados se encuentra el cambio en el color, este cambio ocurre debido a la oxidación del hierro presente en la superficie de la arcilla cuando se somete a altas temperaturas (calcinación)⁸⁰.

Imagen 14. Arcilla natural / Arcilla delaminada



Fuente: elaboración propia

Por otro lado, durante el proceso de delaminación ocurren una serie de cambios en la arcilla que no son observables a simple vista dado que ocurren a escala molecular. Con el fin de facilitar la explicación, se presenta la siguiente imagen (imagen 15) donde se muestra brevemente la cadena de cambios que sufre la bentonita durante su modificación.

La imagen 15A representa la estructura de la arcilla natural, los círculos en el espacio interlaminar hacen referencia a los diferentes cationes intercambiables presentes en la arcilla (Ca, Mg, Fe, Al, Si, Na, entre otros). La imagen 15B representa la estructura de la bentonita una vez se ha culminado el proceso de homoionización, como su nombre lo indica, en este proceso se intercambiaron los cationes presentes únicamente por cationes de sodio, con el fin de garantizar la homogeneidad del material de partida. El catión sodio es comúnmente utilizado en

⁸⁰ PIZARRO, A. et al. Efecto de la temperatura de calcinación sobre el hierro estructural en bentonitas comerciales. Universidad Autónoma de Madrid.

procesos de homoionización dada la facilidad que tiene para llevar a cabo el intercambio iónico⁸¹.

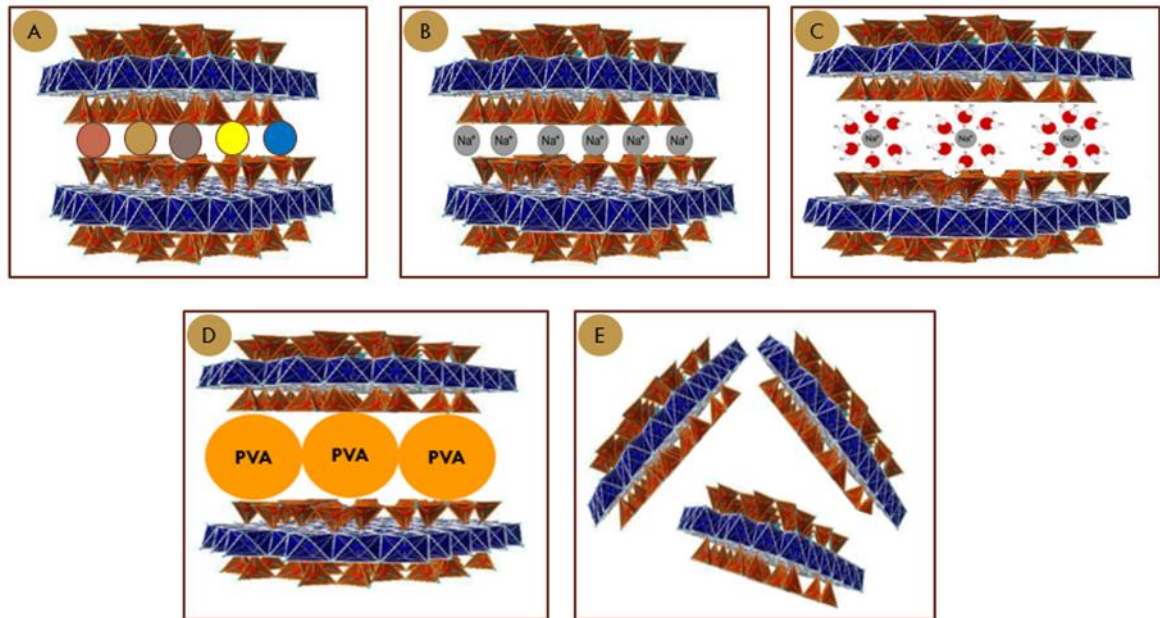
La imagen 15C indica el fenómeno ocurrido en la etapa de hinchamiento que tiene lugar gracias a la solvatación de los cationes de Na⁺ al interactuar con las moléculas de agua. Esta interacción provoca un aumento en el espacio interlaminar que será aprovechado para alojar una molécula de mayor tamaño como el Alcohol Polivinílico (PVA) que al tener un peso molecular de 36000g/mol impulsa la separación de las capas.

La imagen 15D es el intercambio iónico que realiza la exfoliación de las capas de la bentonita, este intercambio se hace necesario cuando los iones de Na⁺ solvatados ya no tienen la capacidad de seguir expandiendo el espacio interlaminar de la arcilla, la introducción de una molécula más grande como el PVA permite que las capas interlaminares acumulen mayor cantidad de estas moléculas hasta que no soportan dicha carga, el espacio interlaminar colapsa y las láminas de la bentonita presentan una reorganización de tres formas: borde-cara, cara-cara, cara-borde⁸². Para que esta reorganización ocurra, la adición por goteo de la solución del PVA mencionada en la metodología, garantiza una distribución homogénea de este polímero en la solución de la bentonita, la duración de la solución en reflujos asegura que el PVA no se evapore y adicionalmente permite la fijación de las moléculas en el espacio interlaminar tantas como sea posible para lograr el colapso. De igual manera, el uso de microondas confirma la introducción del PVA en el espacio interlaminar, seguido de esto, el secado evapora el exceso de humedad y permite que el PVA seco aglomere las láminas de la arcilla reorganizadas, por último, la calcinación se hace necesaria para eliminar el exceso de PVA sobre la bentonita y con ello, dar la morfología característica de grandes volúmenes de poros de la bentonita delaminada representada en la imagen 15E.

⁸¹ DIANA LARGO, Katherin Villamarin. [en línea]. Tesis de pregrado. Universidad Tecnológica de Pereira, 2013[Consultado 11 noviembre 2019]. Disponible en <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/3838/55361L322.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

⁸² FLUCKHAM, Paul. et al. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. En: *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 82. 1999. P. 43-92.

Imagen 15. Comportamiento de la arcilla durante la delaminación



Fuente: elaboración propia

2.2.2 Caracterización de la bentonita delaminada- Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro PANALYTICAL X'PERT PRO MPD equipado con un ánodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a una velocidad angular de $1^\circ/\text{min}$ y un tamaño de paso de $0,02^\circ$. Esta técnica permite confirmar la delaminación de la bentonita por medio de un análisis cualitativo.

Las arcillas naturales exhiben una estructura laminar evidenciada por la estructura correspondiente al plano d_{001} a $6,01^\circ 2\theta$ (imagen 16 espectro azul). Dicha estructura d_{001} representa la distancia que hay entre, la superficie de una de las láminas de la arcilla hasta el espacio interlamilar. La ausencia de esta señal evidencia el éxito de la delaminación (imagen 16 espectro rojo).⁸³

Después del tratamiento con PVA se evidencia la ausencia de esta señal (imagen 17) indicando que se presenta un reordenamiento no paralelo entre las láminas de la arcilla gracias al colapso del espacio interlamilar por la incorporación del polímero. Dicho reordenamiento se conoce como estructuras tipo "tarjeta", mientras que la bentonita natural tiene un ordenamiento tipo "casa de naipes". Lo anterior

⁸³ CORTES, J. et al. Incorporation of Ni and Mo on delaminated clay by auto-combustion and impregnation for obtaining decane hydroconversion catalysts. En: Catalysis Today. Vol. 296. 2017. p. 205-2013

corroborar lo mencionado por el autor Juan Cortes⁸⁴ y confirma que el proceso de delaminación se dio de manera exitosa.

Imagen 16. Difractograma para bentonita natural y delaminada

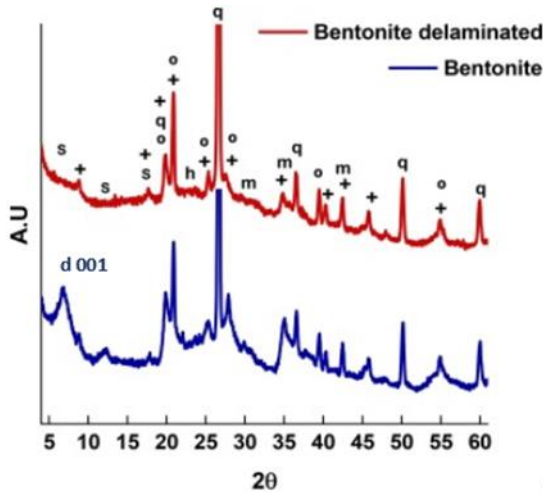
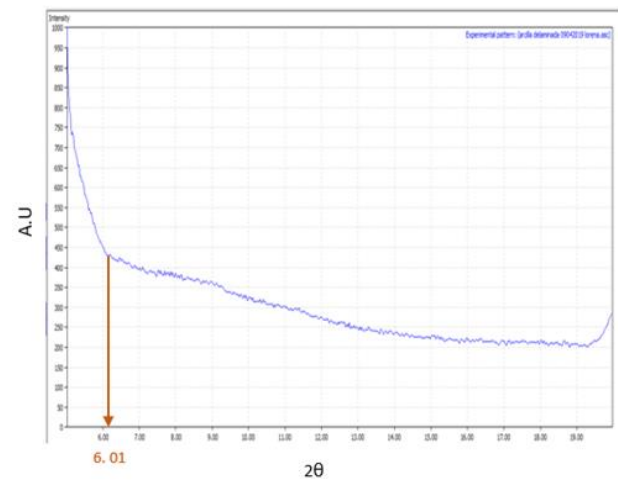


Imagen 17. Difractograma de la bentonita delaminada



Fuente: Tomado de: Incorporation of Ni and Mo on delaminated clay by auto-combustion and impregnation for obtaining decane hydroconversion catalysts. En: Catalysis Today. Vol. 296. 2017. p. 205-2013
Fuente: elaboración propia
 Donde A.U representa unidades arbitrarias de intensidad.

2.2.3 Caracterización de la bentonita delaminada-Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) . Este análisis se realizó en el equipo JEOL 6400F dotado con un cátodo termoiónico con filamento de tungsteno, con un potencial acelerador de 35 kV, equipado con una micro con EDX. Se utilizaron 0,003 g aproximadamente de muestra, ubicada sobre una capa delgada de grafito en el microscopio del equipo, para proporcionarle propiedades conductoras a la muestra.

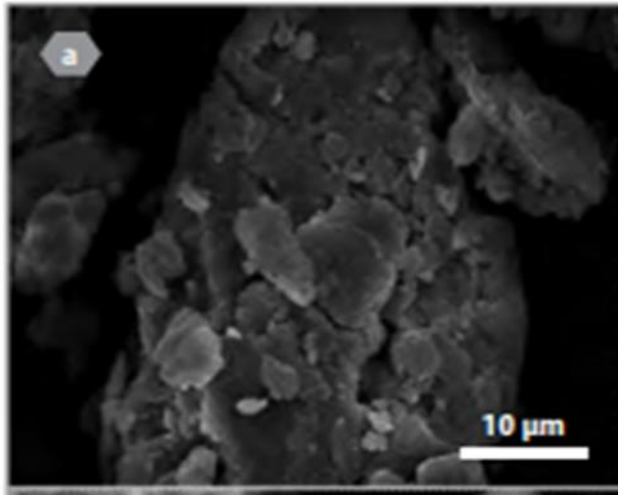
Se hace uso de esta técnica para determinar los cambios morfológicos y el análisis químico de la bentonita resultante luego del proceso de modificación. Las micrografías obtenidas se presentan a continuación.

La imagen 18 representa la micrografía respectiva a la bentonita natural, esta muestra agregados de granos con superficies relativamente lisas⁸⁵.

⁸⁴ *Ibid.* p. 51.

⁸⁵ TORRES, J. et al. [en línea] Síntesis y caracterización de bentonita modificada con especies de TiO₂ y Fe-TiO₂ obtenidas del mineral ilmenita. En: Universidad Nacional de Colombia. 2013. Irregular. Disponible en <http://www.scielo.org.co/pdf/rcq/v42n1/v42n1a06.pdf>

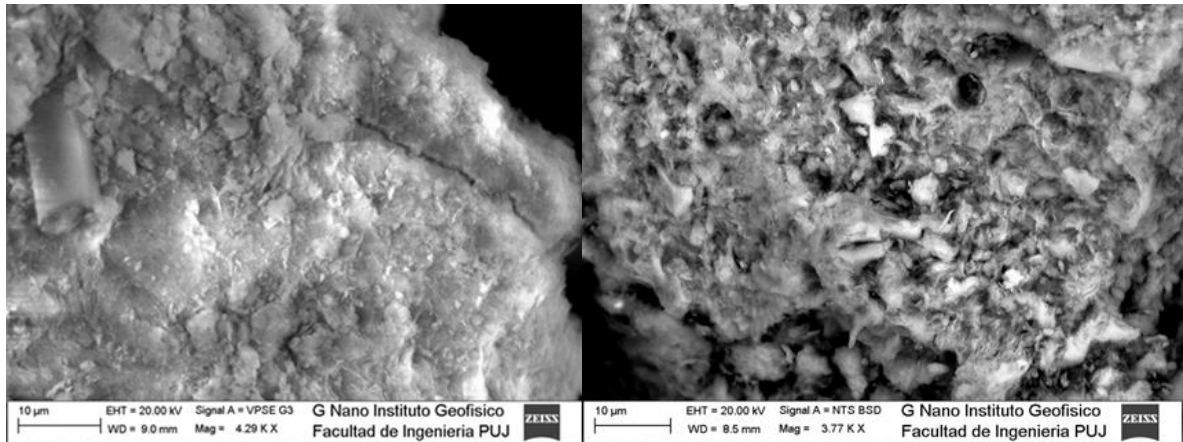
Imagen 18. Micrografía de la bentonita natural



Fuente: Tomado de TORRES, J. et al. 2013.

Se evidencia que la morfología de la arcilla modificada tiene un cambio significativo respecto a la arcilla natural (imagen 19), debido a que se presentan aglomerados en forma de granos o escamas más grandes y más compactas que son causa de la incorporación del PVA a la arcilla. Además, se observan superficies altamente erosionadas características de los macroporos y mesoporos formados en el sólido durante el proceso de delaminación.

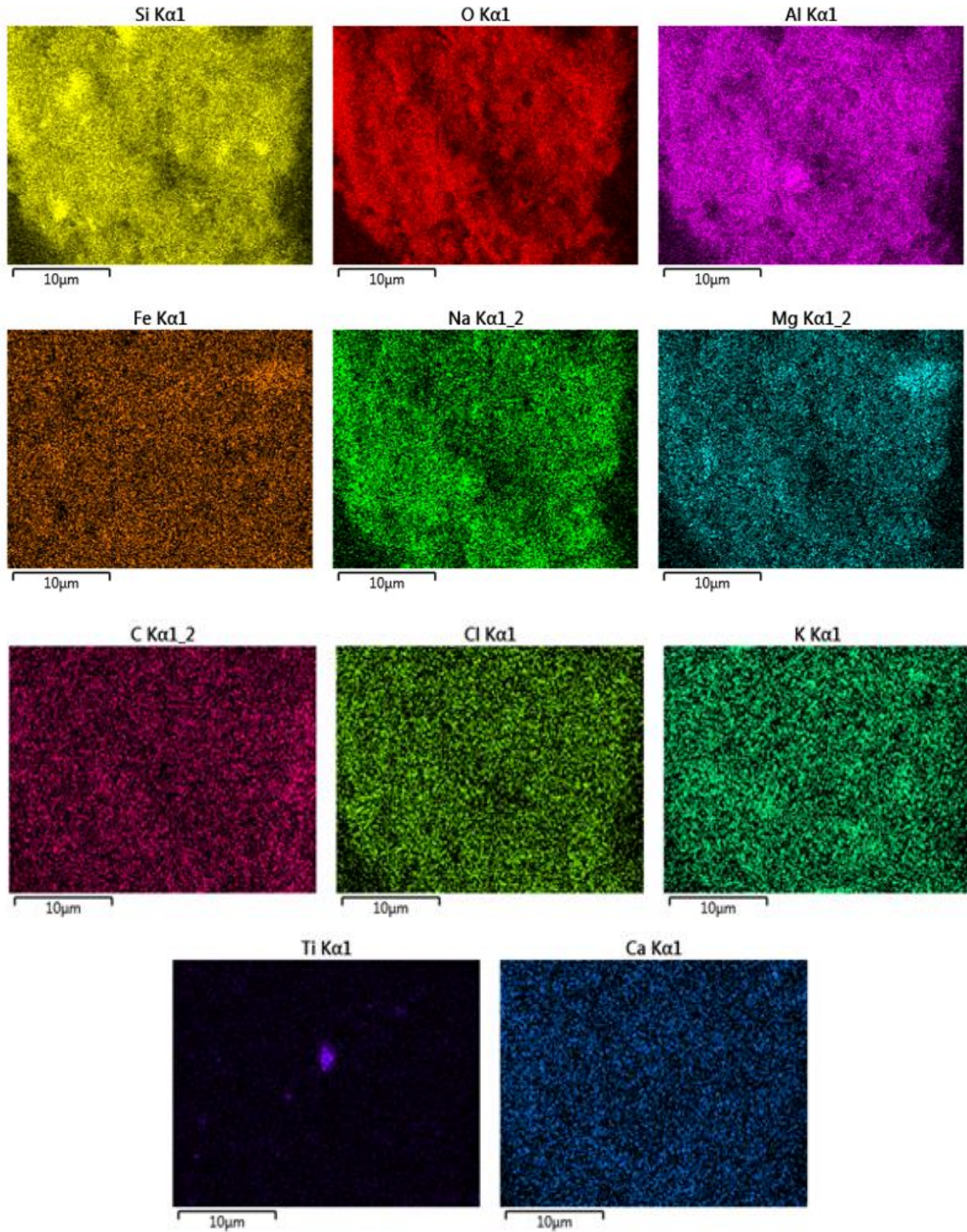
Imagen 19. Micrografías de la bentonita delaminada



Fuente: elaboración propia.

En la imagen 20 se observa el mapeo elemental de la arcilla delaminada el cual representa la cantidad de cationes presentes en la muestra por medio de la cantidad de color. De esta manera, se puede observar que los elementos con mayor cantidad de color en la micrografía son el Si, O y Al indicando que se encuentran en mayor concentración. Por otro lado, elementos como Fe, Na, Mg, C, Cl, K y Ca presentan una disminución en la cantidad color que se evidencia con la aparición de regiones en color negro, indicando que se encuentran en una menor concentración. Finalmente, se identifica la presencia de Ti en bajas proporciones, siendo este elemento una impureza de las arcillas.

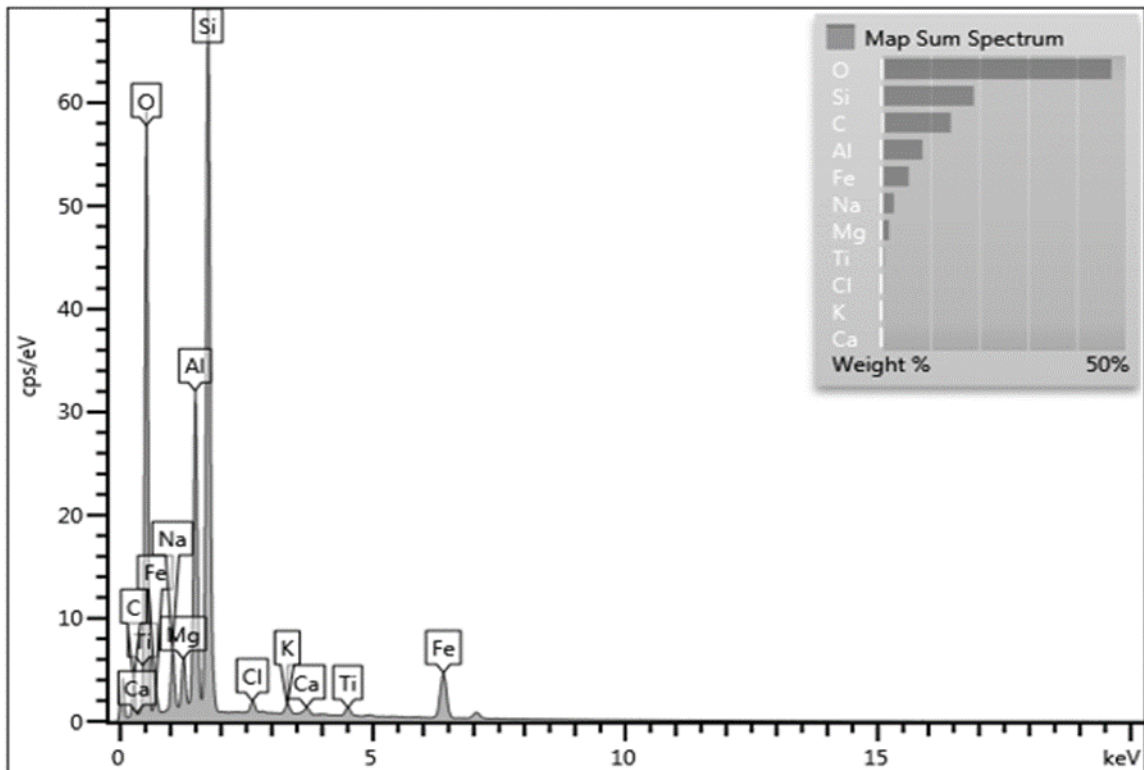
Imagen 20. Mapeo elemental de la arcilla delaminada



Fuente: elaboración propia.

La imagen 21 otorga información sobre la composición de la bentonita delaminada y expone la proporción en la que se encuentran los elementos, se puede observar en la parte superior derecha de la gráfica que el elemento en mayor proporción es el oxígeno, resultado que es coherente teniendo en cuenta que la arcilla se encuentra constituida por óxidos e hidróxidos de los diferentes metales⁸⁶. Los elementos Al y Si también se presentan en gran proporción debido a que son cationes propios de la estructura de la bentonita.

Imagen 21. Elementos presentes en la arcilla delaminada



Fuente: elaboración propia.

⁸⁶ LARGO, Diana and VILLAMARIN, Katherin. [en línea]. Tesis de pregrado. Universidad Tecnológica de Pereira, 2013[Consultado 11 noviembre 2019]. Disponible en <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/3838/55361L322.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Tabla 3. Porcentaje en peso de los elementos presentes en la bentonita delaminada

| Elemento | Wt% |
|-----------------|------------|
| O | 47,16 |
| Si | 18,94 |
| C | 14,22 |
| Al | 8,4 |
| Fe | 5,57 |
| Na | 2,55 |
| Mg | 1,55 |
| Ti | 0,51 |
| Cl | 0,41 |
| K | 0,38 |
| Ca | 0,31 |
| TOTAL | 100 |

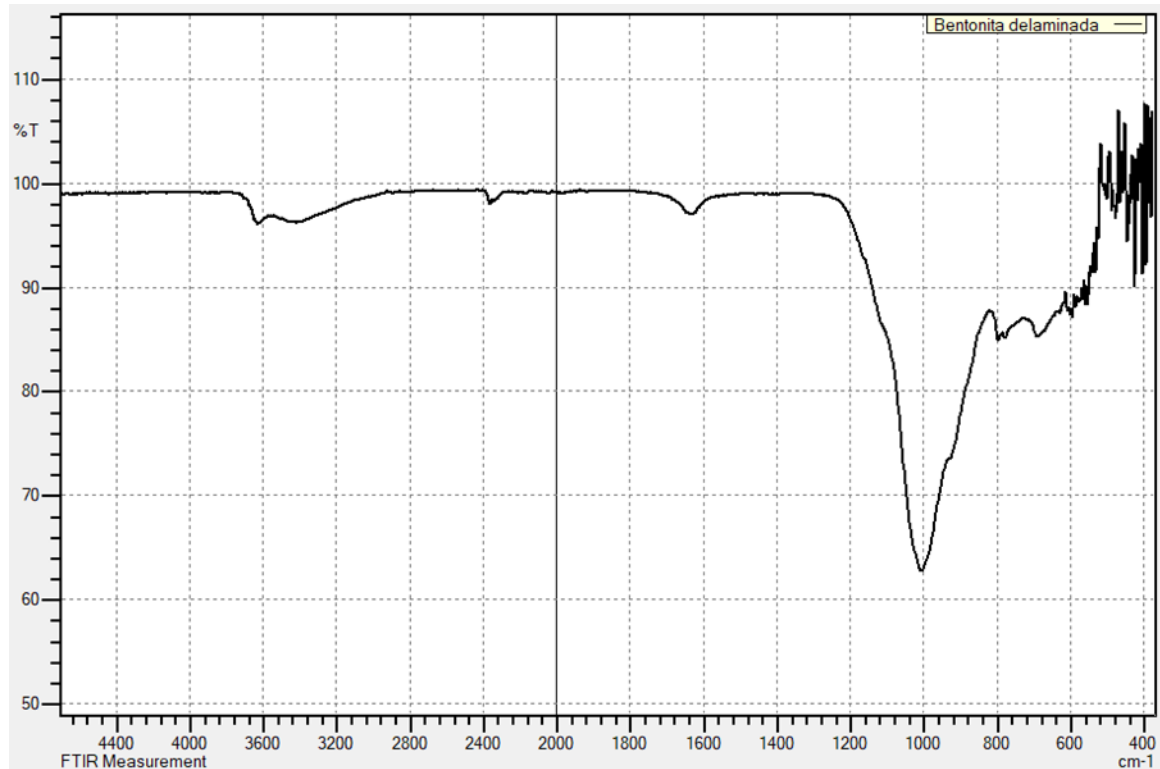
Fuente: elaboración propia

2.2.4 Caracterización de la bentonita delaminada-Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

El espectro expone un comportamiento típico de montmorillonitas (imagen 22), que al tratarse de un material con alto contenido esmectítico se pueden observar dos zonas diferentes; la primera zona, correspondiente a las vibraciones entre 3750 y 3100 cm^{-1} , es la región característica de estiramientos del enlace O-H. La señal a 3698 cm^{-1} pertenece al estiramiento del enlace O-H estructural en la red de caolinita, lo que confirma la presencia de este mineral como impureza. La banda alrededor de 3447 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del enlace O-H en moléculas de agua adsorbidas, las cuales forman puentes de hidrógeno entre sí y con la superficie del sólido correspondiendo al intervalo entre 1750 proporcionando un ensanchamiento de la banda mencionada. La segunda zona entre 2000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , en la cual se aprecia la banda (1636 cm^{-1}) característica de las deformaciones del enlace O-H del agua adsorbida. La serie de bandas a 1090, 797 y 778 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones derivadas del estiramiento del enlace Si-O en la estructura del cuarzo, mineral encontrado dada la naturaleza de la arcilla. La señal a 1033 cm^{-1} , ancha e intensa en la arcilla, corresponde a vibraciones de estiramientos del enlace Si-O en la estructura del mineral arcilloso. La deformación del enlace AlAlOH en la estructura del mineral de arcilla aparece en 913 cm^{-1} . A 882 cm^{-1} se encuentra la vibración correspondiente a la deformación AlFeOH producto de las sustituciones

isomórficas de Fe en la capa octaédrica del mineral arcilloso en estudio. La deformación del enlace Al-O-Si se observan en 514 cm⁻¹.⁸⁷⁸⁸

Imagen 22. Espectro de infrarrojo para la bentonita delaminada



Fuente: elaboración propia

La imagen 23 presenta la comparación entre la bentonita natural (línea roja) y la delaminada (línea negra), se observa que la forma del espectro de la arcilla modificada no muestra cambios significativos en ninguna de las zonas descritas anteriormente con respecto al de la bentonita natural, únicamente se observa una reducción en la intensidad de los picos del espectro. Dicha reducción se atribuye a una deshidroxilación de los grupos funcionales OH del mineral arcilloso que, al calcinarse sufre una descomposición térmica y al someterse a temperaturas por encima de los 400°C, el agua superficial es eliminada y al mismo tiempo son eliminados parte de sus hidroxilos estructurales⁸⁹.

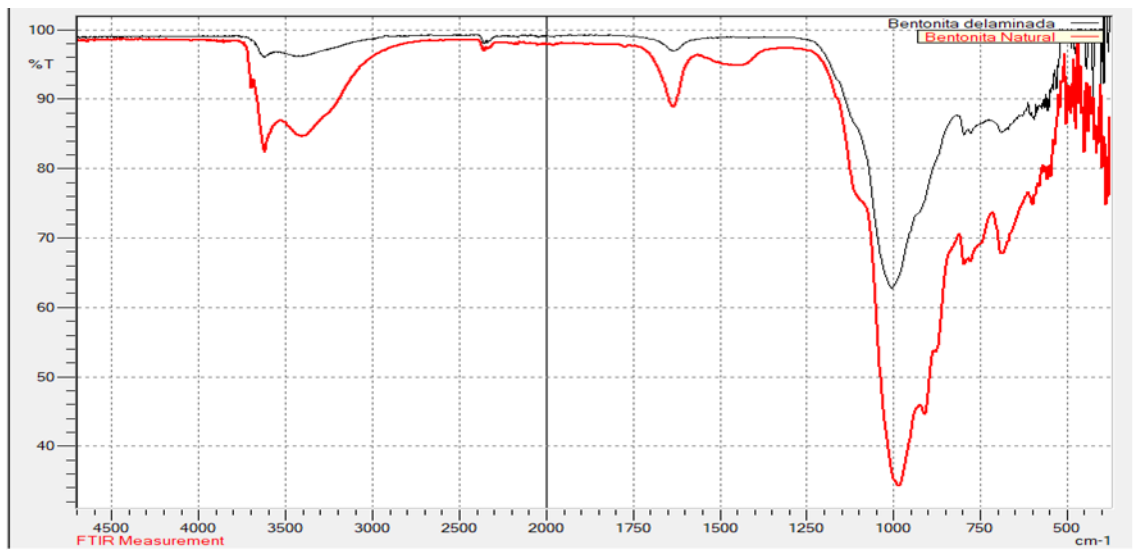
⁸⁷ ZHA, Shang. et al. The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. En Journal of Environmental Management. Vol. 129. 2013. p.559-576.

⁸⁸ TORRES. Juan. et al. Síntesis y caracterización de bentonita modificada con especies de TiO₂ y Fe- TiO₂ obtenidas del mineral ilmenita. En Revista Colombiana de Química. Vol. 42. 2013.p.4.

⁸⁹ LOPEZ, A. et al. Organobentonita como sustituto de negro de carbono en formulaciones de caucho. En: Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 43. 2004. p. 514-517.

Esta pérdida no solo representa una disminución en la intensidad del espectro, sino que además constituye la pérdida del 4% en peso de la bentonita⁹⁰, debido a que inicia la modificación con 20,23g de bentonita natural y se obtienen 18,89g de material modificado, indicando un 6,82% de pérdida en peso, del cual, el 4% es la pérdida en peso luego de la calcinación y el 2,8% restante se atribuye a errores humanos por parte de los investigadores dado que, para realizar el cambio de una etapa a otra en el proceso de delaminación se manipula el mineral que está siendo modificado.

Imagen 23. Espectro de infrarrojo para la bentonita natural y delaminada



Fuente: elaboración propia

Finalmente, se concluye que se obtuvo bentonita delaminada, el cual será el material de partida para desarrollar los demás objetivos planteados en este proyecto investigativo.

⁹⁰Ibid. p. 58.

3. PROCESO DE ADSORCIÓN PARA LA REMOCIÓN DE AMOXICILINA

La adsorción es una de las técnicas más efectivas para la eliminación de contaminantes que se encuentran en muy bajas concentraciones en las aguas residuales, se caracteriza por ser un método simple y aplicable del cual se obtienen altos porcentajes de remoción. La simplicidad de este método depende del uso de adsorbentes de bajo costo y de gran abundancia. El carbón activado ha sido un adsorbente ampliamente utilizado con gran eficiencia de eliminación; sin embargo, el uso de este adsorbente a gran escala tiene una implicación económica dado que es demasiado costoso. Por ello, un adsorbente alternativo es la bentonita, la cual está disponible en abundancia en muchas regiones del país (Colombia) y es de bajo costo, este tipo de esmécticas presentan una eficiencia un poco menor al carbón activado por lo que puede considerarse una alternativa potencial para la remoción de amoxicilina de las aguas residuales.

3.1 METODOLOGÍA

Para el proceso de adsorción se realizaron dos experimentos en paralelo; por un lado, se llevó a cabo la adsorción utilizando bentonita natural y, por otro lado, se realizó un proceso de adsorción con bentonita delaminada, esto se efectuó con el fin de comparar la capacidad de adsorción tanto de la bentonita natural como del sólido de interés. La solución de amoxicilina se preparó utilizando amoxicilina sólida, las capsulas se compraron al laboratorio Aldriston en una presentación de 500mg/capsula. La concentración de la solución de amoxicilina preparada se soportó según la bibliografía^{91 92 93} donde se establece que la presencia de este antibiótico en las aguas residuales es de aproximadamente 50ppm. Por otro lado, las cantidades tanto de bentonita como de solución de amoxicilina y las condiciones para llevar a cabo la adsorción, se tomaron según lo indicó la literatura⁹⁴. La metodología empleada se muestra enseguida.

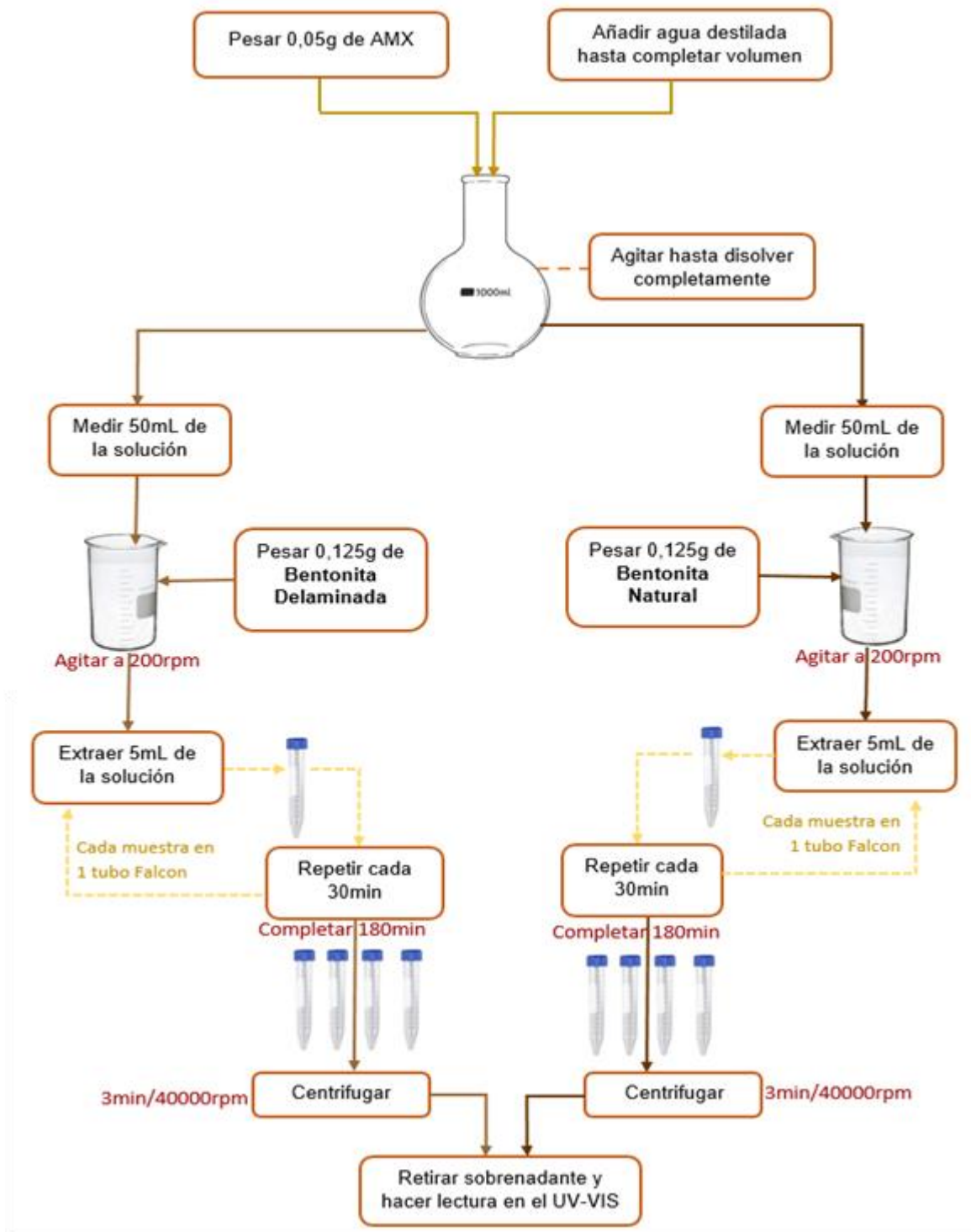
⁹¹ ZHA, Shuang. et al. The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. En: Journal of Environmental Management. Vol. 129. 2013. p. 569-576.

⁹² TROVO, Alam. et al. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – Chemical and toxicological assessment. En: Water Research. Vol. 45. 2011. p. 1394-1402.

⁹³ RAMIEZ, Jose. et al. Fly ash as photo-Fenton catalyst for the degradation of amoxicillin. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol. 7. 2019.

⁹⁴ ZHA, Shuang. et al. 2013. *Op. Cit.* p.60.

Imagen 24. Metodología empleada para el proceso de adsorción de la bentonita natural y delaminada



Fuente: elaboración propia

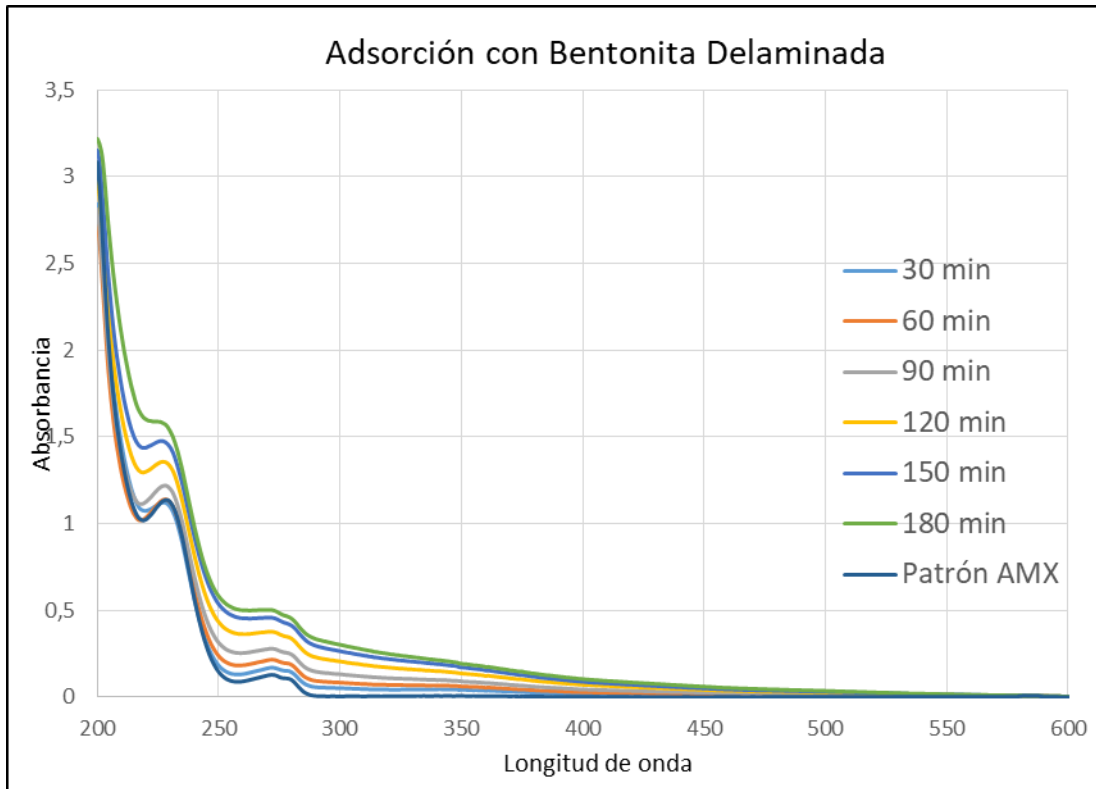
3.2 RESULTADOS

El seguimiento de los dos experimentos de adsorción se realizó utilizando un espectrofotómetro Agilent Cary 100/UV-Vis, equipado con un detector R928 PTM rango de onda entre 190 a 900 nm, software Cary WinUv y soportes en cuarzo ideales para el análisis de muestras líquidas. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

3.2.1 Seguimiento de la adsorción por medio de Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-VIS) .La grafica 1 evidencia el seguimiento de la adsorción de amoxicilina con bentonita delaminada por medio del UV-VIS, el resultado obtenido expone un fenómeno diferente al de una adsorción convencional dado que, se esperaba que para una longitud de onda de 230λ , respectiva al pico de amoxicilina⁹⁵, la absorbancia disminuyera conforme aumenta el tiempo, lo cual indicaría una disminución en la concentración de la amoxicilina y corroboraría la adsorción por parte de la bentonita. No obstante, es evidente que la absorbancia se incrementa a medida que transcurre el tiempo provocando un anómalo en la adsorción. De la misma manera, se realizó el seguimiento de la adsorción del antibiótico con bentonita natural y el resultado presentado en la gráfica 2 evidencia igualmente un comportamiento diferente al de una adsorción tradicional.

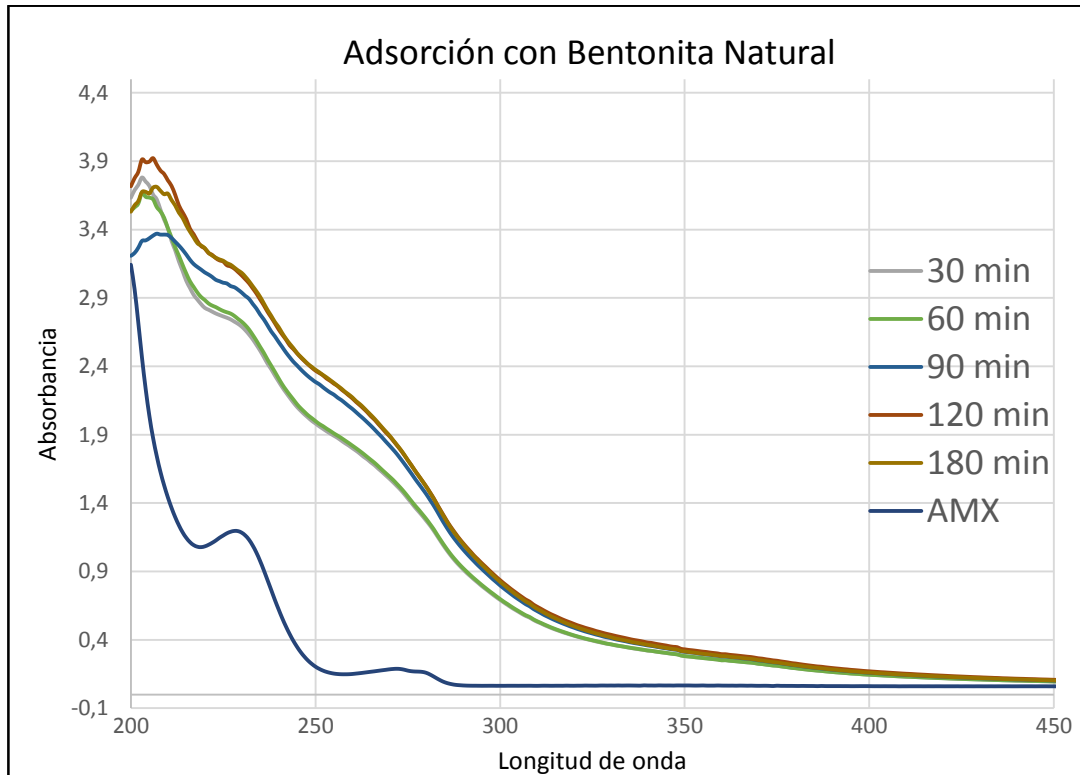
⁹⁵ RAMIEZ, Jose. et al.2019. *Op, cit.p. 60.*

Gráfica 1. Seguimiento de la adsorción de amoxicilina con bentonita delaminada



Fuente: elaboración propia

Gráfica 2. Seguimiento de la adsorción de amoxicilina con bentonita natural



Fuente: elaboración propia

En vista de que los resultados presentaron un anómalo, los experimentos se repitieron con dos réplicas más para confirmar que el procedimiento de toma y lectura de muestras se estuviera llevando a cabo de la manera indicada, los resultados obtenidos mostraron el mismo comportamiento, por tal razón, se realizaron dos experimentos; en el primero se realizó la adsorción de azul de metileno con bentonita delaminada, esta sustancia corresponde a uno de los colorantes más usados en la industria y además un material peligroso⁹⁶ y perjudicial para el medio ambiente, por tal razón ha sido objeto de investigación y se han presentado estudios donde proponen la remoción de esta sustancia utilizando bentonita como adsorbente⁹⁷.

Para la elaboración de este experimento se tomaron las mismas cantidades presentadas en la metodología (50mL de solución de azul de metileno a 50ppm y 0,125g de bentonita delaminada) los resultados arrojaron un fenómeno de adsorción convencional, en el cual se evidencia la disminución de la concentración del azul de

⁹⁶ BERGAOUI, Manel. et al. Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and molecular simulation. En: Journal of Molecular Liquids. Vol. 272. 2018. p. 697-707.

⁹⁷ RAVI, Lalit. et al. Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate beads for the effective removal of methylene blue. En: Applied Clay Science. Vol. 169. 2019. p. 102-111.

metileno conforme transcurre el tiempo, concluyendo de esta manera que el sólido presenta actividad y que es un buen adsorbente (Ver anexo A).

En el segundo experimento se realizó la adsorción de amoxicilina utilizando carbón activado, este sólido ha sido ampliamente utilizado debido a las propiedades que tiene como adsorbente, incluso, se han realizado diferentes investigaciones donde se logra remover 100% la amoxicilina utilizando este material^{98 99}. De igual manera que para el experimento de azul de metileno, se tomaron las mismas cantidades establecidas en la metodología (50mL de solución de AMX a 50ppm y 0,125g de carbón activado), los resultados obtenidos demuestran que el carbón activado es capaz de remover amoxicilina, puesto que se evidencia la disminución en la absorbancia a medida que transcurre el tiempo, lo anterior indica que la solución de amoxicilina es estable en el tiempo y no presenta ninguna anomalía (ver anexo B)

De esta manera, se propone una posible causa que explica el anómalo de la adsorción. Los autores (Karickhoff y Bailey, 1973) estudiaron el fenómeno óptico en los espectros UV-visible de minerales arcillosos. En su trabajo reconocieron transiciones en el UV que revelan la presencia de sitios de sustitución y estados de valencia del hierro en la red. Es así que es posible decir que, en el caso de la bentonita, el aumento de la dispersión que incrementa la absorbancia y la pérdida de la resolución espectral hace referencia a la transferencia de cargas OXO-Fe(III) octaédrico¹⁰⁰.

Esta transferencia se da en principio porque los cationes presentes en la superficie de la arcilla, específicamente los de hierro (Fe^{3+}) al interactuar con un medio acuoso se liberan y quedan en el sobrenadante. Cuando a dicho sobrenadante se le incide un rayo de luz, en este caso proveniente del espectrofotómetro, los electrones presentes se excitan e interactúan con los electrones presentes en el anillo aromático de la amoxicilina formando de esta manera el complejo OXO-Fe(III). La formación de este complejo genera una especie de interferencia con la lectura de la cantidad de amoxicilina lo que provoca un aumento en las bandas que finalmente corresponde a la presencia de hierro (ver anexo C).

Por otro lado, los minerales arcillosos poseen una carga negativa balanceada por los cationes intercambiables en el espacio interlamilar, una vez realizado el proceso de delaminación la mayor parte de estos cationes se pierde y la arcilla finalmente queda altamente negativa, impidiendo de esta manera que se genere la interacción con la molécula neutra de amoxicilina. Caso contrario al experimento realizado con

⁹⁸ YAZIDII, Amira. et al. Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis. En: Chemical Engineering Journal. Vol. 279. 2020.

⁹⁹ ESPINA, Andrea. et al. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. En: Journal of Cleaner Production. Vol. 161. 2017. p. 947-956.

¹⁰⁰ KARICKHOFF, Samuel. et al. Optical absorption spectra of clay minerals. En: Environment Protection Agency. Vol. 21. 1973. p. 59-70.

azul de metileno el cual presenta carga positiva, facilitando la interacción con la bentonita delaminada (ver anexo B).

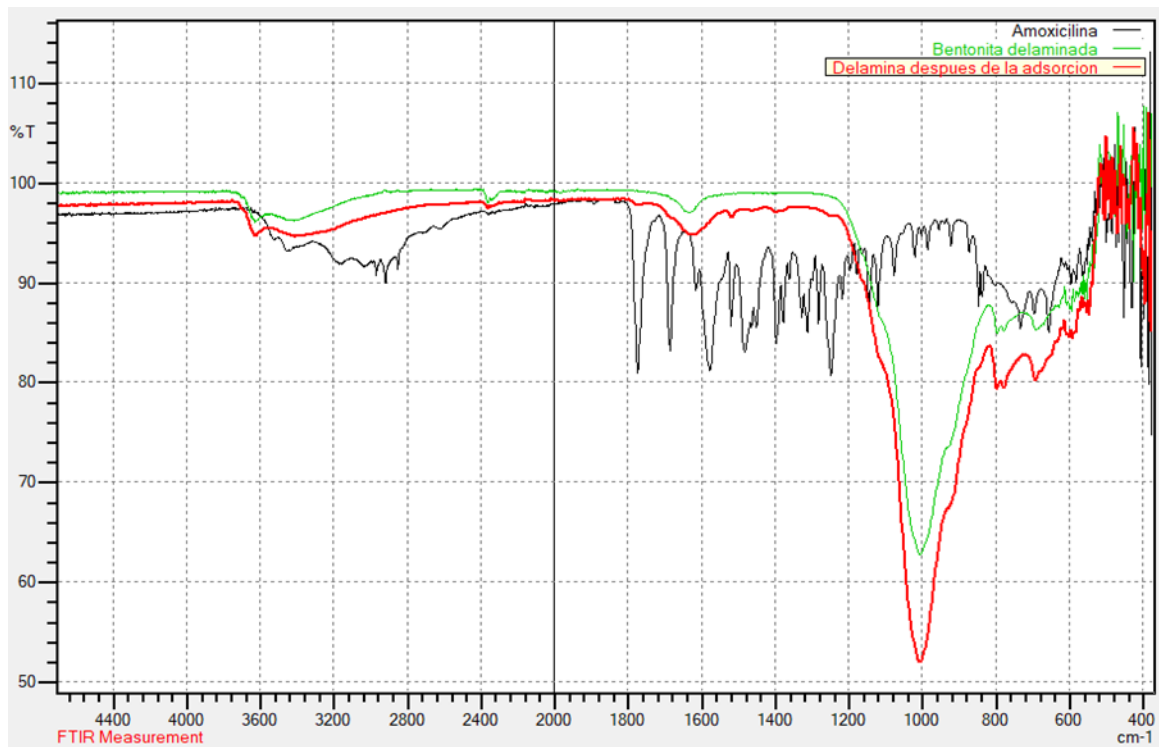
3.2.2 Seguimiento de la adsorción por Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) . El espectro FTIR de bentonita después del proceso de adsorción confirma la presencia de grupos funcionales de amoxicilina en la superficie de la bentonita como se muestra en la imagen 25. La estructura de amoxicilina adherida a la bentonita se verificó mediante el pico a 1780 cm^{-1} , característicos de las vibraciones de los anillos tensados con el enlace C=O para β -lactámicos¹⁰¹. Por otro lado, se observa que en las bandas comprendidas entre 1600 y 1400 cm^{-1} aparecen unos picos para el espectro de la arcilla delaminada después de la reacción ausentes en el espectro de la arcilla delaminada, estos picos son característicos a la presencia de amoxicilina adsorbida en la superficie de la arcilla¹⁰².

Cabe resaltar que fue necesario saturar la concentración de la solución de amoxicilina (1000ppm) para identificar los picos relevantes en la zona de adsorción dada la sensibilidad del equipo (espectro rojo), y además el espectro negro corresponde a la amoxicilina sólida extraída directamente de la capsula de 500mg.

¹⁰¹ ROUHANI, Parvaneh. et al. Purification and functionalization of nanodiamond to serve as a platform for amoxicillin delivery. En: Material Science and Engineering. Vol. 63. 2016. p. 323-332.

¹⁰² ZHA, Shuang. et al. *Op,cit* p. 60.

Imagen 25. Espectro infrarrojo de la bentonita delaminada antes y después de la adsorción



Fuente: elaboración propia

Teniendo en cuenta lo descrito en este capítulo, se concluye que el seguimiento de la adsorción por medio de las técnicas UV-VIS y FTIR no es pertinente, por lo tanto, no se puede concluir qué tan eficiente es la adsorción de amoxicilina con bentonita delaminada, no obstante, estudios realizados en capítulos posteriores permiten concluir la eficiencia de este proceso (capítulo 4).

4. REACCIÓN TIPO FENTON

El siguiente capítulo expone la metodología empleada para la síntesis de catalizadores de Fe, Cu y mixtos (Fe/Cu) utilizando bentonita delaminada como soporte catalítico, los cuales son utilizados para acelerar la reacción tipo Fenton que tiene como reactivos principales H₂O₂ y aire, este sistema tiene como finalidad la degradación de la amoxicilina por medio de una reacción de oxidación radicalaria generando subproductos inherentes a la misma.

4.1 METODOLOGÍA

La metodología empleada se dividió en dos partes, en la primera se realizó la síntesis de los catalizadores, seleccionando como fases activas el Fe debido a que es el metal más empleado para la reacción tipo Fenton, el Cu como el principal sustituto del Fe, y la combinación de los dos metales que favorece la oxidación de los compuestos orgánicos, gracias al sinergismo ocurrido entre ellos, por tal razón se prepararon 5 catalizadores: Fe, Cu, Fe-Cu (1:1), Fe-Cu (1:2) y Fe-Cu (2:1), las sales utilizadas en la impregnación fueron Fe(NO₃)₃·9H₂O y Cu(NO₃)₂·3H₂O a una concentración del 5% p/p (ver cálculos en anexo D) dado que, en estudios anteriores se establece este valor como la concentración más eficiente en la degradación porque permite una mejor dispersión en la superficie de la arcilla¹⁰³.

Por otro lado, la segunda parte consistió en elaborar el montaje de la reacción tipo Fenton para cada uno de los catalizadores descritos. Las condiciones de operación, se especificaron conforme a estudios previos y a un seguimiento de trabajos que se desarrollaron por grupos de investigación, entre los que se encuentra la línea de investigación de tecnología ambiental y de materiales (ITAM) de la Pontificia Universidad Javeriana (PUJ), en los cuales se estipulan patrones de referencia respecto a oxidaciones tipo Fenton¹⁰⁴, cabe resaltar que las variables de concentración de la solución de AMX, el volumen de la misma y la cantidad de catalizador se tomaron de acuerdo a lo especificado en el capítulo 2, las condiciones se muestran a continuación:

¹⁰³ CAÑÓN Michael. [en línea]. Tesis de pregrado. Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 2018. [Consultado 11 noviembre 2019]. Disponible en <http://repository.udistrital.edu.co/bitstream/11349/14456/1/Ca%c3%b1onAlvaradoMichael2018.pdf>

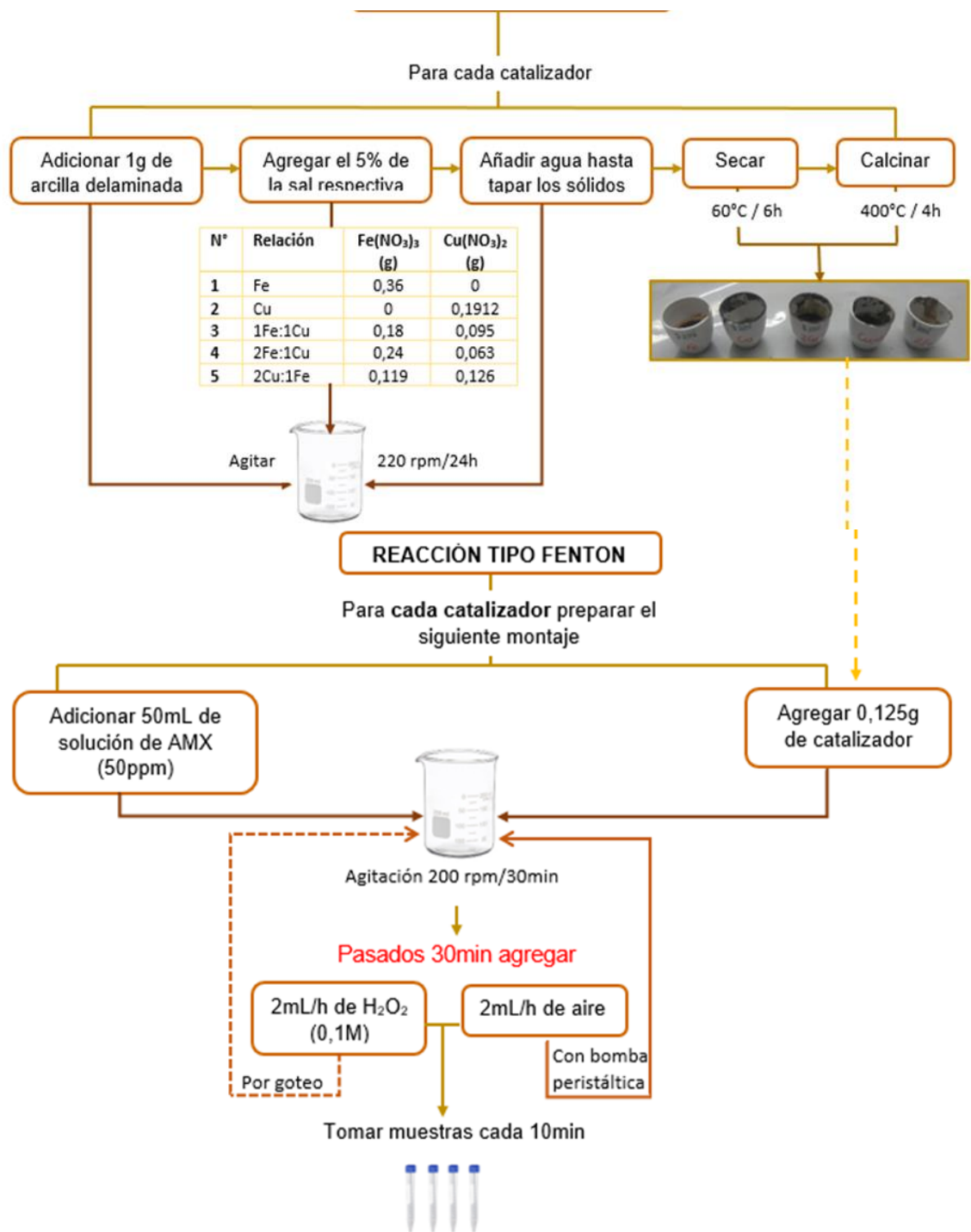
¹⁰⁴ RIAÑO, Paula. Degradación del cristal violeta presente en aguas residuales mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) a partir de óxidos mixtos de Mn-Cu a condiciones moderadas. Tesis de grado para pregrado. Bogotá. Fundación Universidad de América. Facultad de ingeniería. 2018

Tabla 4. Condiciones específicas de operación

| Variable | Cantidad |
|---|---------------------|
| Concentración de solución de AMX | 50 ppm |
| Volumen del líquido a tratar | 50 mL |
| Cantidad de catalizador | 0.125 g |
| Caudal de aire por manguera | 2 mL/min |
| Temperatura de reacción | 25°C |
| Agitación | 220 rpm |
| Caudal de H ₂ O ₂ | 0.1M 2mL/H |
| Presión de operación | Presión atmosférica |

Fuente: elaboración propia

Imagen 26. Metodología empleada para la síntesis de catalizadores y reacción tipo Fenton



Fuente: elaboración propia

4.2 RESULTADOS

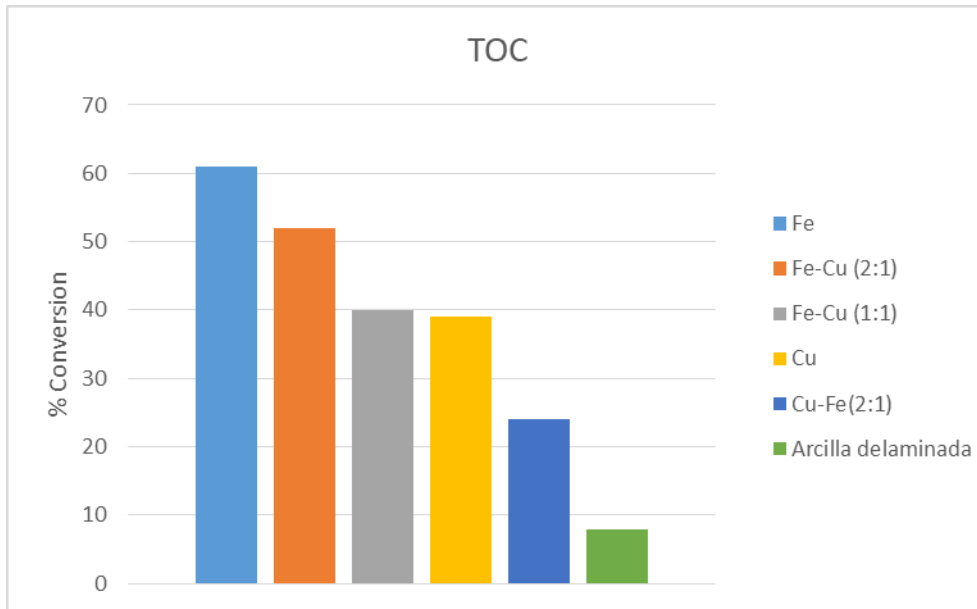
4.2.1 Seguimiento de la degradación de Amoxicilina-Carbono orgánico total (TOC) . La degradación de la amoxicilina se evaluó mediante la descomposición del carbono orgánico total (TOC), parámetro que permite determinar la remoción de contaminantes en aguas residuales. Con el fin de comprobar la viabilidad del método de degradación, se empleó un analizador modelo TOC-LCPH, el cual hace uso de un detector de infrarrojo no dispersivo para cuantificar el dióxido de carbono originado por la muestra.

Para esta prueba se tomaron muestras cada 30 minutos una vez iniciada la reacción de oxidación hasta completar 180 minutos, los resultados obtenidos en la gráfica 3 evidencian que el catalizador que presenta un mayor porcentaje de conversión de la molécula de amoxicilina a CO₂ es el de Fe con un valor del 61%(ver tabla 5), esta eficiencia se debe principalmente a que el hierro es una especie influyente en la degradación de compuestos orgánicos, en este caso del antibiótico por lo tanto, esta cifra es coherente con la remoción permitida para tratamientos terciarios (65%) como lo es el tipo Fenton. Para continuar con la descomposición del TOC, es necesario realizar otros tratamientos que permitan la remoción del carbono en un 90% (cloración que elimina el remanente del contenido de carbono).

Como se puede observar en la reacción (1), el peróxido de hidrógeno actúa como una fuerza impulsora para la transferencia de electrones de Fe⁺³ a Fe⁺², esta reducción permite la formación de radicales hidroxilo que son los responsables de la degradación, por esta razón, cuando se disminuye la cantidad de Fe en el catalizador añadiendo Cu, se disminuye la posibilidad de que ocurra esta reacción de óxido-reducción y a su vez se producen menos radicales hidroxilo que trae como consecuencia una disminución en la conversión de la molécula de amoxicilina.

Adicionalmente, se puede observar que los catalizadores que contienen Cu no presentan gran actividad, posiblemente porque no hubo una buena dispersión de la fase activa, lo cual se corrobora con los resultados de SEM presentados en la sección 4.2.2. Finalmente, se observa un efecto benéfico para la oxidación al adicionar metales sobre un material arcilloso, descartando que el Fe presente en la arcilla delaminada actúe como un catalizador dado que no presenta un gran porcentaje de conversión (8%), lo que concluye que este actuará como soporte catalítico de las fases activas.

Gráfica 3. Porcentaje (%) de conversión TOC



Fuente: elaboración propia

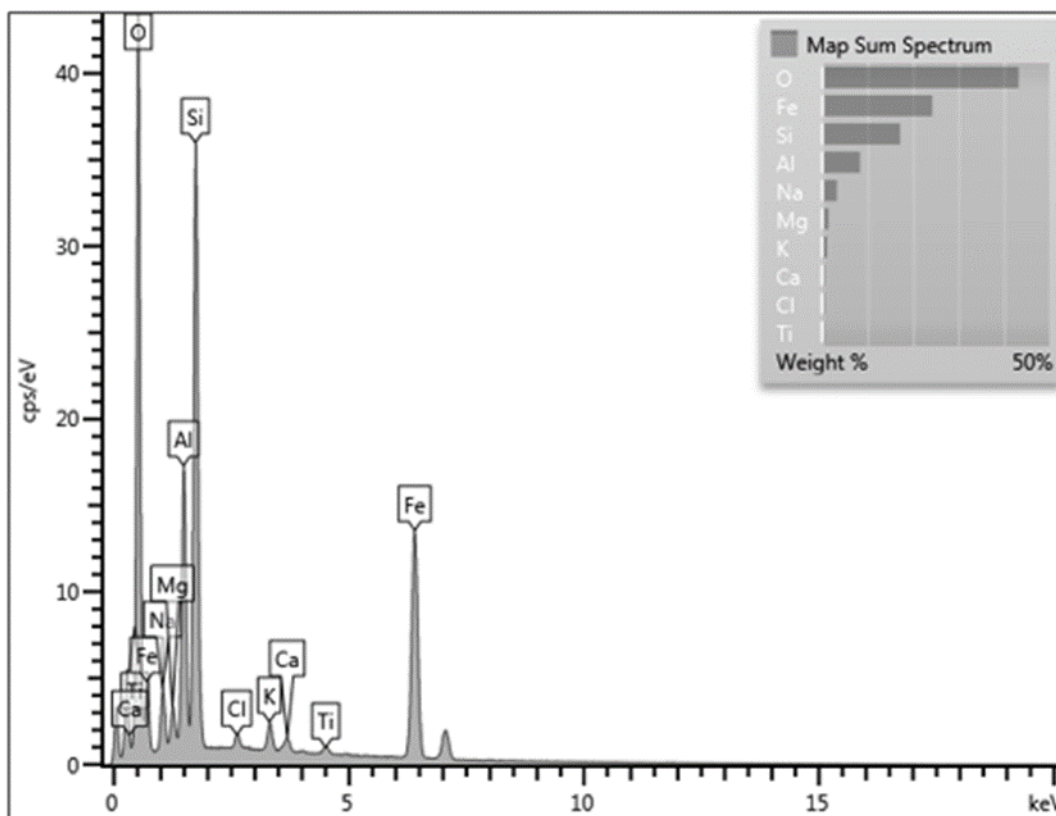
Tabla 5. Porcentaje de conversión de Amoxicilina a los 180 min

| Catalizador | % Conversión |
|--------------------|--------------|
| Fe | 61 |
| Fe-Cu (2:1) | 52 |
| Fe-Cu (1:1) | 40 |
| Cu | 39 |
| Cu-Fe(2:1) | 24 |
| Arcilla delaminada | 8 |

Fuente: elaboración propia

4.2.2 Caracterización de los sólidos impregnados-Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) . Las muestras se analizaron en el mismo equipo mencionado en la sección 2.2.3. La imagen 27 evidencia que hubo un aumento significativo en la concentración de hierro gracias a la impregnación del metal, además se puede observar en la imagen 28 que la fase activa está dispersa en la superficie de la arcilla delaminada representada por la coloración verde respectiva al Fe, esta dispersión favorece la degradación de la amoxicilina como se especificó en el apartado anterior.

Imagen 27. Análisis elemental del catalizador de Fe



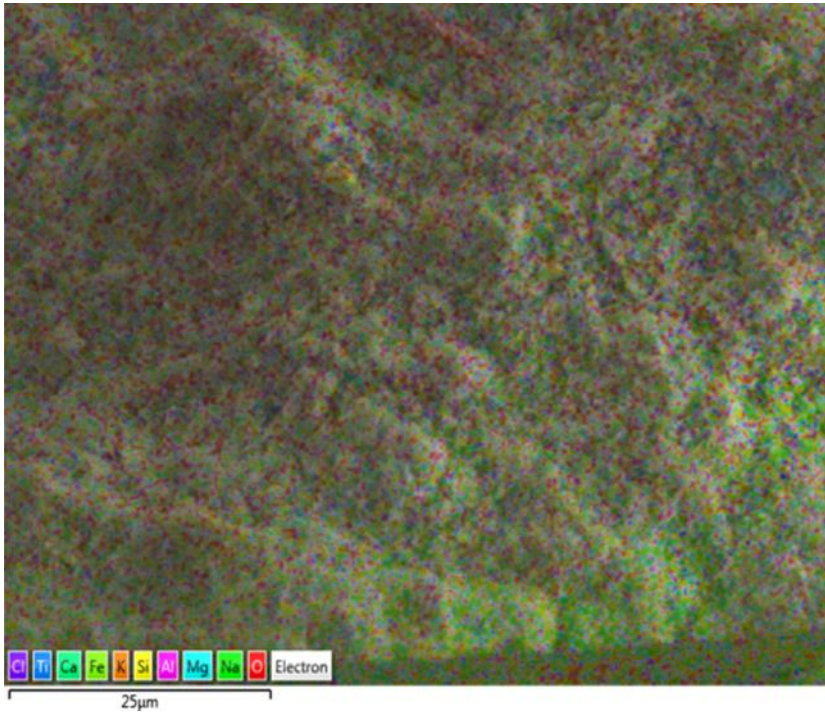
Fuente: elaboración propia

Tabla 6. Porcentaje en peso de los elementos presentes en el catalizador de Fe

| Elemento | Wt% |
|--------------|------------|
| O | 43,24 |
| Fe | 24,28 |
| Si | 17,18 |
| Al | 8,32 |
| Na | 3,22 |
| Mg | 1,37 |
| K | 1,03 |
| Ca | 0,50 |
| Cl | 0,48 |
| Ti | 0,49 |
| TOTAL | 100 |

Fuente: elaboración propia

Imagen 28. Mapeo elemental del catalizador de Fe

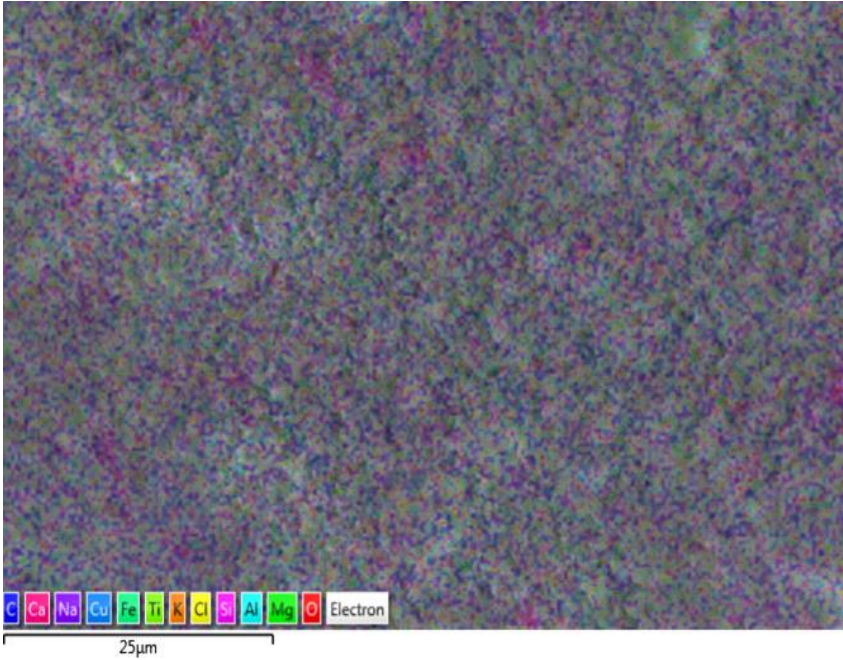


Fuente: elaboración propia

Por otro lado, en la imagen 29 se aprecia que la dispersión de la fase activa para el catalizador Cu-Fe (2:1) representada por la coloración azul cielo, que posee un 3,3% de cobre es mayor en comparación con la dispersión observada para el catalizador de 5% de Cu representado por la coloración verde poco visible(imagen 30) lo anterior puede darse posiblemente porque la fase activa para el catalizador de Cu se alojó dentro de los poros de la arcilla, mientras que el catalizador mixto presentó una mayor dispersión del metal en la superficie de la bentonita delaminada, esto confirma que el catalizador mixto presenta mayor actividad que el catalizador de Cu, lo cual corrobora los resultados presentados en el análisis TOC.

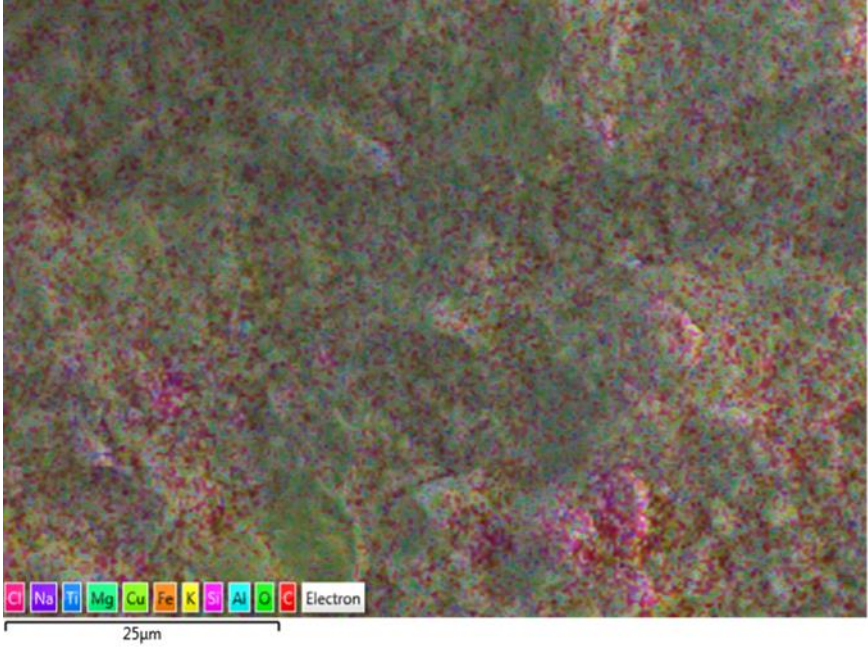
Para los catalizadores Fe-Cu (1:1) y Fe-Cu (2:1) el mapeo elemental (Anexo E) dificulta la observación de la dispersión del Cu, sin embargo, en el análisis elemental de cada uno de los catalizadores se aprecia la concentración de este metal y como se mencionó anteriormente, la poca presencia de Cu sobre la superficie disminuye la actividad de los catalizadores.

Imagen 29. Catalizador mixto de Cu-Fe (2:1)



Fuente: elaboración propia

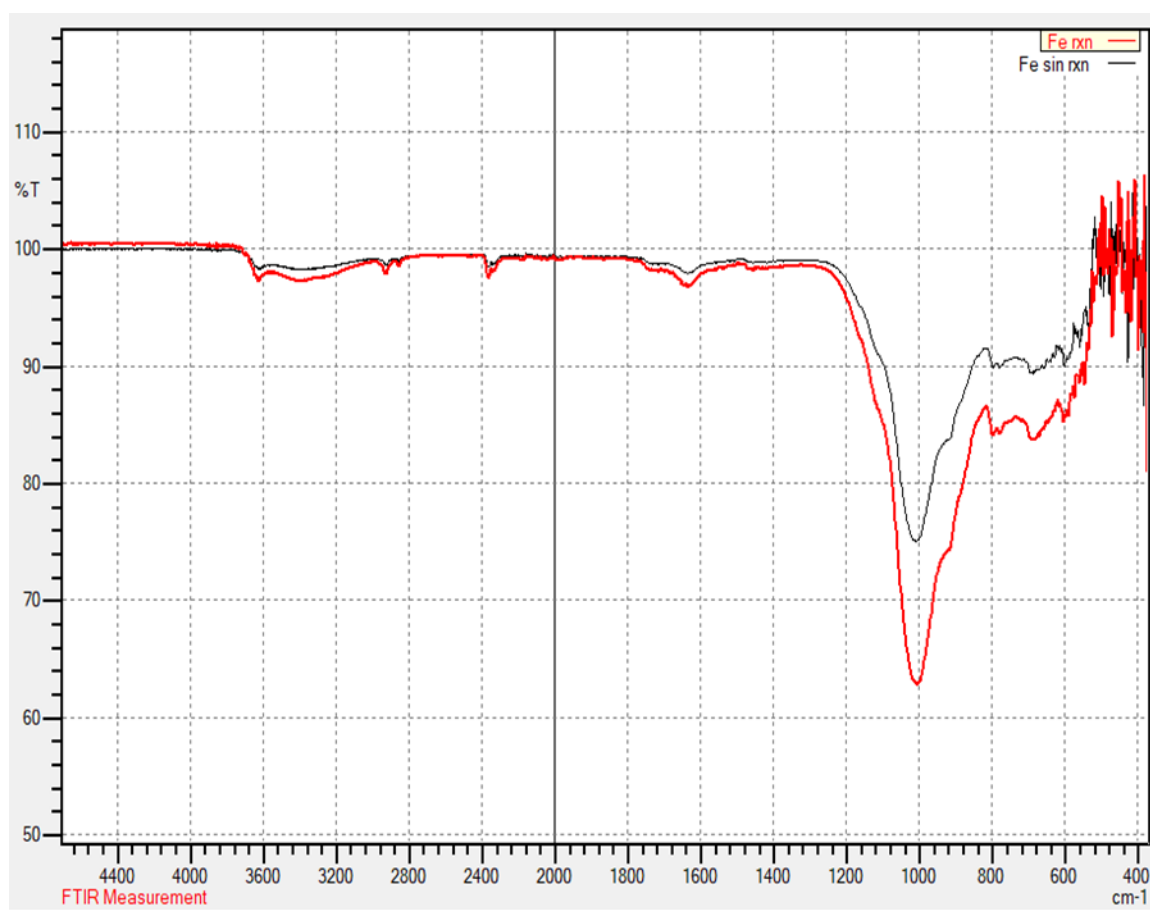
Imagen 30. Catalizador de Cu



Fuente: elaboración propia

4.2.3 Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) . Los sólidos se analizaron en el equipo mencionado en apartados anteriores. La imagen 31 presenta el espectro del catalizador de Fe antes de la reacción y después de la reacción, cabe resaltar que, una vez finalizada la reacción, el sobrenadante se eliminó y el sólido se secó en un horno a 70°C. Como era de esperarse, el espectro después del primer ciclo de reacción, no presenta cambios significativos en comparación al espectro del sólido antes de la reacción, lo que indica que el catalizador puede reutilizarse en otro ciclo sin perder su actividad inicial hasta cumplir con su vida útil. De la misma manera, los demás catalizadores muestran un comportamiento similar, es decir, no se aprecian cambios importantes después de la reacción. (Ver anexo F).

Imagen 31. Espectro infrarrojo del catalizador de Fe antes y después de la reacción



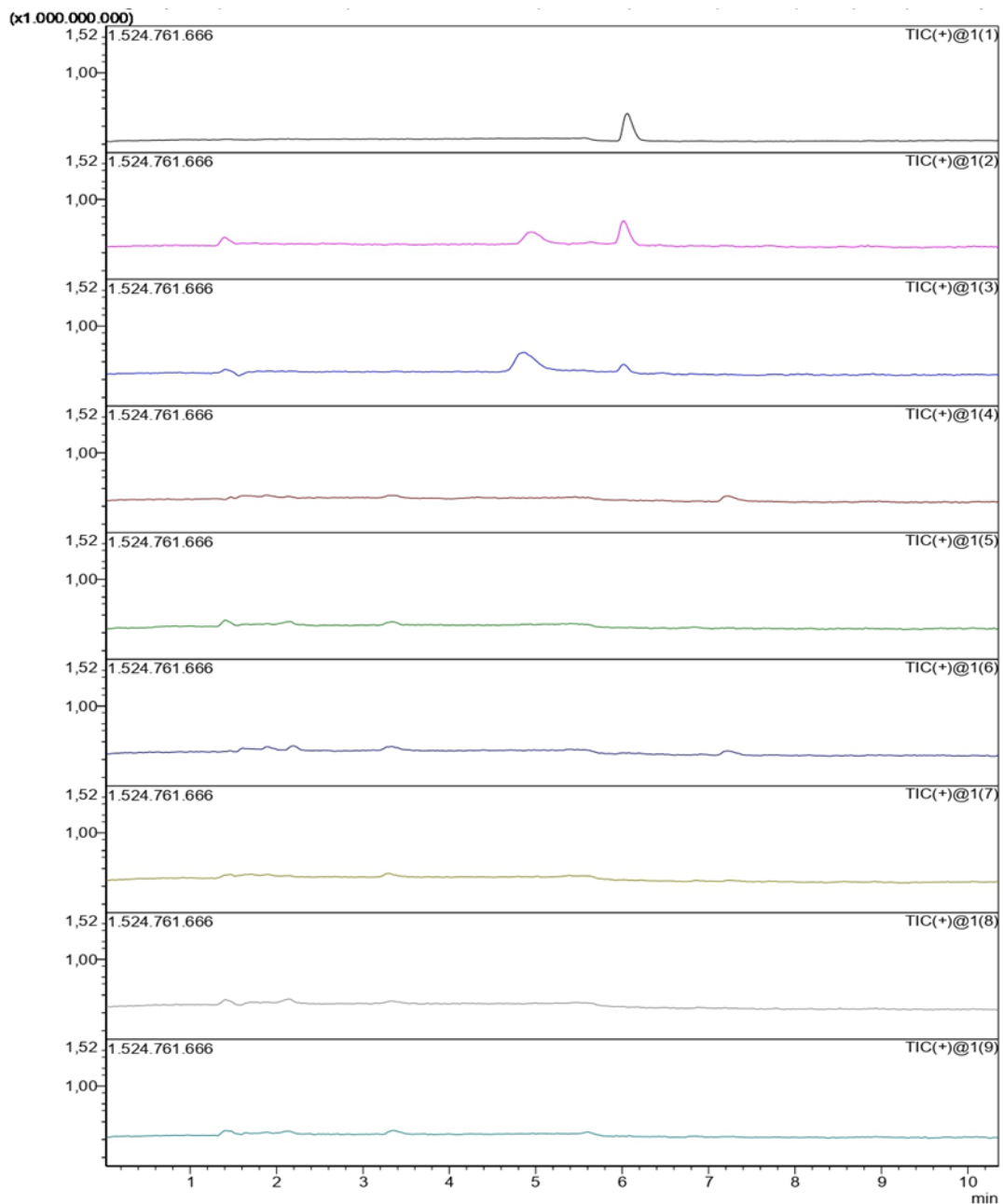
Fuente: elaboración propia

Donde sin rxn es antes de la reacción y rxn es después de la reacción

4.2.4 Seguimiento de la reacción tipo Fenton- Cromatografía de líquidos con espectrómetro de masas (LC-MS) . El seguimiento de la degradación de Amoxicilina se realizó en un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo LCMS-8060, equipado con un detector multiplicador de electrones secundarios y un rango de identificación de masas de 2 a 2000 m/z. Esta técnica permite identificar la ausencia de la amoxicilina a medida que ocurre la reacción. Inicialmente, se analizaron las muestras tanto de los seis catalizadores (bentonita como soporte + sales de los metales respectivos) como de las arcillas (natural y delaminada), en un rango de 0 a 180 minutos. Los resultados evidencian que después de 30 minutos de iniciada la reacción todos los catalizadores degradaron por completo la molécula de amoxicilina, lo cual se corrobora con la imagen 32, donde a los 6,01min no se aprecia el pico característico de la amoxicilina, sin embargo, en las muestras correspondientes a las arcillas natural y delaminada se observa que en el mismo tiempo aún está presente el pico de la molécula.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, se concluye que la adsorción no es un proceso eficiente en términos de tiempo de remoción de amoxicilina en comparación con la oxidación Tipo Fenton, por tal razón, se determina que el mineral arcilloso presenta mayor utilidad como catalizador que como adsorbente, lo anterior permite concluir el capítulo 3 donde no se demostró la eficiencia del proceso de adsorción, dado que se fue necesario el uso de un equipo más robusto(LC-MS) para poder realizar el seguimiento tanto de la adsorción como de la oxidación.

Imagen 32. Cromatogramas de la amoxicilina; adsorbentes y catalizadores a 30 minutos de reacción



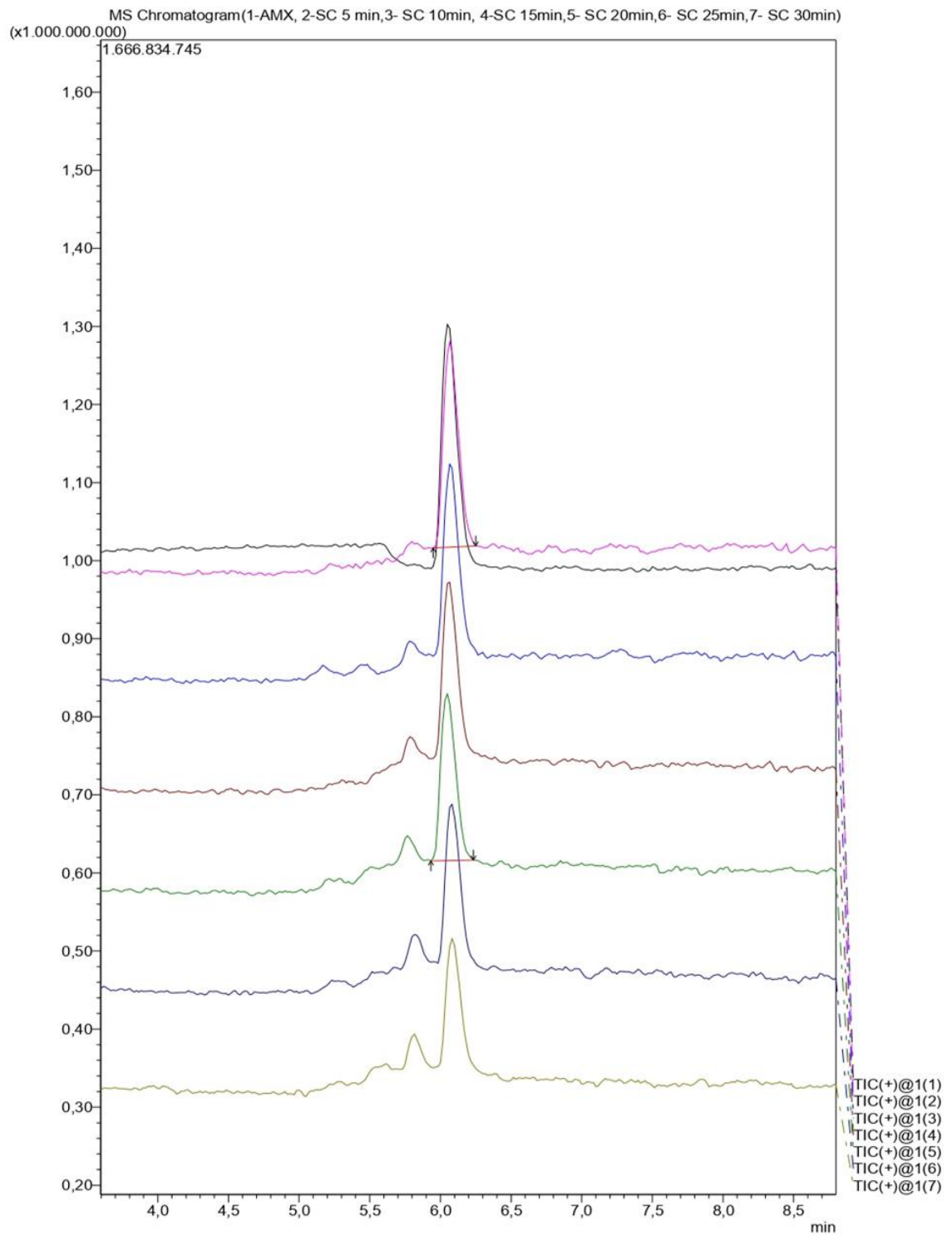
Fuente: elaboración propia

Donde los espectros 1-Corresponde al pico característico de la Amoxicilina, 2-Arcilla natural, 3-Bentonita delaminada, 4-Catalizador de Fe, 5-Catalizador de Cu,6-Blanco,7-Catalizador Fe-Cu (2:1), 8-catalizador Fe-Cu (1:2), 9-Catalizador Fe-Cu(1:1)

De acuerdo a los resultados obtenidos por medio de TOC, en el cual se seleccionó el catalizador de Fe como el más eficiente para la degradación de amoxicilina, se estableció un diseño experimental 22 (ver anexo G) con toma de muestras cada 5 minutos hasta completar 30min para evaluar si las variables implementadas en el sistema Tipo Fenton (peróxido y presencia de catalizador) son indispensables para la degradación completa del contaminante, en este diseño no se tuvo en cuenta como variable el aire, ya que es una constante en la reacción Tipo Fenton porque permite la aireación del medio para eliminar el CO₂ producido y mantener homogénea la solución (AMX+catalizador), ni tampoco se variaron las cantidades de peróxido y catalizador debido a que, como se mencionó anteriormente las cantidades utilizadas son patrones de referencia estipulados por la línea de Investigación de Tecnología Ambiental y Materiales de la Pontificia Universidad Javeriana. Inicialmente, se evaluó la degradación únicamente con peróxido y aire en ausencia de catalizador, los resultados evidencian (imagen 33) que no hubo una disminución en la intensidad del pico de la molécula, lo cual indica que la degradación en este periodo de tiempo no ocurrió, por lo tanto, el peróxido por sí solo no es eficiente en la degradación y es necesaria la presencia del catalizador. Por otro lado, se evaluó el sistema sin el uso de peróxido, es decir solamente catalizador y aire, la imagen 34 representa los resultados de este experimento y allí se evidencia que tampoco hubo una disminución en la intensidad del pico de amoxicilina, indicando que la degradación no tuvo efecto ni tampoco hubo una adsorción, lo anterior corrobora que es necesaria la presencia tanto de catalizador como de peróxido para que ocurra la reacción de degradación.

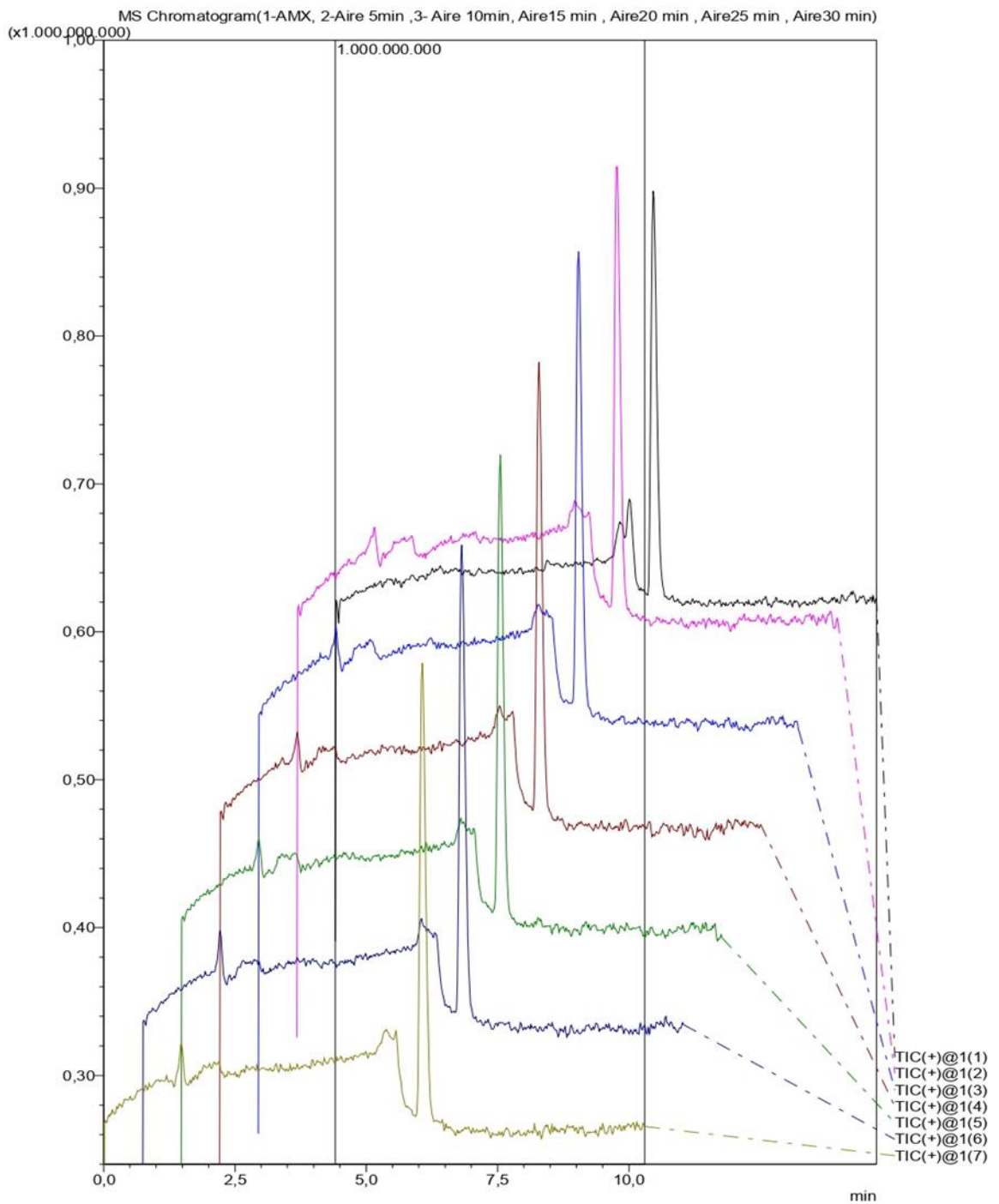
Cabe resaltar que los experimentos se hicieron por duplicado y se verificó su reproducibilidad por medio de UV-VIS, dado el costo del método de LC-MS.

Imagen 33. Cromatograma del seguimiento de la degradación de amoxicilina sin presencia de catalizador



Fuente: elaboración propia

Imagen 34. Cromatograma del seguimiento de la degradación de amoxicilina utilizando aire y catalizador



Fuente: elaboración propia

Al corroborar que las variables presentadas en el sistema tipo Fenton son indispensables (aire, peróxido y catalizador de Fe), se realizó un seguimiento más riguroso en el tiempo de toma de las muestras con el fin de identificar el tiempo aproximado en el que ocurre el rompimiento de la molécula, de esta manera se tomaron muestras cada 2 minutos una vez iniciada la reacción y se analizaron en el LC-MS mencionado al inicio del capítulo. Los resultados expuestos en la imagen 35 evidencian que a los 22 minutos de reacción la molécula de amoxicilina se degradó completamente ya que no se evidencia el pico respectivo al antibiótico (última curva de la imagen 35), siendo un resultado positivo debido a que no se tuvo que modificar el pH de la solución como en el caso de la oxidación Fenton (pH=3), sin embargo, en rangos de pH más altos, como es el caso de esta investigación (pH=6-7), la velocidad de la reacción se puede ver afectada por el exceso de Fe^{+3} que genera reacciones secundarias indeseadas como la formación del precipitado $Fe(OH)_3$, además, se presentó la degradación en tiempos similares a otros tipos de oxidación como el Fenton con irradiación de ultrasonido que presentó una degradación a los 20 minutos¹⁰⁵, adicionalmente, se confirma la efectividad en la degradación dado el principio general de cromatografía, el cual indica que si dos picos eluden en diferente tiempo representa dos productos diferentes¹⁰⁶. En este trabajo no es posible identificar los productos obtenidos debido a la dificultad de determinar el mecanismo de reacción y por ende los productos generados, sin embargo, se conoce por literatura que el primer rompimiento de la molécula es por medio del anillo β -lactámico^{107 108}.

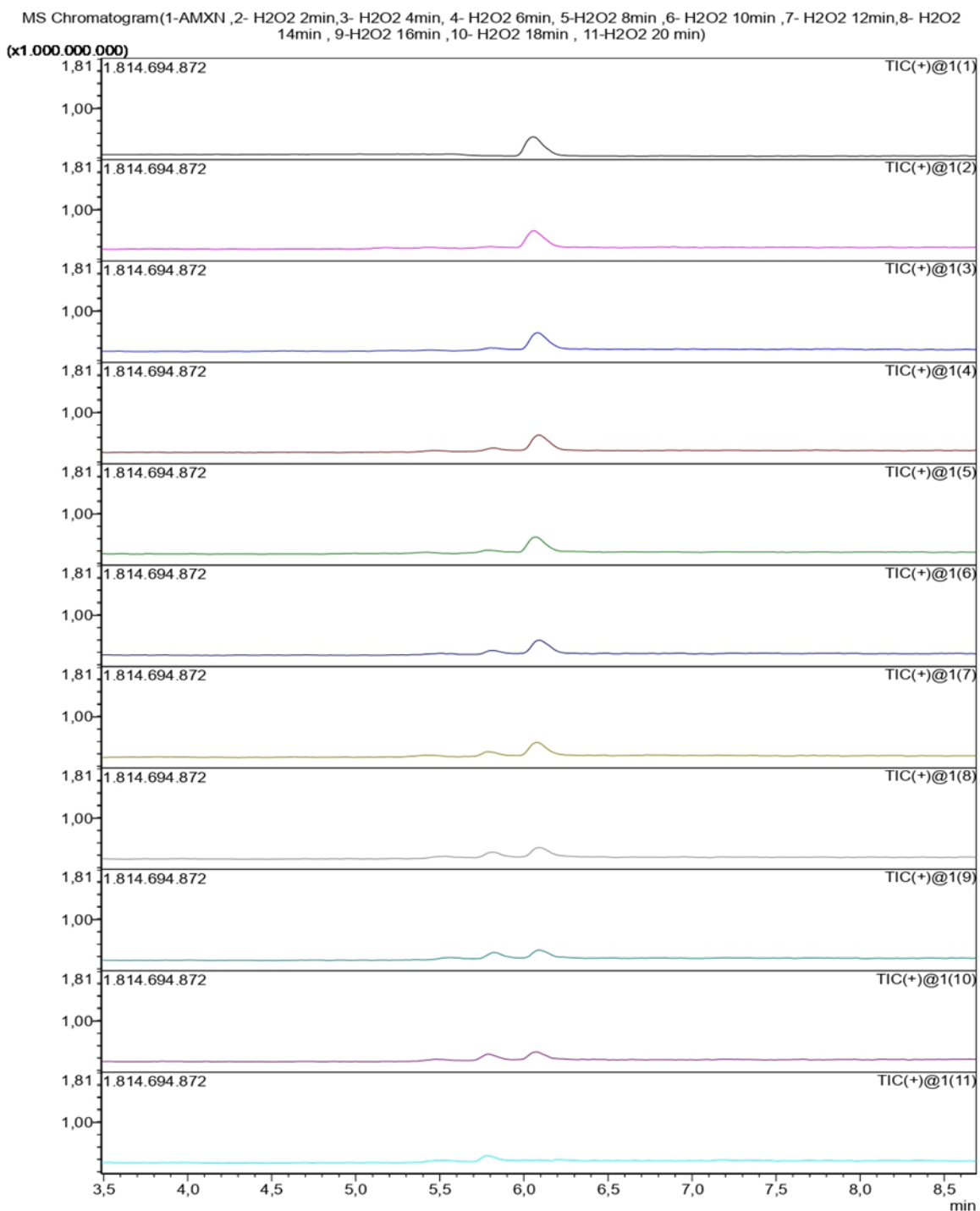
¹⁰⁵ VERMA, Manisha. et al. 2019. *Op Cit. p.18*

¹⁰⁶ GROSS. Jürgen H. Mass Spectrometry. Segunda edición. Alemania. Springer. 2004.p.585.

¹⁰⁷ GUERRA, Hijanosa. et al. Oxidation mechanisms of amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process. En: Water Research. Vol. 156. 2019. p. 232-240.

¹⁰⁸ GOZLAN, Igal. et al. Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment. En: Chemosphere. Vol. 91. 2013. p. 985-992.

Imagen 35. Cromatograma del seguimiento de la degradación de amoxicilina con el sistema tipo Fenton

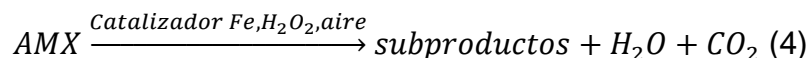
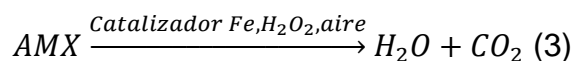


Fuente: elaboración propia.

4.2.5 Lixiviados después de la reacción . Una de las propiedades catalíticas más importantes a nivel industrial es la estabilidad del catalizador, dado que está directamente relacionada con la vida útil del mismo, así como a la eficiencia y costo del proceso. La prueba de estabilidad se llevó a cabo de la siguiente manera; una vez terminada la prueba catalítica se tomaron las soluciones y se filtraron para separar los sólidos de las fases acuosas y poder valorar la lixiviación de los metales. La técnica que permitió identificar la posible lixiviación fue la espectrofotometría de absorción atómica en un equipo de referencia Agilent 280, con una alta sensibilidad de 0,1ppm. El resultado de esta prueba evidenció que no hay concentración remanente de los metales presentes en cada catalizador (<1ppm), indicando que las fases activas incorporadas en el sólido son estables bajo las condiciones de reacción, corroborando que no se presentó ningún tipo de contaminación a la solución referente a la lixiviación de los metales

5. CINETICA DE LA REACCIÓN

La cinética desarrollada describe la reacción de degradación de la amoxicilina mediante la reacción tipo Fenton. La evolución de la degradación se determinó mediante el seguimiento en la concentración de amoxicilina a medida que transcurre el tiempo, utilizando cromatografía LC-MS, de esta manera se elaboró una curva de calibración (ver anexo H) para inferir la concentración del antibiótico en diferentes tiempos y de esta forma determinar los parámetros cinéticos de la reacción que presentó mejores rendimientos, es decir, aquella en la que se seleccionó el catalizador de Fe. Se plantea la reacción 3 como una reacción de tipo ideal, teniendo en cuenta las condiciones y parámetros de reacción en la cual como reactivo se tiene el antibiótico en fase acuosa a temperatura $18\pm 2^\circ\text{C}$, con presencia de un catalizador de Fe, aire y peróxido de hidrogeno a flujo constante, siendo este último el precursor oxidativo y como productos finales se esperaba la mineralización total hasta la obtención de H_2O y CO_2 ; sin embargo, dichos productos se obtienen a largos tiempos por ende, se plantea la reacción 4, en la cual se obtienen subproductos que aunque son desconocidos se reconoció su presencia por el principio de cromatografía descrito en el capítulo anterior. De esta manera, se destaca que en el desarrollo experimental se consiguió la degradación total de la molécula, mas no la mineralización completa.

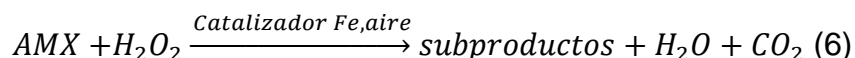
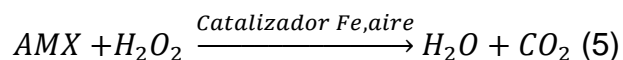


5.1 PSEUDO PRIMER ORDEN

Se considera que una reacción es de pseudo primer orden cuando una reacción es de segundo orden en general, pero se ha modificado para que sea una reacción de primer orden, además, en una reacción de pseudo primer orden, la velocidad de reacción depende solo del reactivo aislado ya que la diferencia en la concentración del reactivo en el exceso no afectará la reacción¹⁰⁹.

Se determinó que la reacción de degradación de amoxicilina presentó un pseudo primer orden de reacción debido a que los órdenes cero, uno y dos (ver anexo I) no se ajustaron a una tendencia lineal, además, se estableció que el peróxido de hidrógeno actúa como reactivo en exceso en una relación de 50ppm de AMX/ 3400ppm de H_2O_2 , por esta razón las reacciones 3 y 4 se modificaron a las reacciones 5 y 6.

¹⁰⁹ Pseudo first orden reaction.[en línea]. Colombia. 2019. [consultado en: 10 noviembre 2019].Irregular. Disponible en: <https://www.toppr.com/guides/chemistry/chemical-kinetics/pseudo-first-order-reaction/>



La ecuación que expresa la velocidad de reacción de degradación del antibiótico es la ecuación 3, no obstante, dado que el peróxido de hidrógeno se encuentra en exceso, su concentración tiende a 1 por lo tanto no afecta la reacción, de esta manera la ecuación 3 se modifica a la ecuación 4 en la cual se produce una nueva constante (k') que es también la k_{obs} cuando se realiza la cinética experimentalmente.

Ecuación 3. Expresión de velocidad para la reacción de AMX

$$-r_{AMX} = k[C_{AMX}]^m[H_2O_2]^n$$

Ecuación 4. Expresión de velocidad de modificada para pseudo primer orden

$$-r_{AMX} = k'[C_{AMX}]^m$$

La expresión de la ecuación 4 en su forma diferencial se expresa como lo indica la ecuación 5, al integrar esta ecuación se obtiene la ecuación 6 pertinente a la gráfica 4 que corrobora el comportamiento de pseudo primer orden, con un coeficiente de correlación lineal de 0,998. Este resultado es coherente debido a que este tipo de expresiones de velocidad son muy comunes para reacciones líquidas o gaseosas promovidas por catalizadores sólidos¹¹⁰, además, este comportamiento coincide con investigaciones realizadas previamente donde establecen que el orden de la degradación de la amoxicilina corresponde al orden descrito.

Ecuación 5. Expresión de velocidad de forma diferencial

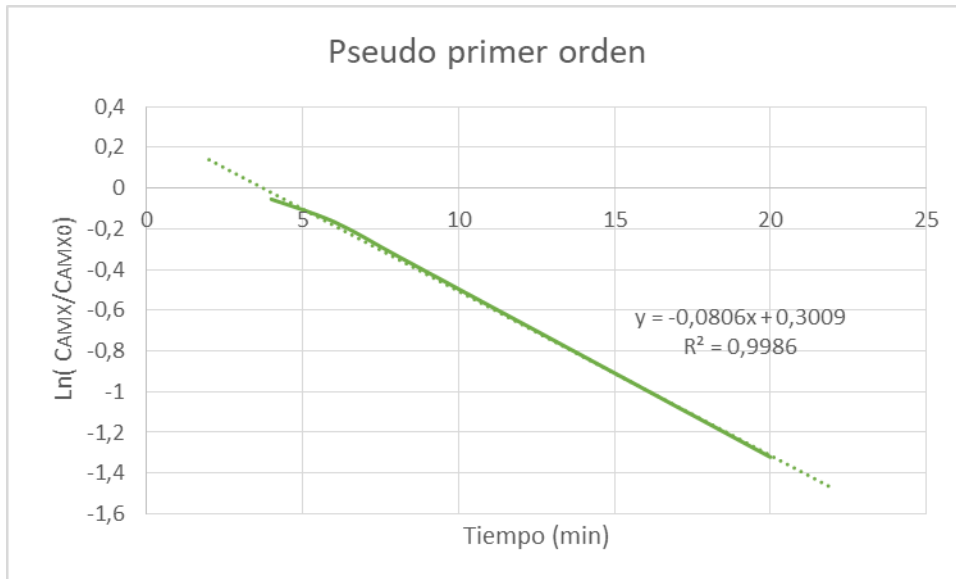
$$\frac{dC_{AMX}}{dt} = k[C_{AMX}]$$

Ecuación 6. Expresión de velocidad de pseudo primer orden

$$\ln\left(\frac{C_{AMX}}{C_{AMX0}}\right) = k't$$

¹¹⁰ VICENTE, Brian y NORI, Max y FOGLER, Scot. Solution Manual for Elements of Chemical Reactions Engineering. 4ed. Pearson. 2006. p. 172. ISBN 0-13-186383-5.

Gráfica 4. Orden de la reacción de degradación de amoxicilina



Fuente: elaboración propia

La constante de velocidad observada k' o k_{obs} se calculó a partir de la pendiente de la ecuación de la recta de la gráfica 4, y presentó un valor de $0,0806 \text{ min}^{-1}$. Para determinar la constante k se utilizó la ecuación 7 y se obtuvo un valor de $2,37E^{-5} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Finalmente se obtiene la expresión presentada en la ecuación 8 la cual representa la velocidad de degradación de AMX.

Ecuación 7. Ecuación para determinar la k de la reacción

$$k[C_{AMX}][C_{H_2O_2}] = k'[C_{AMX}]$$

Ecuación 8. Velocidad de reacción con la constante y orden para el sistema catalítico

$$-r_{AMX} = 2,37E^{-5} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} [C_{AMX}]^1 [C_{H_2O_2}]^1$$

5.2 GRADO DE ADSORCIÓN DEL CATALIZADOR

El uso de isotermas de adsorción permite medir la capacidad de adsorción del sustrato en el adsorbente y conocer la cantidad de adsorbato en la solución después de haber alcanzado el equilibrio en el proceso de adsorción¹¹¹.

¹¹¹ RODRÍGUEZ, Diana. et al. DEGRDACIÓN DE CRISTAL VIOLETA POR CWPO USANDO CATALIZADORES DE CuMn: Efecto de la carga de la fase activa y promotor. Trabajo de grado (Pregrado de Ingeniería Química). Fundación Universidad de América. Facultad de ingeniería. Bogotá.2018.119p.

Se hizo uso de la isoterma de Freundlich (ecuación 9) para describir el comportamiento de adsorción del catalizador de Fe soportado en la arcilla delaminada y corroborar que el proceso que se lleva a cabo para la eliminación del antibiótico es de tipo oxidativo. Como se puede observar en la gráfica 5, el coeficiente de correlación es bajo 0,778 indicando que la tasa de adsorción para la reacción de degradación de la AMX es deficiente, lo que permite asegurar que la degradación del antibiótico se da gracias al proceso de oxidación tipo Fenton más no de un proceso de adsorción

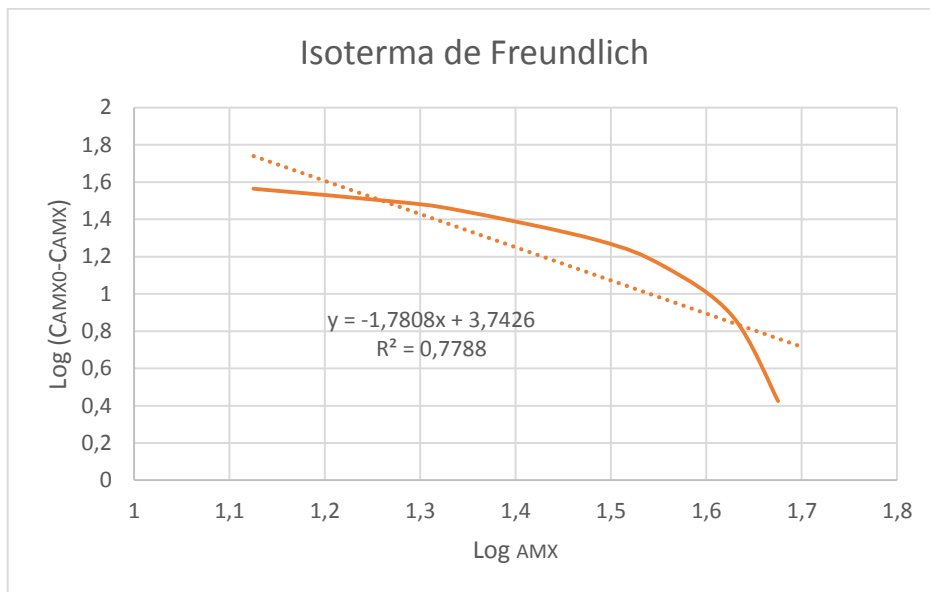
Ecuación 9. Ecuación linealizada de Freundlich

$$\text{Log}(C_{AMX0} - C_{AMX}) = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \times \text{Log}C_{AMX}$$

Fuente: Fogler, H.S., Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas Tercera Edición ed.2001

Donde, K es la constante de Freundlich y $\left(\frac{1}{n}\right)$ es la no linealidad la cual permite establecer el grado de adsorción del catalizador.

Gráfica 5. Isotherma de Freundlich



Fuente: elaboración propia

Finalmente se concluye que la reacción ocurre mediante un proceso de degradación y no mediante un proceso de adsorción, además dicha reacción se comporta como una de pseudo primer orden cuando el peróxido de hidrogeno se considera un reactivo en exceso.

6. CONCLUSIONES

- Se identificó que la bentonita delaminada es mejor adsorbente que la bentonita natural dado que la intensidad del pico de amoxicilina en los cromatogramas a los 30 minutos de adsorción, es menor para la bentonita delaminada en comparación con la bentonita natural, lo cual indica que el proceso de delaminación es necesario para aumentar el área superficial de contacto del sólido y de esta manera incrementar la meso y macroporosidad las cuales son una de las características más relevantes en el proceso de adsorción.
- Se determinó la importancia de la impregnación de un metal en la bentonita delaminada para la remoción del antibiótico, que de acuerdo con los resultados de TOC, indican que los catalizadores impregnados tienen una mayor conversión de la molécula mientras que la arcilla delaminada presenta una conversión únicamente del 8% para la reacción tipo Fenton, por lo tanto, se estableció que la bentonita delaminada actúa como soporte catalítico permitiendo una buena distribución de los metales impregnados en su superficie.
- El catalizador que presentó mayor eficiencia en la remoción del antibiótico fue el catalizador de Fe soportado en la bentonita delaminada, el resultado es coherente debido a que en las reacciones tipo Fenton el catalizador más empleado es el de hierro (Fe), ya que el ion ferroso permite la descomposición del peróxido de hidrogeno para la formación de radicales hidroxilo que son los encargados de degradar los compuestos orgánicos, de esta manera, se pudo determinar que al integrar el metal de Cu con el Fe se perdió actividad catalítica debido a que los catalizadores mixtos no presentaron ningún efecto cooperativo para la degradación de la molécula a las condiciones establecidas en la experimentación.
- El tiempo obtenido de degradación de la molécula con la reacción tipo Fenton (22 minutos) presenta gran similitud con el tiempo de remoción en reacciones Fenton y Foto Fenton (20 minutos) que han sido realizadas en investigaciones anteriores, indicando que el uso de sustancias acidificantes y suministro de luz externa pueden ser sustituidas por completo, permitiendo la disminución en los costos del proceso y además contribuyendo con el medio ambiente.
- La isoterma de Freundlich permitió corroborar que la remoción de la molécula de amoxicilina se dio en términos de degradación y no de un proceso de adsorción, con lo anterior, se pudo establecer la ecuación de velocidad de la degradación y el orden de la reacción, que para las condiciones establecidas se determinó que la reacción presenta un pseudo primer orden dado el exceso de peróxido de hidrogeno en esta.

7. RECOMENDACIONES

Durante el desarrollo de la investigación se generaron algunas incertidumbres que causaron interés para estudios posteriores.

- Determinar cada uno de los intermediarios o subproductos que se generan durante la degradación de amoxicilina, con el fin de obtener una posible ruta de degradación, que permita identificar de manera detallada los rompimientos y acoplamientos que se presenten a las condiciones establecidas.
- Implementar la metodología llevada a cabo en la investigación para determinar la posibilidad de eliminar otro tipo de compuestos farmacéuticos.
- Hacer uso de la metodología implementada en aguas reales para identificar si el comportamiento en la degradación del antibiótico presenta alguna variación al especificado en la investigación y según los resultados determinar la posibilidad de escalar el proceso.
- Se recomienda realizar un diseño de experimentos donde se varíen la cantidad de peróxido, carga de catalizador, concentración de amoxicilina y pH de la solución con el fin de optimizar el proceso para lograr una mineralización completa y obtener como únicos productos CO_2 y H_2O .
- Realizar un análisis de toxicidad de los subproductos obtenidos en la reacción con el fin de determinar si son más contaminantes que la molécula de amoxicilina.

BIBLIOGRAFÍA

ÁLVAREZ, L. et al. Prescripción de antibióticos en el paciente ambulatorio. En: Aten Primaria. Vol. 30. 2002. p. 490-495.

ANDREOZZI, Roberto. et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. En: Journal of Hazardous Materials. Vol. 122. 2005. p. 243-250.

BARBA, Luz. CONCEPTOS BÁSICOS DE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA Y PARÁMETROS DE EDICIÓN. Santiago de Cali.2002.51p. Trabajo de investigación (pregrado en ingeniería sanitaria y ambiental). Universidad del Valle. Facultad de ingenierías.

BARRETO, Raúl. CONTAMINANTES EMERGENTES. Ciudad de México.2017.99p. Trabajo de investigación (pregrado en ingeniería civil). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de ingeniería.

BERGAOUI, Manel. et al. Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and molecular simulation. En: Journal of Molecular Liquids. Vol. 272. 2018. p. 697-707.

BOLZAN, J. et al. Colestasis intrahepática inducida por amoxicilina sola. En: Col Gastroenterol. Vol. 23. 2000. p. 237-239.

BULUSHEV, Dmitri. et al. Highly Dispersed Gold on Activated Carbon Fibers for Low-Temperature CO Oxidation. En: Journal of Catalysis. Vol. 224.2004.p. 8–17.

CAÑON Michael. [en línea]. Tesis de pregrado. Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 2018. [Consultado 11 noviembre 2019]. Disponible en <http://repository.udistrital.edu.co/bitstream/11349/14456/1/Ca%c3%b1onAlvaradoMichael2018.pdf>.

CASTRO, J.F. et al. Prevalencia y determinantes de autome-dicación con antióticos en una comuna de Santiago de Cali, Colombia. En: Cubana Farm. 2014. Vol. 48. p. 43-54.

CORTES, J. et al. Incorporation of Ni and Mo on delaminated clay by auto-combustion and impregnation for obtaining decane hydroconversion catalysts. En: Catalysis Today. Vol. 296. 2017. p. 205-213.

Cromatografía líquida de alta eficiencia [en línea]. Colombia. 2019. [consultado en: 10 noviembre 2019]. Irregular. Disponible en: https://ms.m.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa_l%C3%ADquida_de_alta_eficacia.

CURRIE, H. et al. Antibiotic treatment failure in four common infections in UK primary care 1991-2012: Longitudinal analysis. En: *BMJ*. Vol. 349. 2014.

Espectroscopia infrarroja. [en línea]. Colombia. 2019. [consultado en: 10 noviembre 2019]. Irregular. Disponible en: <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/IR.htm>.

ESPINA, Andrea. et al. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. En: *Journal of Cleaner Production*. Vol. 161. 2017. p. 947-956.

FENG, Wanlin. Et al. Ultrasonic Assisted Etching and Delaminating of Ti₃C₂ Mxene. En: *Ceramics International*. Vol. 44. 2018. p.84–87.

FLÓRES, Abigail. et al. Elemental Chemical Composition and Phase Analysis by Means of PIXE, DSC, TGA, and DRX of MTA Angelus® and a White Portland Cement. En: *Revista Odontológica Mexicana*. Vol. 20.3. 2016. p. 86-182.

FLUCKHAM, Paul. et al. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. En: *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 82. 1999. P. 43-92.

GALEANO, Luis. et al. Effect of the Atomic Active Metal Ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/ (Fe-Cu)-Intercalating Solutions on the Physicochemical Properties and Catalytic Activity of Pillared Clays in the CWPO of Methyl Orange. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 100.1–2. 2010. p. 81-271.

GALEANO, Luis. Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada en Al y Fe, Cu o Mn. Salamanca. 2011. 324p. Trabajo de investigación (Doctor en Ciencias Químicas). Universidad de Salamanca. Departamento de química orgánica.

GARCÍA, Ivars. et al. Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants. En: *PubMed*. Vol. 125. 2017. p.360-373.

GIL, Miriam. et al. Emerging Contaminants in Waters: Effects and Possible Treatments Contaminantes. En: *Producción + Limpia*. Vol. 7. 2012.

GOZLAN, Igal. et al. Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment. En: Chemosphere. Vol. 91. 2013. p. 985-992.

GROSS. Jürgen H. Mass Spectrometry. Segunda edición. Alemania. Springer. 2004. p.585.

GUANG-TAO, Wei. et al. Photo-Fenton Degradation of Methyl Orange Using H3PW12O40 Supported Fe-Bentonite Catalyst. En: Catalysis Communications. Vol. 17. 2012.p. 184–88.

GUANGTAO, Wei. et al. Synthesis of Bentonite-Supported Fe(II) and Heteropolyacid (HPW) Composite through a Mechanochemical Processing. En: Applied Clay Science. Vol. 152. 2018. p. 342.

GUERRA, Hijanosa. et al. Oxidation mechanisms of amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process. En: Water Research. Vol. 156. 2019. p. 232-240.

GULLBERG, Erik. et al. Selection of Resistant Bacteria at Very Low Antibiotic Concentrations. En: PLoS Pathogens. Vol.7.2011.

HOFSTETTER, T.B. Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals. En: Environmental Science and Technology. Vol. 37. 2003. p. 519-528.

IBAÑEZ, M. et al. Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. En: Journal of Hazardous Materials. Vol.260.2013.p.389-398.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC – 1486 – 6166. Bogota D.C. El instituto, 2018. ISBN 9789588585673 153p

Introduction to FTIR spectroscopy [en línea]. Colombia. 2019. [consultado en: 10 noviembre 2019]. Irregular. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/co/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>.

IQD Invesquia. Procesos de Oxidación Avanzada. [Consultado: 28 de marzo de 2019]. Disponible en: <http://www.iqdinvesquia.com/procesos-oxidacion-avanzada.pdf>.

JELIĆ, Aleksandra. et al. Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals During Conventional Wastewater Treatment. En: Emerging and Priority Pollutants in Rivers. Vol.9.2012.p.1-23.

JIANG, Jin. et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate. En: Water Research. Vol.118.2017.p.196-207.

JINYONG, Luo. et al. NH₃-TPD Methodology for Quantifying Hydrothermal Aging of Cu/SSZ-13 SCR Catalysts. En: Chemical Engineering Science. Vol. 190. 2018. p. 60–67.

KARICKOFF, Samuel. et al. Optical absorption spectra of clay minerals En: Environment Protection Agency. Vol. 21. 1973. p. 59-70.

KIM, Se-Kwon. et al. Prospective of the Cosmeceuticals Derived from Marine Organisms. En: Biotechnology and Bioprocess Engineering. Vol. 13. 2008. p. 511-523.

KIRAN, Chanderia. et al. Degradation of Sunset Yellow FCF Using Copper Loaded Bentonite and H₂O₂ as Photo-Fenton like Reagent. En: Arabian Journal of Chemistry. Vol. 10. 2017. p.11.

KRISHNA, B.S. et al. Surfactant-Modified Clay as Adsorbent for Chromate. En: Applied Clay Science. Vol. 20. 2001.p. 65–71.

KÜMMERER, Klaus. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. En: Chemosphere. Vol. 75. 2009. p. 417-434.

KWON, Bum. Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant. En: Chemosphere. Vol. 109. 2014.p. 221-225.

LAGUNA, Hernando. et al. NATURALEZA MINERALÓGICA DE ESMECTITAS PROVENIENTES DE LA FORMACIÓN HONDA (NORESTE DEL TOLIMA COLOMBIA). En: Boletín de Ciencias de la Tierra. Vol. 23. 2008.

LARGO, Diana and VILLAMARIN, Katherin. [en línea]. Tesis de pregrado. Universidad Tecnología de Pereira, 2013[Consultado 11 noviembre 2019]. Disponible en <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/3838/55361L322.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

LARGO, Diana. et al. Caracterización y activación química de la arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales. Pereira.2013.115p. Trabajo de investigación (pregrado en Química industrial). Universidad tecnológica de Pereira. Facultad de tecnologías.

LIANG, Ju. et al. Comparison of Fenton and bismuth ferrite Fenton-like pretreatments of sugarcane bagasse to enhance enzymatic saccharification. En: Bioresource Technology. Vol. 285. 2019.

LIENERT, J. et al. Screening method for ecotoxicological hazard assessment of 42 pharmaceuticals considering human metabolism and excretory routes. En: Environ Sci Technol. 2007; p. 1-8.

LISIS, Par., Importancia De La Medición De Carbono. En: Chemical Engineering Science. Vol. 170. 2018. p. 60–67.

LOPEZ, A. et al. Organobentonita como sustituto de negro de carbono en formulaciones de caucho. En: Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 43. 2004. p. 514-517.

LÓPEZ, Andres. Degradación Fotocatalítica de Contaminantes Orgánicos Presentes en Agua Residual de la Industria Litográfica mediante Oxido de Bismuto(III)/Oxido de Titanio ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$). En: Información Tecnológica. Vol.27.p.147-158.

LÓPEZ, José. et al. Estudio de Utilización de Antibióticos En El Servicio de Consulta Externa de Un Hospital. En: Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas. Vol. 45.2016.p. 35–47.

LOURDES, Hurtado. et al. Paracetamol Mineralization by Photo Fenton Process Catalyzed by a Cu/Fe-PILC under Circumneutral PH Conditions. En: Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry. Vol. 373. 2019.p.162 .

MAJKA, Tomasz. et al. Functionalized Clay-Containing Composites. En: Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles. 2019.p.149-178.

MARSAL. et al. DRIFTS Analysis of the CO₂ Detection Mechanisms Using LaOCl Sensing Material. En: Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 108.1–2 . 2005. p. 89-429.

MARTINEZ, Yamila. Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil. Buenos Aires. 2017. Trabajo de investigación (Tesis Doctoral en ingeniería). Universidad nacional de la plata. Facultad de ingeniería.

MOLINA, Rafael. Caracterización Estructural y Textural de una Bentonita Colombiana. En: Revista Colombiana de Química. Vol. 36. 2007. p. 213-225.

MURPHY, C.P. et al. Antibiotic prescribing in primary care, adherence to guidelines and unnecessary prescribing-an Irish perspective. En: BMC Family Pract. Vol. 13. 2012.

NAWASREH, Mohammed. BENTONITE. Indonesia.2015.35p. MINISTRY OF ENERGY AND MINERAL RESOURCES Mineral Status and Future Opportunity.

OCCELLI, M.L. Surface properties and cracking activity of delaminated clay catalyts. En: Catalysis Today. Vol.2.1988.p.339-355.

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.

PÉREZ, Alejandro. et al. Modified clays as catalysts for the catalytic oxidation of ethanol. En: Applied Clay Science. Vol. 95. 2014. p. 18-24.

PÉREZ, JL. Pascual, J. The influence of ultrasound on the thermal behaviour of clay minerals. Vol. 26, 2006. p. 747-753.

PICASSO, Gino. et al. Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. En: Revista de la Sociedad Química del Perú. Vol.74.2008.

PICÓ, Yolanda. et al. Analysis of emerging contaminants and nanomaterials in plant materials following uptake from soils. En: TrAC Trends in Analytical Chemistry. Vol.94.2017.p.173-189.

PIZARRO, A. et al. Efecto de la temperatura de calcinación sobre el hierro estructural en bentonitas comerciales. Universidad Autónoma de Madrid.

PRUTA, E.K. et al. Performance of activated carbón and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechamisms, isotherms and kinetics. En: Water Research. Vol.43.2009.p.2419-2430.

Pseudo first order reaction.[en línea]. Colombia. 2019. [consultado en: 10 noviembre 2019].Irregular. Disponible en: <https://www.toppr.com/guides/chemistry/chemical-kinetics/pseudo-first-order-reaction/>.

RAMIEZ, Jose. et al. Fly ash as photo-Fenton catalyst for the degradation of amoxicillin. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol. 7. 2019.

RAVI, Lalit. et al. Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate beads for the effective removal of methylene blue. En: Applied Clay Science. Vol. 169. 2019. p. 102-111.

RBIO, Ainhoa. et al. Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petro químico. En: Ingeniería y Competitividad. Vol.16.2014.

RIAÑO, Paula. Degradación del cristal violeta presente en aguas residuales mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) a partir de óxidos mixtos de Mn-Cu a condiciones moderadas. Tesis de grado para pregrado. Bogotá. Fundación Universidad de América. Facultad de ingeniería. 2018.

RODRÍGUEZ, Alicia. et al. Catálisis heterogénea: preparación de catalizadores solidos (Parte I). En: Tecnología Química. Vol. 31. 2011.

RODRÍGUEZ, Diana. et al. DEGRDACIÓN DE CRISTAL VIOLETA POR CWPO USANDO CATALIZADORES DE CuMn: Efecto de la carga de la fase activa y promotor. Bogota.2018.119p. Trabajo de grado (Pregrado de Ingeniería Química). Fundación Universidad de América. Facultad de ingeniería.

ROUHANI, Parvaneh. et al. Purification and functionalization of nanodiamond to serve as a platform for amoxicillin delivery. En: Material Science and Engineering. Vol. 63. 2016. p. 323-332.

SCHWEITZER, Linda. et al. Water Contamination and Pollution. En: *Green Chemistry*. 2018. p. 261–290.

SEDAT, Yurdakal. et al. Photo Catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. En: Heterogeneous Photocatalysis. 2019. p. 170.

SNIGDHA, Khuntia. et al. Catalytic Ozonation of Dye in a Microbubble System: Hydroxyl Radical Contribution and Effect of Salt. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol. 4.2. 2016. p.58.

SNYDER, S.A. Role the membranes and activated carbón in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. En: Desalination. Vol.202.2007.p.156-181.

STYSZKO, Katarzyna. The Presence of Stimulant Drugs in Wastewater from Krakow (Poland): A Snapshot. En: Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. Vol. 97. 2016. p. 310-315.

Szekeres,E. et al. Investigating antibiotics, antibiotic resistance genes, and microbial contaminants in groundwater in relation to the proximity of urban áreas. En: Environmental Pollution. Vol. 236. 2018. p. 734-744.

TAP, Huu. et al. Using FeO-Constituted Iron Slag Wastes as Heterogeneous Catalyst for Fenton and Ozonation Processes to Degrade Reactive Red 24 from Aqueous Solution. En: Separation and Purification Technology. Vol.224. 2019.p. 431.

THI NGA, Phan.et al. Heterogeneous Photo-Fenton Degradation of Organics Using Highly Efficient Cu-Doped LaFeO₃ under Visible Light. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol.61. 2018.p 53–64.

TORRES, J. et al. [en línea] Síntesis y caracterización de bentonita modificada con especies de TiO₂ y Fe-TiO₂ obtenidas del mineral ilmenita. En: Universidad Nacional de Colombia. 2013. Irregular. Disponible en <http://www.scielo.org.co/pdf/rcq/v42n1/v42n1a06.pdf>.

TRESPALACIOS, R.W. et al. Resistencia de *Helicobacter pylori* a metronidazol, claritromicina y amoxicilina en pacientes colombianos. En: Col Gastroenterol. Vol. 25. 2010. p. 31-38.

TROVO, Alam. et al. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – Chemical and toxicological assessment. En: Water Research. Vol. 45. 2011. p. 1394-1402.

VERMA, M. et al. Degradation of amoxicillin by Fento and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. En: Journa of Environmental Chemical Engineering. Vol. 7. 2019.

VERSPORTEN, A. et al. Antibiotic use in Eastern Europe: a cross-national database study in coordination with the WHO Regional Office for Europe. En: PebMed. Vol. 14. 2014. p. 1-4.

VICENTE, Brian y NORI, Max y FOGLER, Scot. Solution Manual for Elements of Chemical Reactions Engineering. 4ed. Pearson. 2006. p. 172. ISBN 0-13-186383-5.

WIRT, A. et al. Trends in antibiotic utilization in eight Latin American countries. En: Panam. Salud Pública. 2010. p. 219-225.

YAZIDII, Amira. et al. Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis. En: Chemical Engineering Journal. Vol. 279. 2020.

YUAN, Peng. et al. Synthesis and Characterization of Delaminated Iron-Pillared Clay with Meso-Microporous Structure. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 88. 2006. p. 8–15.

YUAN, Peng. et al. investigation on the delaminated-pillares structure of TiO_2 -PILC synthesized by TiCl_4 hydrolysis method. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 93. 2006. p. 240-247.

ZHA, Shuang. et al. The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. En: Journal of Environmental Management. Vol. 129. 2013. p. 569-576.

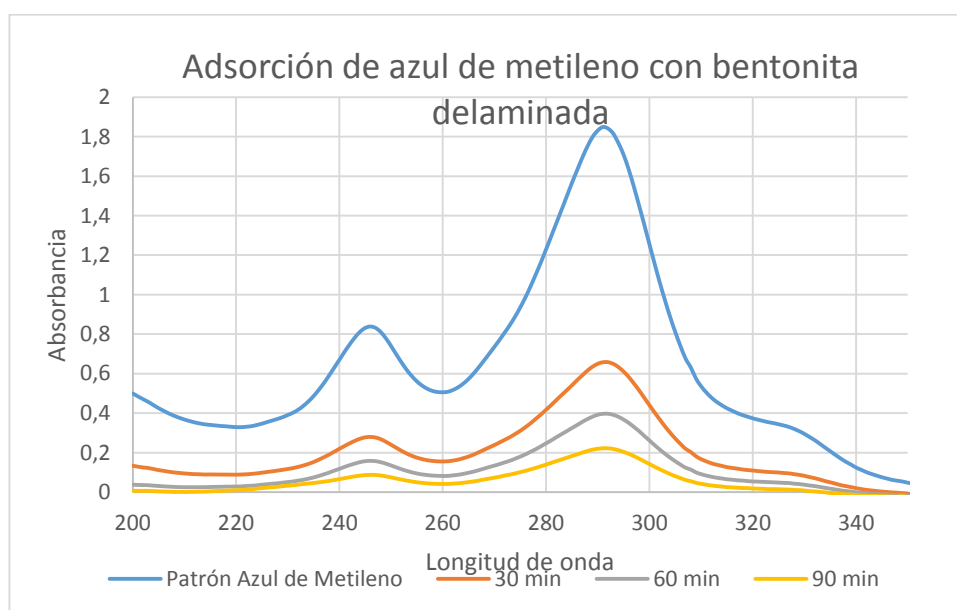
ANEXOS

ANEXO A

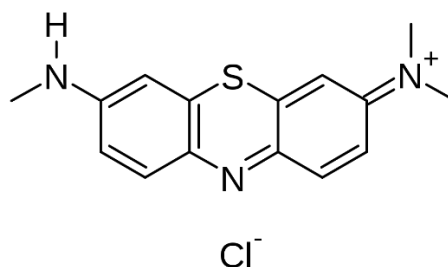
ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO POR MEDIO DE BENTONITA DELAMINADA.

La grafica 1A presenta el experimento de adsorción utilizando como adsorbente bentonita delaminada y como adsorbato azul de metileno (100ppm). Este experimento se realizó con el fin de determinar si la bentonita delaminada presentaba actividad, como se puede observar, los resultados evidencian que efectivamente la bentonita se encuentra activa, debido a que como se esperaba, a medida que transcurre el tiempo la absorbancia disminuye, lo cual indica que la concentración de azul de metileno disminuye corroborando el éxito de la adsorción.

Grafica A.1 Seguimiento de la adsorción de azul de metileno con bentonita



Fuente: elaboración propia



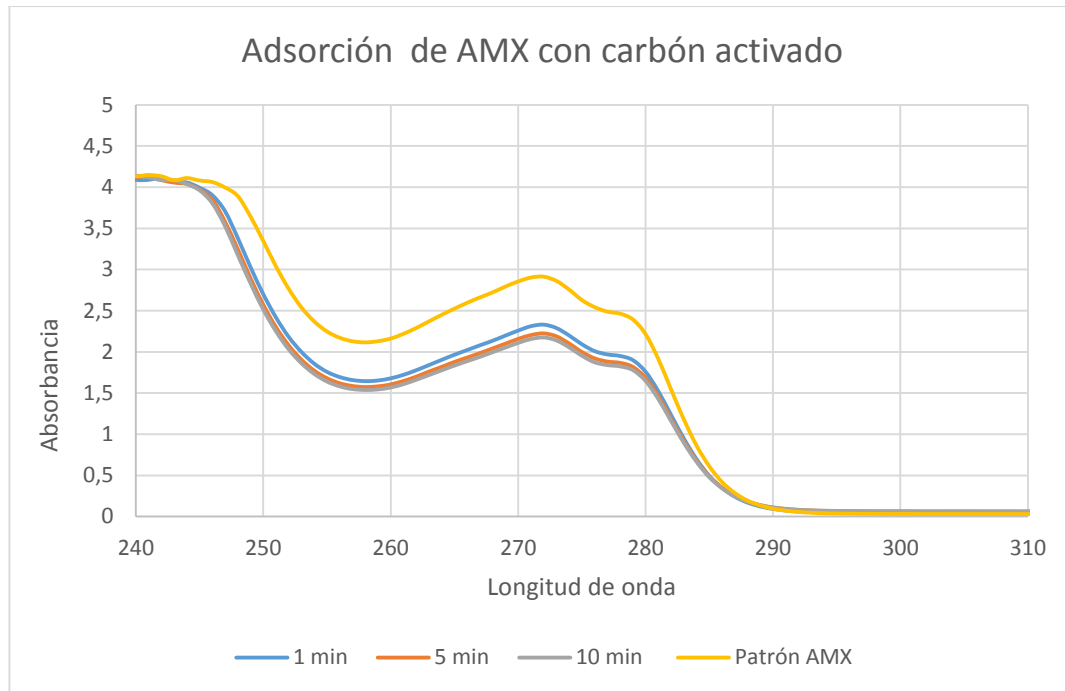
Fuente: Pubchem database. National Center for Biotechnology Information. Methylene blue. 2013. [Consultado: 4 de febrero de 2019]. Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

ANEXO B

ADSORCIÓN DE AMOXICILINA POR MEDIO DE CARBÓN ACTIVADO.

La grafica 1B presenta el experimento de adsorción utilizando como adsorbente carbón activado y como adsorbato la solución de amoxicilina. Este experimento se realizó con el fin de determinar si la solución de amoxicilina presentaba estabilidad, como se puede observar, los resultados evidencian que efectivamente la solución de amoxicilina es estable en el tiempo, debido a que el carbón activado, que es uno de adsorbentes más utilizados disminuyó la concentración de esta en tal solo 10min

Grafica B.1 Seguimiento de la adsorción de azul de metileno con bentonita



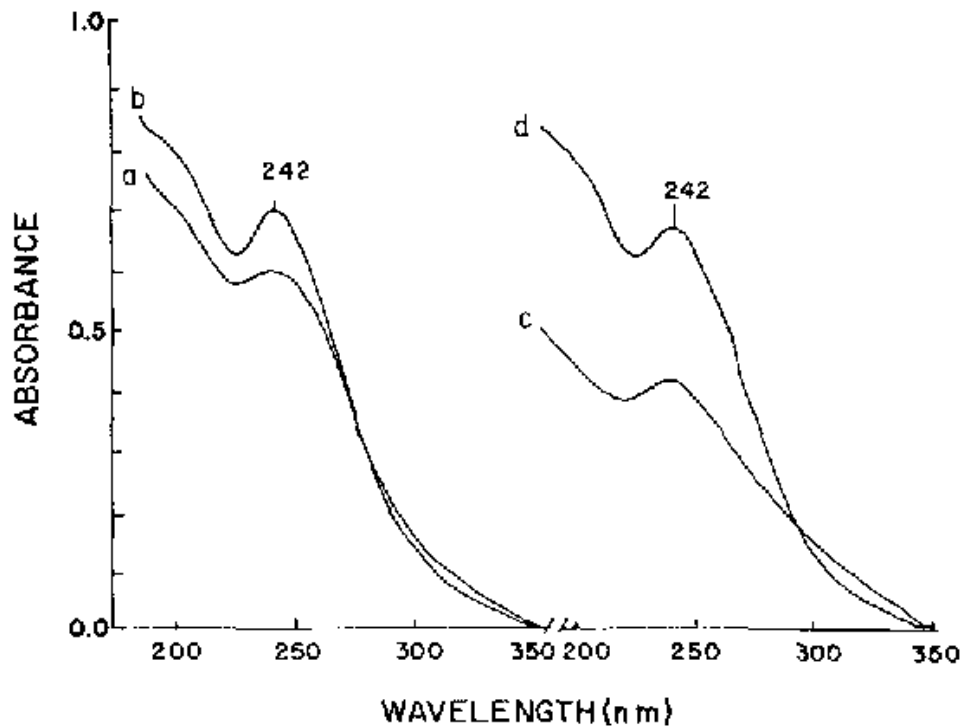
Fuente: elaboración propia

ANEXO C

COMPLEJO OXO-Fe (III)

El seguimiento de la adsorción de la amoxicilina utilizando la arcilla delaminada por medio del UV-VIS no se pudo realizar de manera exitosa, debido a la posible formación de un complejo OXO- Fe (III) generado por la interacción de los electrones de hierro con los electrones libres del anillo aromático de la molécula de amoxicilina. La formación de este complejo OXO-Fe (III) fue estudiada por los autores Samuel W. Karickhoff y George W. Bailey, en su investigación expusieron que la formación de dicho complejo provoca una interferencia en la señal y por ende la lectura de la absorbancia aumenta conforme el tiempo transcurre. La grafica 1C evidencia este fenómeno, en donde la *curva a* representa el seguimiento de la adsorción de una solución de Fe utilizando como adsorbente una montmorillonita cálcica y *la curva b* representa la misma adsorción pasado un cierto tiempo. Las curvas c y d representan el mismo seguimiento de la adsorción con la diferencia de que el adsorbente es una montmorillonita sódica. Lo anterior explica el anómalo en la adsorción obtenido en el capítulo 3 (grafica 1 y 2).

Grafica C.1 Seguimiento de la adsorción de una solución de Fe utilizando como adsorbente una montmorillonita



Fuente: KARICKHOFF, S.W. et al. Optical absorption spectra of clay minerals. 1973.

ANEXO D

CÁLCULOS PARA LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES POR IMPREGNACIÓN DE HIERRO, COBRE Y ÓXIDOS MIXTOS AL 5% EN PESO.

- Catalizador de Fe 5% en peso.

$$0,05g Fe * \frac{1 mol Fe}{56g Fe} * \frac{1mol Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{1mol Fe} * \frac{403,86 g Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{1 mol Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$$
$$= 0,36g Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

- Catalizador de cobre 5% en peso

$$0,05g Cu * \frac{1 mol Cu}{63,5g Cu} * \frac{1mol Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}{1mol Fe} * \frac{241,6 g Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}{1 mol Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}$$
$$= 0,19g Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$$

- Catalizador con iguales cantidades de hierro y cobre 2,5% y 2,5% en peso respectivamente

$$0,025g Fe * \frac{1 mol Fe}{56g Fe} * \frac{1mol Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{1mol Fe} * \frac{403,86 g Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{1 mol Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$$
$$= 0,18g Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$0,025g Cu * \frac{1 mol Cu}{63,5g Cu} * \frac{1mol Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}{1mol Fe} * \frac{241,6 g Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}{1 mol Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}$$
$$= 0,095g Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$$

- Catalizador con el doble de la cantidad de hierro que de cobre 3,33% y 1,66% respectivamente

$$0,0333g Fe * \frac{1 mol Fe}{56g Fe} * \frac{1mol Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{1mol Fe} * \frac{403,86 g Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{1 mol Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$$
$$= 0,24g Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$0,0166g Cu * \frac{1 mol Cu}{63,5g Cu} * \frac{1mol Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}{1mol Fe} * \frac{241,6 g Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}{1 mol Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}$$
$$= 0,063g Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$$

- Catalizador con el doble de la cantidad de cobre que de hierro 3,33% y 1,66% respectivamente

$$0,0166g \text{ Fe} * \frac{1 \text{ mol Fe}}{56g \text{ Fe}} * \frac{1 \text{ mol Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}} * \frac{403,86 \text{ g Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$$

$$= 0,119g \text{ Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

$$0,0166g \text{ Cu} * \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5g \text{ Cu}} * \frac{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}} * \frac{241,6 \text{ g Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$$

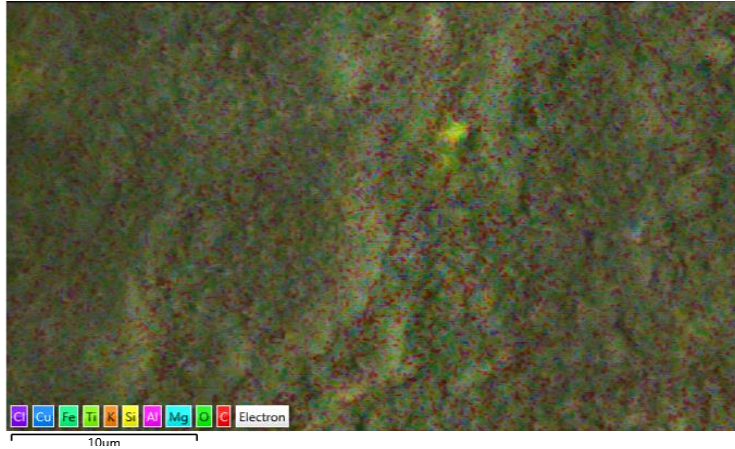
$$= 0,126g \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

ANEXO E

MAPEO Y ANÁLISIS ELEMENTAL PARA LOS CATALIZADORES DE Fe-Cu (1:1) y Fe-Cu (2:1)

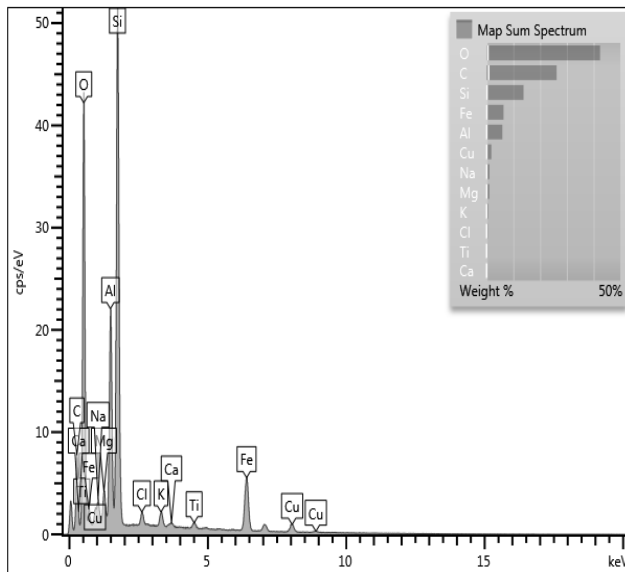
- Fe-Cu (1:1)

Imagen E.1 Mapeo elemental del catalizador Fe-Cu (1:1)



Fuente: elaboración propia

Imagen E.2 Análisis elemental del catalizador Fe-Cu (1:1)



Fuente: elaboración propia

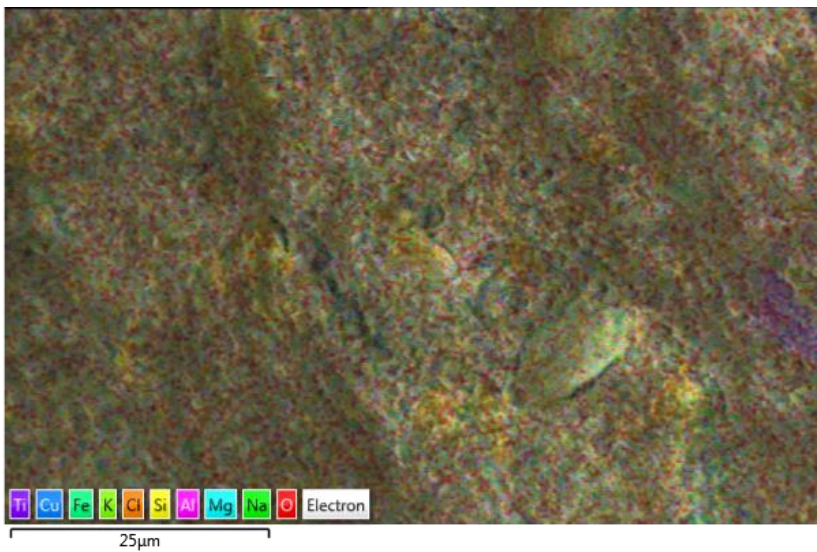
Tabla E.1 Porcentaje en peso de los elementos presentes en el catalizador Fe-Cu (1:1)

| Elemento | Wt% |
|--------------|-------|
| O | 42,43 |
| C | 26,19 |
| Si | 13,81 |
| Fe | 6,3 |
| Al | 5,89 |
| Cu | 1,75 |
| Na | 1,06 |
| Mg | 1,01 |
| K | 0,6 |
| Cl | 0,45 |
| Ti | 0,36 |
| Ca | 0,15 |
| TOTAL | 100 |

Fuente: elaboración propia

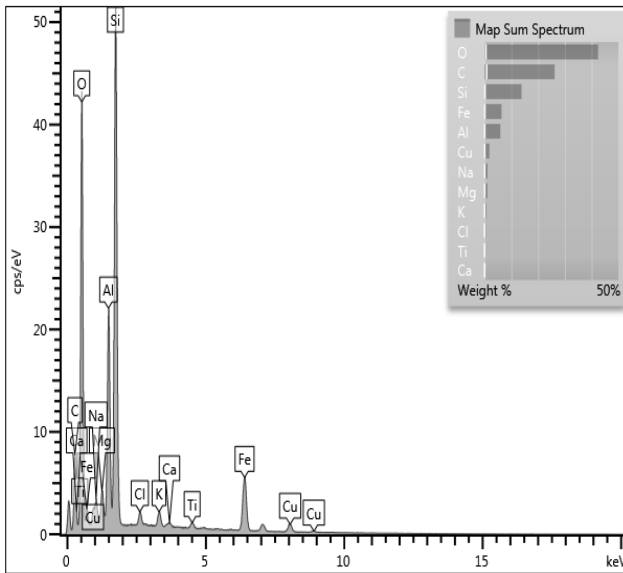
- Fe-Cu (2:1)

Imagen E.3 Mapeo elemental del catalizador Fe-Cu (2:1)



Fuente: elaboración propia

Imagen E.2 Análisis elemental del catalizador Fe-Cu (1:1)



Fuente: elaboración propia

Tabla E.1 Porcentaje en peso de los elementos presentes en el catalizador Fe-Cu (1:1)

| Elemento | Wt% |
|--------------|--------------|
| O | 42,43 |
| C | 26,19 |
| Si | 13,81 |
| Fe | 6,3 |
| Al | 5,89 |
| Cu | 1,75 |
| Na | 1,06 |
| Mg | 1,01 |
| K | 0,6 |
| Cl | 0,45 |
| Ti | 0,36 |
| Ca | 0,15 |
| TOTAL | 100 |

Fuente: elaboración propia

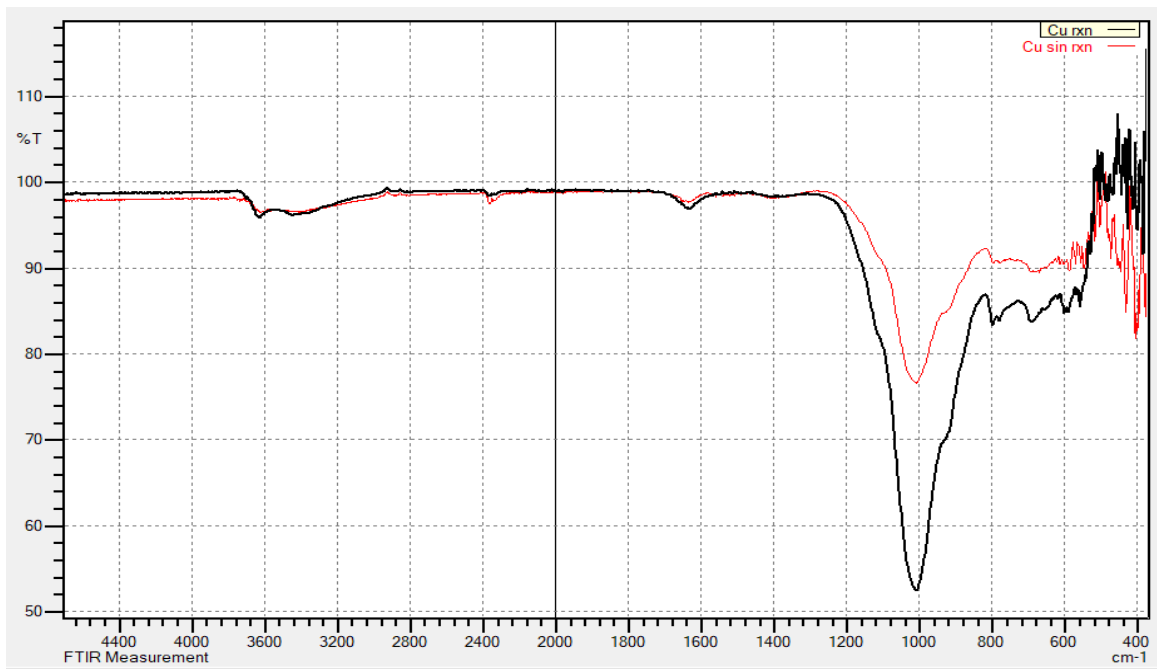
ANEXO F

ESPECTROS FTIR DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS

Los espectros mostrados a continuación evidencian que los catalizadores utilizados no presentaron un cambio significativo en su estructura después de realizado un ciclo de reacción. Lo anterior se relaciona con la vida útil del catalizador, sería necesario realizar varios experimentos utilizando el mismo catalizador para determinar el número de ciclos que puede soportar sin presentar cambio en su actividad.

- Catalizador de Cu

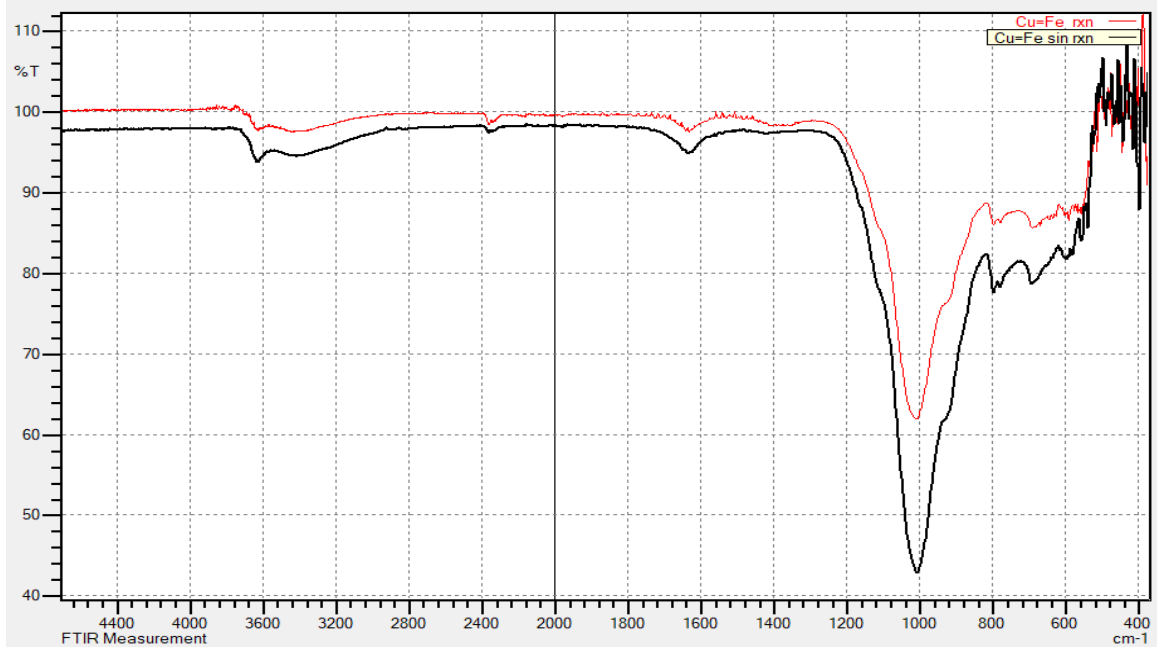
Imagen F.1 Espectro infrarrojo del catalizador de cobre



Fuente: elaboración propia

- Catalizador de Fe-Cu (1:1)

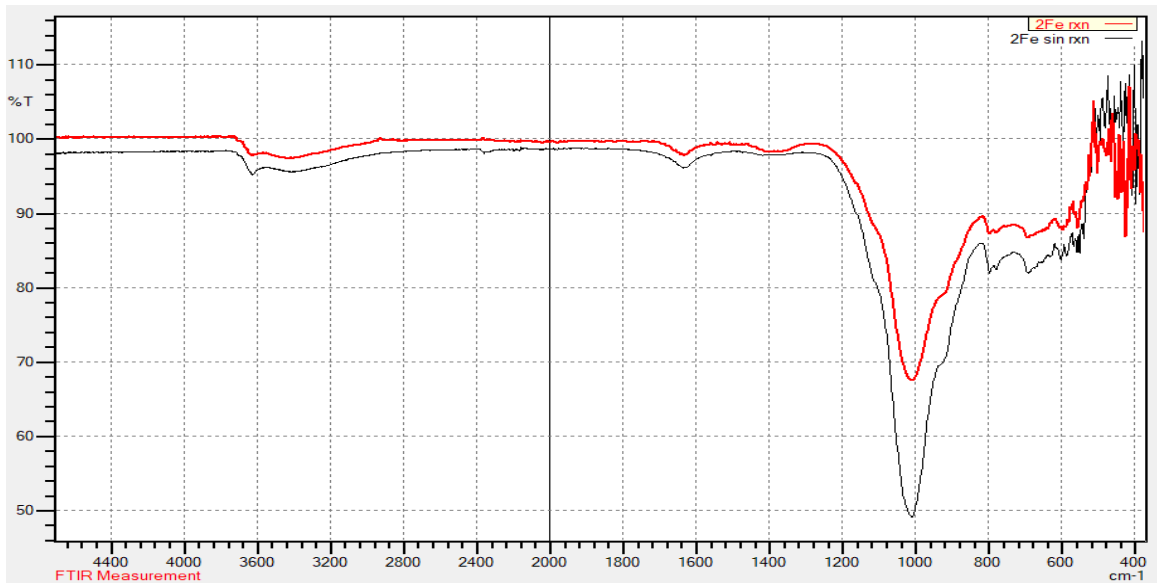
Imagen F.2 Espectro infrarrojo del catalizador de cobre



Fuente: elaboración propia

- Catalizador de Fe-Cu (2:1)

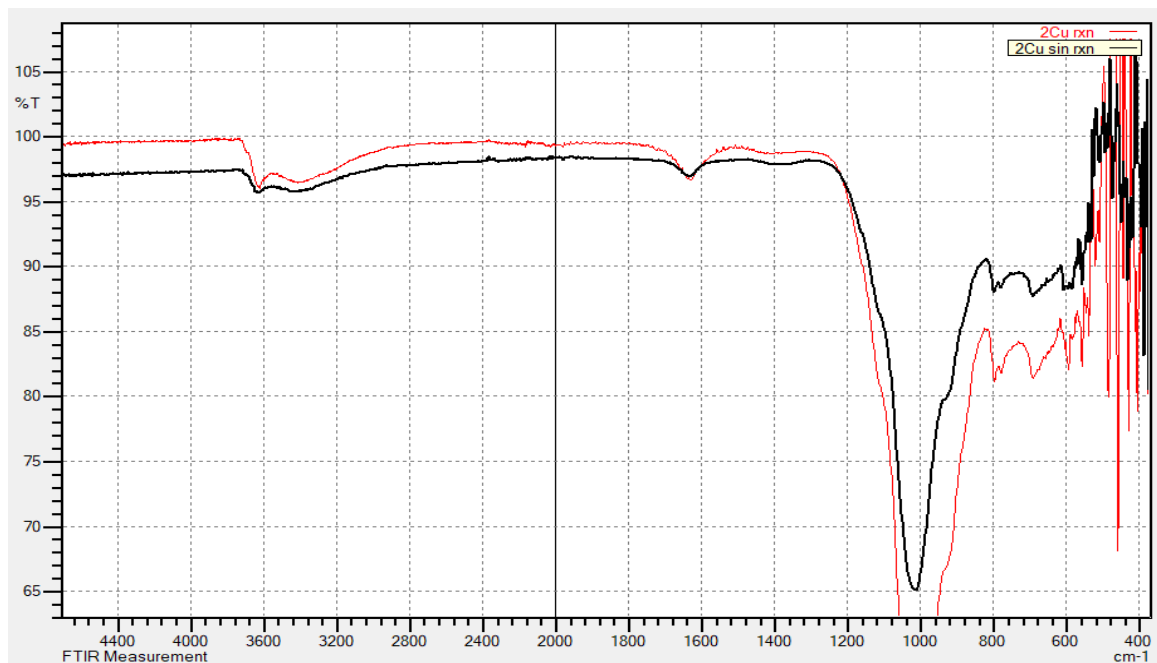
Imagen F.3 Espectro infrarrojo del catalizador mixto Fe-Cu (2:1)



Fuente: elaboración propia

- Catalizador de Fe-Cu (1:2)

Imagen F.4 Espectro infrarrojo del catalizador mixto Fe-Cu (1:2)



Fuente: elaboración propia

ANEXO G

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se planteó un diseño experimental 2^2 con dos réplicas para cada ensayo, para evaluar si las variables implementadas en el sistema tipo Fenton son indispensables para que ocurra la reacción de oxidación. En la tabla se puede observar que se variaron la presencia y ausencia tanto del catalizador de Fe como del peróxido de hidrogeno, obteniéndose como variable de salida la presencia de amoxicilina. Los resultados obtenidos concluyen que es necesaria la presencia tanto de catalizador como de peróxido de hidrógeno para que se lleve a cabo la remoción de amoxicilina.

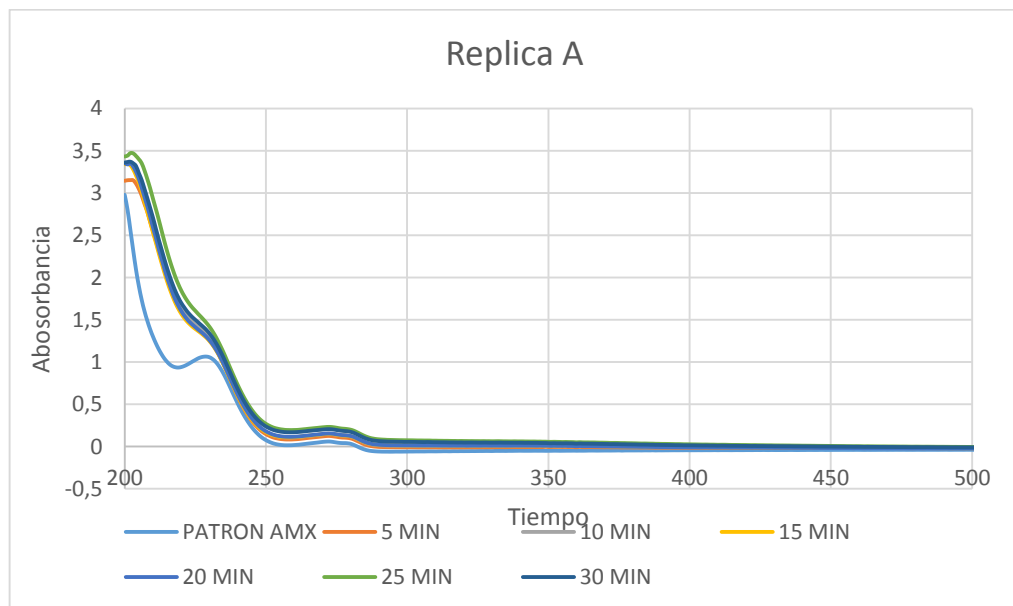
Tabla G.1 Diseño experimental

| Catalizador de Fe | H ₂ O ₂ | Presencia de amoxicilina |
|-------------------|-------------------------------|--------------------------|
| -1 | -1 | SI |
| -1 | 1 | SI |
| 1 | -1 | SI |
| 1 | 1 | NO |

Fuente: elaboración propia.

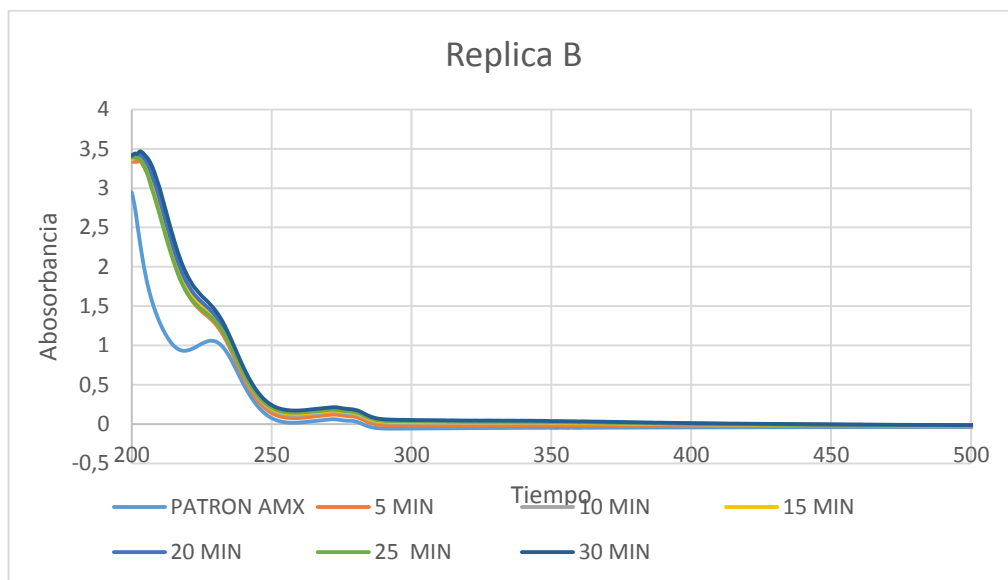
Dado que el uso del cromatografo es de alto costo, las réplicas se verificaron por medio del UV-VIS y se observa que efectivamente los ensayos presentan reproducibilidad.

Grafica G. 1 Replica A para el ensayo sin peróxido



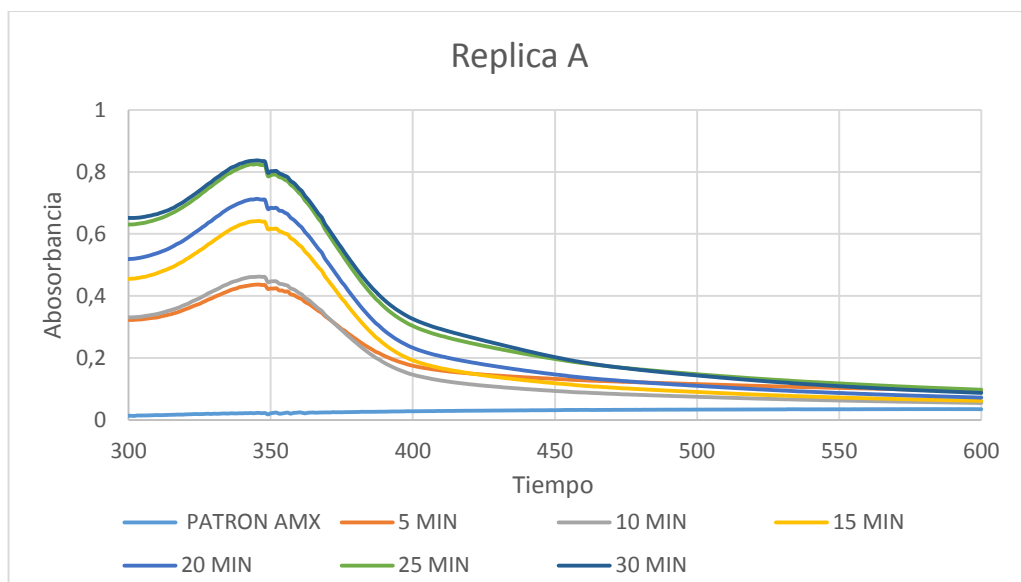
Fuente: elaboración propia.

Grafica G. 2 Replica B para el ensayo sin peróxido



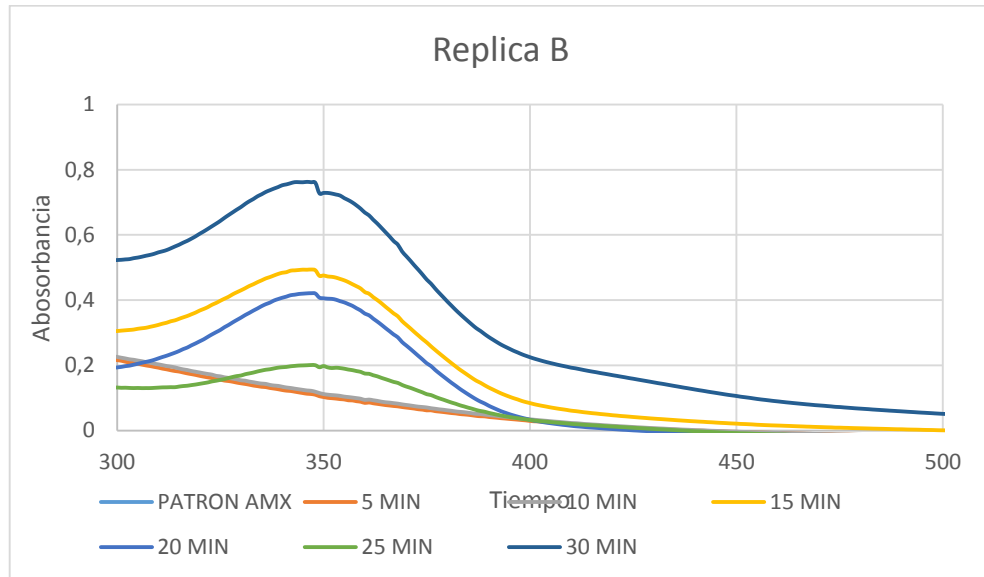
Fuente: elaboración propia

Grafica G. 3 Replica A para el ensayo sin catalizador



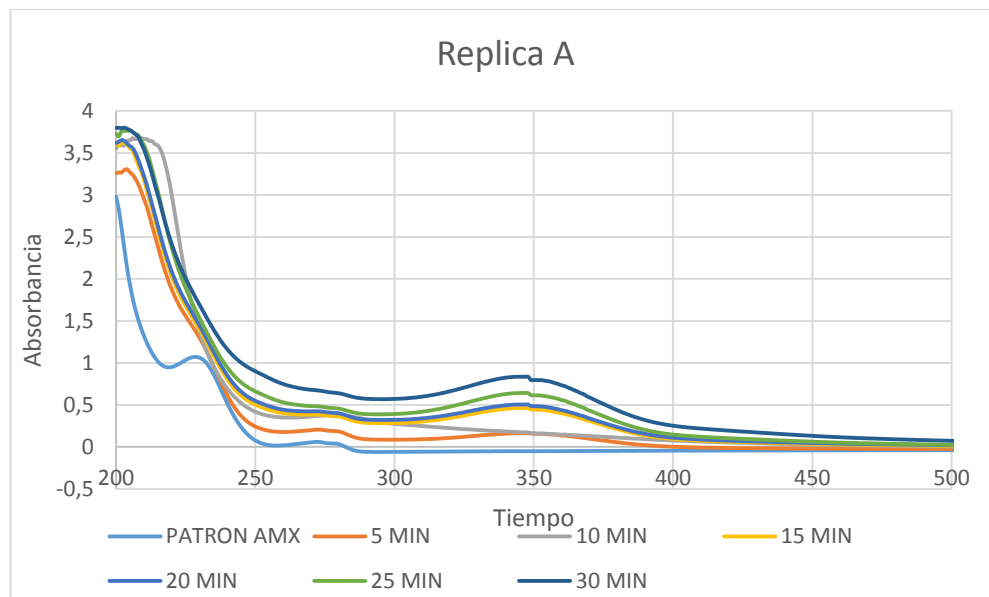
Fuente: elaboración propia

Grafica G. 4 Replica B para el ensayo sin catalizador



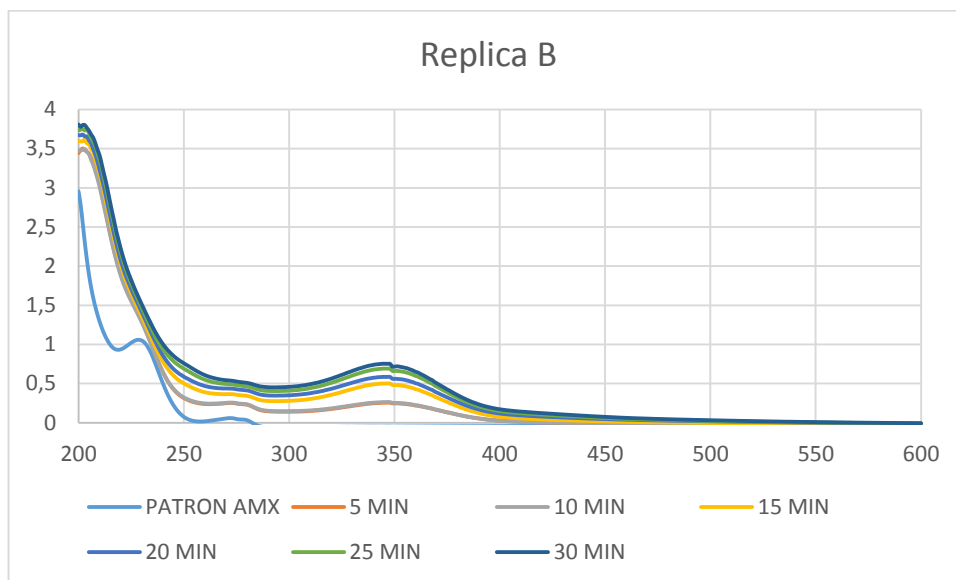
Fuente: elaboración propia

Grafica G. 5 Replica A para el ensayo con catalizador y peróxido



Fuente: elaboración propia

Grafica G. 6 Replica B para el ensayo con catalizador y peróxido



Fuente: elaboración propia

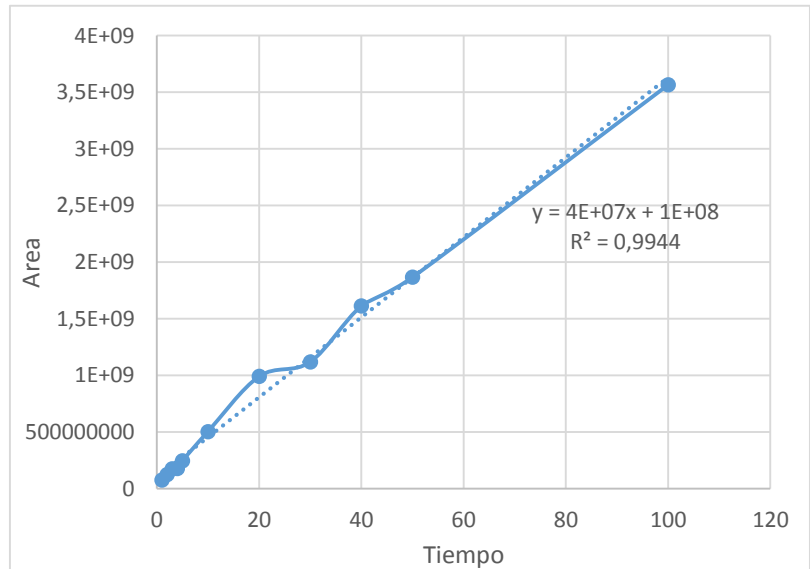
ANEXO H

CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE AMOXICILINA

Se realizó una curva de calibración para determinar la relación existente entre el área del pico del espectro de la amoxicilina presentado en cromatografo y su concentración, como se puede observar en la gráfica 1H presenta una relación directa entre el área y la concentración, lo cual se corrobora con el coeficiente de correlación linear, que para este caso presenta una valor de 0,994. Esta curva permitió determinar la concentración de la solución de amoxicilina en diferentes tiempos cuando se efectuó la reacción tipo Fenton con el catalizador de Fe, escogido por la eficiencia en la remoción del antibiótico en términos del tiempo. Con las concentraciones encontradas utilizando la ecuación de la curva se procedió a hallar los parámetros cinéticos.

Grafica H.1 Relación entre el área y la concentración para la solución de amoxicilina

| Concentración (ppm) | Área |
|---------------------|------------|
| 1 | 77242914 |
| 2 | 124318647 |
| 3 | 176129536 |
| 4 | 178471538 |
| 5 | 247148543 |
| 10 | 504810065 |
| 20 | 991672526 |
| 30 | 1118954771 |
| 40 | 1613624895 |
| 50 | 1866759876 |
| 100 | 3564965035 |



Fuente: elaboración propia

ANEXO I

VERIFICACIÓN DE LOS ORDENES DE REACCIÓN

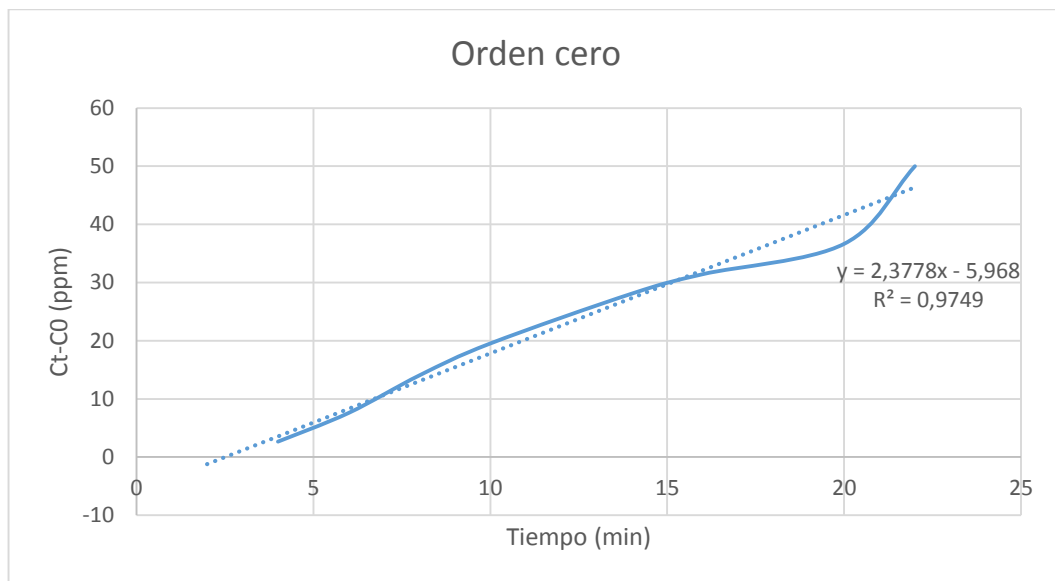
Se graficó el cambio de la concentración de AMX obtenida durante los primeros 20 minutos de reacción para determinar el orden de la reacción de degradación de la molécula. Se graficaron los respectivos ordenes de reacción cero, uno y dos, donde se sugiere que ninguno muestra una validez significativa en el coeficiente de correlación (0,9749, 0,8289, 0,5115 respectivamente) dado que son lejanos a cero, indicando la presencia de un pseudo primer orden para esta degradación.

Para determinar el orden de la reacción se parte de la siguiente ecuación

$$-r_{AMX} = k[C_{AMX}]^m$$

Inicialmente, se grafica la concentración del antibiótico vs tiempo, donde las concentraciones fueron definidas teniendo en cuenta la curva de calibración realizada. La grafica 1I representa el orden cero para la degradación de la molécula, en donde se puede observar que la curva no presenta una tendencia completamente lineal, lo cual se corrobora con el coeficiente de correlación lineal con un valor de 0,9749.

Grafica I.1 Representación de orden cero para la reacción tipo Fenton



Fuente: elaboración propia

Debido que la reacción de degradación no se ajusta a orden cero, se plantea la siguiente ecuación correspondiente a orden uno, resultado de la integración de la ecuación anterior de orden cero.

$$\ln C_{AMX} = \ln C_{AMX0} - tk$$

La grafica 2l representa el logaritmo natural de la concentración vs tiempo, en esta se puede observar que su ajuste tampoco es una tendencia lineal con un coeficiente de correlación de 0,8289

Grafica I.2 Representación de orden cero para la reacción tipo Fenton

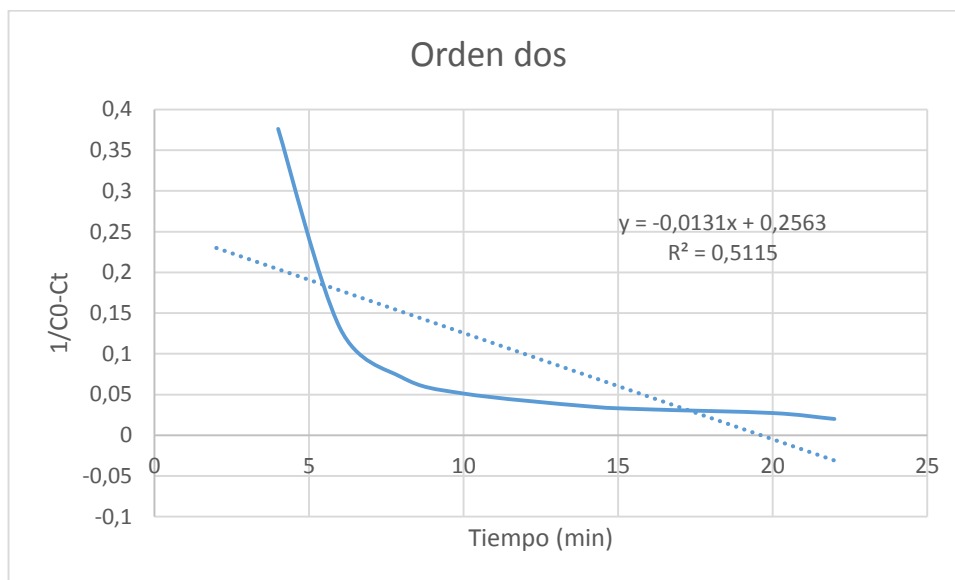


Fuente: elaboración propia

Conforme al resultado obtenido, el cual indica que la reacción de degradación de AMX no es de orden uno, se integra la ecuación general obteniendo la expresión que se observa a continuación, y se grafica $1/C$ vs tiempo. La grafica 3l evidencia, que la reacción de degradación tampoco es de orden dos, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0,5115.

$$\frac{1}{C_{AMX}} = \frac{1}{C_{AMX0}} + kt$$


Grafica I.3 Representación de orden cero para la reacción tipo Fenton



Fuente: elaboración propia

ANEXO J

FICHA DE SEGURIDAD ALCOHOL POLIVINÍLICO (PVA)

| | | | |
|--|--|---|--|
| Denominación: Alcohol polivinílico ¹¹² . | | Número CAS: 9002-89-5 | |
| 1. Propiedades físicas y químicas | | 2. Estabilidad y reactividad | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Estado físico: Sólido amorfo. • Color: incoloro • Olor: inodoro • Punto de fusión: 200 °C • Densidad: 1,269 g/cm³ | | <ul style="list-style-type: none"> • Estabilidad: estable bajo condiciones normales • Incompatibilidad: reactivo con agentes oxidantes fuertes, ácidos y álcalis • Productos peligrosos de la descomposición: COx | |
| 3. Manipulación y Almacenamiento | | 4. Medida de lucha contra incendios. | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Mantener alejado de fuentes de calor e ignición. • No ingerir. No respirar los gases, humos o vapores. • Mantener alejado de materiales incompatibles tales como agentes oxidantes, ácidos, álcalis. • Almacenar en un lugar fresco y seco. | | <ul style="list-style-type: none"> • Agentes extintores: use el agente adecuado al entorno. • Equipo de protección: mascarilla con suministro de oxígeno y ropa protectora • Productos peligrosos por combustión: CO₂, CO | |
| 5. Información toxicológica | | 6. Efectos a la salud | |
|  <p>Salud: 1 Inflamabilidad: 2 Reactividad: 0</p> | | <ul style="list-style-type: none"> • Ojos: irritación, hinchazón y dolor. • Piel: puede provocar irritación, hinchazón y dolor. • Inhalación: irritación del tracto respiratorio, tos, dolor de pecho. • Ingestión: irritación del tracto gastrointestinal, tos, irritación de nariz y garganta | |

¹¹² Hoja de seguridad Alcoholo Polivinílico. [en línea]. [consultado en: 13 enero 2020]. Disponible en: <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/6963/1/6132098-2018-2-IQ.pdf>