

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Efecto del contenido de hierro en arcillas delaminadas para el tratamiento de aguas contaminadas con amoxicilina

Cristian Camilo Guzmán Gómez

Directora
Sonia Moreno Guáqueta

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2022

Efecto del contenido de hierro en arcillas delaminadas para el tratamiento de aguas contaminadas con amoxicilina

Cristian Camilo Guzmán Gómez
Químico

Tesis de Maestría presentada como requisito parcial para optar al título de
Magister en Ciencias-Química

Directora
Sonia Moreno Guáqueta
Química Ph.D.

Codirector
Alejandro Pérez Florez
Químico Ph.D.

Grupo de Investigación



Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2022

Dedicatoria

A mis padres y a mis hermanos

Agradecimientos

A mi directoria de tesis, la profesora Sonia Moreno Guáqueta, por darme la oportunidad de ser parte del grupo de investigación ESCA y aceptarme como su estudiante de maestría. Siempre recordaré el día que fui a buscarla a su oficina, me encontré con una mujer excepcional que me cambió la vida. Agradezco su apoyo constante, nobleza, cariño, paciencia y ese instinto maternal que hizo de esta maestría algo inolvidable. Mil y mil gracias.

Al profesor Rafael Molina por su apoyo académico durante esta investigación y también por haberme permitido ser parte del grupo ESCA.

A la Universidad Nacional de Colombia, Sede – Bogotá, institución que contribuyó a mi formación íntegra como científico y persona. Por la beca de auxiliar docente que me fue otorgada y cada una de las enseñanzas durante este periodo de mi vida.

A la Dirección de Investigación sede Bogotá (DIB), de la Universidad Nacional de Colombia, que a través del proyecto 48493 fue parcialmente financiada esta investigación.

Al profesor Alejandro Pérez y la Pontificia Universidad Javeriana por el apoyo en los ensayos catalíticos.

Agradezco a los profesores Gina Marcela Hincapié y León Mauricio Velásquez, por sus consejos, apoyo, confianza y amistad.

A mis grandes amigos Cesar Rodríguez, William Quiroga y Dairo Díaz, gracias por su apoyo incondicional, sus aportes a esta investigación, por cada momento de felicidad, por su amistad y por ser parte fundamental de este logro. También y no menos importantes, a mis otros amigos integrantes del grupo ESCA, Rosa Castro, Cristian Burgos, Julieta Rubio y Michael Cañón por su cariño y motivación. A Camilo Perdomo

por su labor como docente en mi etapa de pregrado, que sin su recomendación no hubiese llegado a este grupo de investigación. A Sergio Patiño por su amistad entrañable, sus enseñanzas, por cada palabra de ánimo y motivación que desde el primero momento recibí al iniciar esta nueva etapa en mi vida, gracias por celebrar mis triunfos como si fueran suyos y por ser un ejemplo a seguir.

Finalmente quiero agradecer a mis padres Wilson y Nancy, a mis hermanos Andrés Felipe y María José, por su amor, fortaleza, confianza, tranquilidad y comprensión, sin ustedes esto no hubiera sido posible. Estuvieron presentes en cada uno de los momentos de felicidad y tristeza, fueron esas personas que me dieron esa fuerza interminable para cumplir esta meta. Gracias a Dios y a la vida por la familia que tengo. A mis abuelos por su amor y respeto y a Toby mi amigo perruno que me acompañó días y noches en vela hasta el último momento.

Resumen

La presente investigación centró su atención en la síntesis y caracterización fisicoquímica de los sólidos obtenidos a partir de la modificación de arcillas naturales por procesos de delaminación, y la posterior obtención de catalizadores de hierro soportado, para ser empleados en la degradación de amoxicilina presente en agua.

Para obtener soportes catalíticos con óptimas propiedades texturales y fisicoquímicas, se seleccionó como mineral de partida, una arcilla natural tipo bentonita proveniente del Valle del Cauca – Colombia. Esta fue modificada empleando tres metodologías de delaminación y caracterizada por difracción de rayos X (DRX) y sortometría de N₂ a 77K. Mientras que los catalizadores fueron caracterizados además por reducción con H₂ a temperatura programada. Logrando un aumento en el área superficial, buena distribución de poro y elevada dispersión de la fase activa seleccionada (Fe: 1, 3 y 5%).

La actividad catalítica de los catalizadores fue evaluada en la degradación de amoxicilina presente en agua, seguida por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas.

Los resultados revelaron que los soportes obtenidos a través de la delaminación de la arcilla son materiales mesoporosos, con elevada área superficial y volumen de poro importante. Estas propiedades redundan en un incremento de la dispersión de la fase activa y, en consecuencia, mejor actividad catalítica en la degradación de amoxicilina. La serie de catalizadores sintetizados a partir de la bentonita delaminada empleando clorhidrol BD2.2, resulta en los materiales más activos en la degradación de amoxicilina hasta productos de menor masa molecular, comparada con los catalizadores obtenidos sobre arcilla sin modificar, y, en relación con los catalizadores con mayor porcentaje de hierro, el que logró mayor degradación (98%) al cabo de 60 minutos, fue el catalizador BD2.2 5% Fe. Este comportamiento está relacionado con las propiedades texturales exhibidas por el soporte y la reducibilidad de la fase activa del catalizador.

Palabras Clave: Bentonita, delaminación, hierro, mesoporos, degradación de amoxicilina.

Effect of iron content in delaminated clays for the treatment of water contaminated with amoxicillin

Abstract

This current investigation focus its attention on the synthesis and physical-chemical characterization of the solids obtained from the modification of natural clays through delamination processes, and finally the obtaining of supported iron catalysts, to be used in the amoxicillin degradation present in water.

To get catalytic supports with optimal properties of texture and physical-chemical, it was selected as a starting ore, a natural clay of bentonite type from Valle del Cauca – Colombia. This was modified using three delamination methodologies that were characterized by X-Ray diffraction (XRD) and sortometry of N₂ at 77K. While the catalytic were characterized by reduction with H₂ at programmed temperature. Achieving a rise in the superficial area, good pore distribution, and high dispersion of the active phase that had been selected before (Fe: 1, 3, and 5%).

The catalytic activity of the catalysts was tested in the amoxicillin degradation present in water, followed by liquid chromatography coupled to mass spectrometry.

The results revealed that the obtained supports through clay delamination are mesoporous materials with a high surface area and an important pore volume. These properties redound in the raise of the dispersion of the active phase, as and consequence, better catalytic activity in the amoxicillin degradation. The group of synthesized catalysts starting with delaminated Bentonite using hydrochloride BD2.2 results in materials more active in the amoxicillin degradation and, among the catalysts with mayor percent of iron, the one that achieved more degradation (98%) after 60 minutes, was the catalyst BD2.2 5% Fe. This behavior is related to properties of texture that showed by the support and the reducibility of the catalyst active phase.

Key words: Bentonite, delamination, iron, mesopores, amoxicillin degradation.

Contenido

ESTADO DEL ARTE	1
1.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	2
1.2 ANTIBIÓTICOS.....	3
1.2.1 AMOXICILINA	5
1.3 TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES	6
1.3.1 TRATAMIENTOS FÍSICOS.....	6
1.3.2 TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS	6
1.3.3 TRATAMIENTOS COMBINADOS	7
1.3.4. TRATAMIENTOS QUÍMICOS: PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	7
1.3.4.1. PROCESO FENTON	8
1.4. ARCILLAS	10
1.4.1. ARCILLAS DELAMINADAS	14
1.5. CATALIZADORES DE HIERRO	16
1.6. CONCLUSIONES.....	19
1.7. BIBLIOGRAFÍA	20
<u>SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES OBTENIDOS A PARTIR DE BENTONITA NATURAL</u>	26
2.1. INTRODUCCIÓN.....	27
2.2. SÍNTESIS DEL SOPORTE CATALÍTICO	28
2.2.1. MINERAL ARCILLOSO DE PARTIDA.....	28
2.2.2. SEPARACIÓN FÍSICA DEL MINERAL DE ARCILLA	29
2.2.3. MODIFICACIÓN DEL MINERAL: PROCESO DE DELAMINACIÓN.....	29
2.3. CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL DE PARTIDA Y LOS SOPORTES OBTENIDOS	34
1) DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	34
2) SORTOMETRÍA DE NITRÓGENO	35
RESULTADOS Y ANÁLISIS	35
2.4. SÍNTESIS DE CATALIZADORES	41
IMPREGNACIÓN DE LA FASE ACTIVA	41
2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	41
2.6. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	42
2.7. CONCLUSIONES.....	46
2.8. BIBLIOGRAFÍA	47
<u>ACTIVIDAD CATALÍTICA. DEGRADACIÓN DE AMOXICILINA POR REACCIÓN TIPO FENTON</u>	50
3.1. INTRODUCCIÓN	51

3.2. PARTE EXPERIMENTAL	52
3.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	54
3.3.1. REACCIÓN TIPO FENTON PARA LA DEGRADACIÓN DE AMOXICILINA.....	54
3.3.2. LIXIVIACIÓN.....	59
3.3.3. ESQUEMA DE FRACCIONAMIENTO DE LA MOLÉCULA DE AMOXICILINA	60
3.5. BIBLIOGRAFÍA	65
<u>CONCLUSIONES GENERALES.....</u>	<u>68</u>
<u>ANEXO A.....</u>	<u>70</u>
<u>RESULTADOS TANGIBLES DE LA INVESTIGACIÓN.....</u>	<u>70</u>

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1-1. Diferentes fuentes de contaminación del suelo y el agua por antibióticos [15].....	4
Figura 1-2: Estructura química Amoxicilina [7].....	5
Figura 1-3. Representación de una arcilla natural tipo esmectita [42].....	11
Figura 1-4: Modificación de una arcilla natural vía: pilarización (A) y delaminación (B) [44].....	13
Figura 1-5: Representación del proceso de delaminación de una arcilla tipo esmectita [42,47].....	16
Figura 2-1: Metodología de delaminación de bentonita natural con el uso de clorhidrol.....	33
Figura 2-2: Metodología de delaminación de bentonita natural con el uso de nitrógeno líquido.....	34
Figura 2-3: Patrón de difracción de rayos X de la bentonita natural.....	37
Figura 2-4: Patrones de difracción de rayos X de la bentonita natural y los sólidos delaminados.....	37
Figura 2-5: Isotermas de adsorción de la bentonita natural y los sólidos delaminados.....	39
Figura 2-6: Distribución de tamaño de poro.....	40
Figura 2-7: Patrones de difracción de los catalizadores.....	42- 43
Figura 2-8: Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) para la bentonita natural y para la bentonita natural modificada con 5% de Fe.....	45
Figura 2-9: Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) para la bentonita natural, bentonita natural modificada con 5% de Fe y las bentonitas delaminadas modificadas con 5% de Fe.....	45
Figura 3-1: Esquema reactor semibatch empleado en las reacciones catalíticas [9].....	52
Figura 3-2: Desempeño catalítico de la bentonita natural en la reacción de adsorción de la amoxicilina.....	54
Figura 3-3: Desempeño catalítico de la bentonita natural y la bentonita natural impregnada con 5% de Fe en la reacción tipo Fenton para la degradación de la amoxicilina.....	55
Figura 3-4: Desempeño catalítico en la reacción tipo Fenton de la serie de catalizadores preparados a partir de la bentonita delaminada BD2.2.....	56

Figura 3-5: Desempeño catalítico en la reacción tipo Fenton de la serie de catalizadores preparados a partir de la bentonita delaminada BD3.1 (a) y BD3.2 (b)..... **57**

Figura 3-6: Comparación de la actividad catalítica en la reacción tipo Fenton para los catalizadores con mayor porcentaje de hierro..... **59**

Figura 3-7: Resultado de lixiviación de hierro: (a) Patrón, (b) BN 5% Fe y (C) BD2.2 5% Fe..... **60**

Figura 3-8: Posibles estructuras de los fraccionamientos de la molécula de amoxicilina obtenidos con los catalizadores BD2.2 5% Fe BD3.1 5% Fe y BD3.2 5% Fe..... **63-64**

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Procesos de Oxidación Avanzada [32].....	8
Tabla 1-2: Clasificación general de las arcillas [45-46].....	12
Tabla 2-1: Composición química de la bentonita de partida [7,18].....	29
Tabla 2-2: Propiedades texturales de la bentonita natural y las bentonitas delaminadas....	38
Tabla 2-3: Consumo de hidrógeno y reducibilidad de la bentonita natural y los catalizadores sintetizados.....	46
Tabla 3-1: Tabla 3-1: Fragmentos protonados de la degradación de amoxicilina luego de 90 minutos de reacción [25].....	62
Tabla 3-2: Fragmentos protonados de la degradación de amoxicilina por una reacción Fenton.....	63

Introducción general

Durante las últimas décadas, factores como el aumento en la población mundial, el avance tecnológico, la industrialización y el consumismo, ha traído como consecuencia un deterioro de los recursos naturales, un daño ambiental progresivo y la afectación a la salud. El impacto ambiental que tienen todas las actividades del ser humano es muy grande, y el uso incorrecto de los recursos naturales ha puesto en riesgo la salud y la preservación de los ecosistemas.

Debido al crecimiento de las industrias y a la falta de regulación en la disposición final de los residuos o desechos, se tiene como resultado la presencia de productos químicos en el agua, el suelo y el aire. Muchos de estos productos químicos encontrados en aguas residuales son derivados de la industria farmacéutica en razón al alto consumo y a la venta no regulada de medicamentos tanto para los seres humanos como para los animales. La primera evidencia de la presencia de compuestos derivados de la industria farmacéutica fue en los años 70, en donde se identificaron trazas de ácido clofábrico en aguas residuales de Estados Unidos; dicho compuesto es un metabolito que se encuentra en reguladores de lípidos en la sangre. En ese momento no representaba un problema y, por lo tanto, no había un interés característico para desarrollar algún tipo de investigación sobre el tema. Fue hasta la década del 90, donde se empezaron a realizar diversas investigaciones a causa del aumento en el uso de fármacos por parte de humanos y uso veterinario, y el gran impacto de la presencia de estos compuestos sobre las aguas residuales y aguas potables [1].

Las diferentes investigaciones realizadas hasta el día de hoy han identificado que los derivados farmacéuticos encontrados con mayor frecuencia en aguas residuales son los antibióticos, los cuales son muy peligrosos porque pueden producir una resistencia bacteriana que conlleva a la no eliminación de los microorganismos patógenos [2]. Además, dentro de las características de los contaminantes

emergentes están su baja biodegradabilidad, alta persistencia, facilidad de bioacumulación, toxicidad, carcinogenicidad y porque pueden alterar el funcionamiento del sistema endocrino convirtiéndose en una amenaza para la salud de los seres humanos [3]. Son denominados como contaminantes emergentes debido a las bajas concentraciones de $\mu\text{g/L}$ o ng/L en las que se encuentran en las aguas residuales [4-6].

Teniendo en cuenta el informe de la ONU del año 2017 [7] en el cual se menciona que la producción química de los antibióticos fue de 2300 millones de toneladas y estiman que para el año 2030 dicha producción se va a duplicar, se puede predecir que la concentración de estos contaminantes será tan grande para el año 2030, que los daños ambientales y en la salud humana podrían ser irreversibles. A pesar de tales predicciones y sus consecuencias, estas sustancias siguen siendo liberadas al medio ambiente en grandes cantidades y sin ningún control.

Por la falta de una legislación en la cual se regulen los contaminantes emergentes y la disposición final de los desechos de la producción de medicamentos, organizaciones como la Unión Europea (UE), la Agencia de Protección Ambiental de América del Norte (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS), han llegado al consenso de que se requiere una legislación que contribuya a minimizar los impactos al medio ambiente y a la salud humana [8].

Se han desarrollado diferentes tecnologías para eliminar este tipo de compuestos orgánicos del agua. Se reportan tratamientos físicos, biológicos y químicos, donde cada uno de estos tiene ventajas y limitaciones. En los tratamientos físicos los compuestos se retienen sobre una matriz, pero no se logra la degradación. Para los tratamientos biológicos, la conversión no es la adecuada y las tasas de digestión son muy lentas, llegando a ser de días o semanas. En los tratamientos químicos, se da una oxidación por medio de especies químicas altamente reactivas, con lo cual se logra la mineralización de estos compuestos mayoritariamente en dióxido de carbono y agua [8].

Dentro de este último, surgen tratamientos alternativos como son los procesos de oxidación avanzada (AOP), que se basan en la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) para dar origen a la degradación de los contaminantes, obteniendo como productos principales el dióxido de carbono y el agua. Dentro de los procesos de oxidación avanzada se pueden encontrar la ozonización, la ozonización catalítica (homogénea y heterogénea), la fotocatalisis, el fenton, el foto- fenton, etc.

En el tratamiento catalítico heterogéneo es fundamental la selección del material apropiado para llevar a cabo la reacción. En el caso de las reacciones de oxidación avanzada, las arcillas surgen como una alternativa para la degradación de contaminantes emergentes, ya que, por sus propiedades fisicoquímicas y texturales, pueden ser usadas como soportes catalíticos de especies activas en la reacción de oxidación.

En el presente trabajo se diseñaron nuevos catalizadores a partir de la modificación estructural de Bentonita natural proveniente del Valle del Cauca, Colombia, a través de tres metodologías de delaminación en las cuales se empleó alcohol polivinílico como tensioactivo, un catión polimérico de aluminio como ion de intercambio, y nitrógeno líquido como proceso de interacción o secado crítico. A través de estas metodologías se obtuvieron soportes con excelentes propiedades texturales y fisicoquímicas para favorecer la dispersión de la fase activa elegida, Fe, en diferentes concentraciones (1, 3 y 5%), para obtener catalizadores eficientes en la degradación de amoxicilina presente en agua.

Bibliografía

1. Damia, L., & López, M. J. (2013). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC*, 1-24.
2. Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 10 (1), 80. <https://doi.org/10.18359/rfcb.341>
3. Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.

4. Yang, Y., Ok, Y., Kim, K., Kwon, E., & Tsang, Y. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596, 303-320.
5. Rosset, M., Sfreddo, L., Hidalgo, G., Perez, O., & Feris, L. (2019). Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. *Applied Clay Science*, 175, 150-158.
6. Elizalde-Velázquez, A., Gómez-Oliván, L. M., Galar-Martínez, M., Islas-Flores, H., Dublán-García, O., & SanJuan-Reyes, N. (2016). Amoxicillin in the aquatic environment, its fate and environmental risk. *Environmental Health Risk-Hazardous Factors to Living Species*, 1, 247-267.
7. UNICEF & WHO. Progress on Household Drinking Water, Sanitation and Hygiene 2000-2017. *Unicef/Who* 2019, 140.
8. Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. *Journal of hazardous materials*, 323, 274-298.

Capítulo 1

ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se presenta una revisión general de literatura relacionada principalmente con la contaminación del agua, haciendo énfasis en los contaminantes emergentes particularmente los antibióticos, encontrados en aguas superficiales, residuales y potables. Se abordan los principales procesos que se llevan a cabo en las plantas de tratamiento de aguas residuales, su eficiencia y aplicabilidad. Se presentan los procesos de oxidación avanzada y los sistemas catalíticos más empleados en la eliminación de contaminantes emergentes presentes en agua.

Se describen igualmente las características fisicoquímicas de los minerales arcillosos tipo 2:1 o TOT, y las posibles modificaciones químicas y estructurales que se pueden llevar a cabo para obtener propiedades excelentes hacia la obtención de catalizadores y/o soportes útiles en la degradación de amoxicilina a través de la reacción tipo fenton, empleando hierro como fase activa.

1.1 Contaminantes Emergentes

El planeta tierra está cubierto de agua en un 71%, donde el 68% es agua salada y se encuentra distribuida en los océanos. El 3% restante es agua dulce presente en ríos, lagos, polos, entre otros, siendo el agua dulce un recurso esencial para el consumo de los seres humanos, procesos industriales y el sector agrícola [1]. Teniendo en cuenta los datos reportados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la UNICEF en el año 2017, el 10% de la población mundial no tenía acceso a agua potable. 206 millones de personas utilizaron los servicios de manera limitada, 435 millones utilizaron fuentes de agua no mejoradas, y 144 millones usaron aguas superficiales para sus actividades y necesidades diarias [2]. Por tal razón, se ha pronosticado que para el año 2025 al menos 2.000 millones de personas enfrentarán escasez de agua. Esto ha generado que se lleve a cabo una gestión integrada de los recursos hídricos para abordar dicha problemática y, además, disminuir el impacto que eso conlleva a los ecosistemas acuáticos [3].

A causa de todas las actividades humanas, este recurso natural es el más afectado, debido a la entrada continua de sustancias químicas tóxicas, difíciles de degradar y que no son reguladas. Dichas sustancias son denominadas contaminantes emergentes y se encuentran presentes en aguas residuales, superficiales y en algunos casos, en aguas potables en concentraciones de ($\mu\text{g/L}$ o ng/L) [4,5]. Se pueden encontrar como contaminantes emergentes productos farmacéuticos, surfactantes, plaguicidas, edulcorantes, entre otros, los cuales, debido a su toxicidad y baja biodegradabilidad, representan una problemática significativa para la salud de los seres humanos y animales, ya que generan una alteración en el sistema endocrino [1].

Las plantas de tratamiento de aguas residuales fueron diseñadas para la eliminación de materia orgánica y diferentes tipos de contaminantes presentes en el agua. Sin embargo, se ha identificado que algunos contaminantes emergentes requieren de procesos más avanzados, como son los tratamientos fisicoquímicos, biológicos y

Capítulo 1 Estado del arte

combinados, con el fin de lograr la eliminación total de dichos contaminantes y la posterior reutilización del agua.

La industria farmacéutica es un sector económico de gran importancia a nivel mundial ya que son los encargados de la fabricación, distribución y comercialización de miles de toneladas de productos esenciales. Estos productos farmacéuticos están destinados a combatir diversas enfermedades de los seres humanos y los animales, pero su uso continuado y algunas veces sin control, puede generar contaminación en aguas residuales, superficiales y potables, constituyéndose en una amenaza latente para los ecosistemas acuáticos y la salud humana [6].

La introducción de estos contaminantes al agua se da por la metabolización incompleta del fármaco, la eliminación de productos farmacéuticos no utilizados y por los productos finales del proceso de fabricación [7], donde los métodos químicos y físicos no logran degradar en su totalidad dichos compuestos, ya que en general, están diseñados para la eliminación de carbono, hidrogeno, fosforo, nitrógeno y no de moléculas complejas [1]. En ese orden de ideas, resulta de gran interés desarrollar nuevas alternativas que tengan resultados eficientes en la eliminación de estos contaminantes, que sean económicas y reproducibles. Dentro de estas alternativas se encuentran los procesos de oxidación avanzada que logran una degradación mayoritaria hasta CO_2 y H_2O [8].

1.2 Antibióticos

Los antibióticos son productos farmacéuticos desarrollados, producidos y comercializados para tratar enfermedades bacterianas y también, como estimuladores del crecimiento tanto en seres humanos como en animales. Fueron sintetizados a partir del descubrimiento de la penicilina para tratar enfermedades que, en su momento, no tenía cura [9,10]. A causa de los beneficios en la salud humana por la ingesta de los antibióticos, el incremento en el consumo de estos productos farmacéuticos está asociado al crecimiento en la población a nivel mundial. Esto se constata además con las recientes investigaciones realizadas sobre la presencia de diferentes antibióticos en aguas residuales, superficiales y potables de diferentes

Capítulo 1 Estado del arte

países. En el caso específico de Suecia, se identificaron 164 compuestos emergentes en 15 diferentes plantas de tratamiento de aguas residuales [11]. En China implementaron un método de detección de 7 antibióticos prioritarios (SBX, TMP, SCP, SMP, CNX, ATM y ETM) con un alto riesgo ecológico en las aguas costeras del mar de China Oriental [12]. A nivel nacional, se investigó la presencia de 20 fármacos en aguas residuales de Bogotá y Medellín, entre los que se encuentran principalmente antibióticos, analgésicos, antiinflamatorios, antidepresivos, entre otros [13]. Una reciente investigación recopiló la información de 1066 publicaciones en las cuales encontraron que los antibióticos son los contaminantes emergentes hallados con mayor frecuencia, seguido de los analgésicos en el medio ambiente de 71 países, siendo Asia y el Pacífico, los continentes en los que se produce y consume mayor cantidad de productos farmacéuticos [14] (ver figura 1.1).



Figura 1-1. Diferentes fuentes de contaminación del suelo y el agua por antibióticos [15]

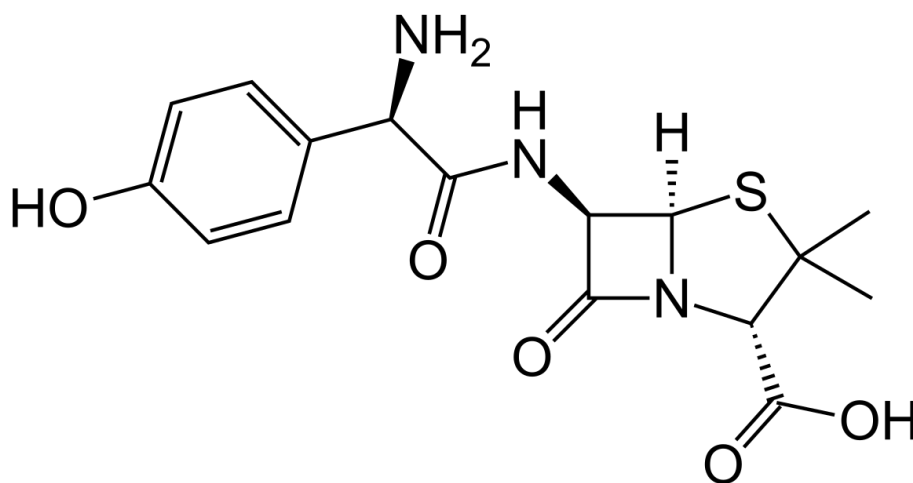
Capítulo 1 Estado del arte

La presencia de antibióticos en los recursos hídricos es crítica debido a que puede producir alteraciones en el sistema endocrino, resistencia antimicrobiana, disminución de la fecundidad y bioacumulación [16]. Es necesario tomar medidas en el uso desmedido de los antibióticos, con el fin de disminuir el impacto negativo y los efectos adversos que conlleva la presencia de estos compuestos en las fuentes hídricas y los ecosistemas acuáticos.

1.2.1 Amoxicilina

La amoxicilina (figura 1-2) es un derivado semisintético de la penicilina que hace parte de los antibióticos betalactámicos; tiene un efecto bactericida, dado que inhibe la actividad de las enzimas involucradas en la síntesis de la pared celular [17,18]. Es uno de los antibióticos más usados, ya que tiene una actividad de amplio espectro contra bacterias gram positivas y gram negativas.

Debido al uso continuo tanto en seres humanos como en animales, se ha detectado amoxicilina en el agua en un rango de $\mu\text{g/L}$, provenientes del metabolismo incompleto del mismo en el organismo de humanos y animales, por la eliminación de desechos de producción y provenientes de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales [7].



Fórmula química= $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$
Peso molecular= 365g/mol

Figura 1-2: Estructura química de la Amoxicilina [7].

Capítulo 1 Estado del arte

De acuerdo con la información recopilada en el último informe sobre la vigilancia del consumo de antibióticos de la Organización Mundial de la Salud, en 64 países en el año 2015, el consumo total de antibióticos varió entre 4.4 a 64.4 dosis diarias definidas (DDD) por cada 1000 habitantes, siendo la amoxicilina y la amoxicilina/ácido clavulánico, los medicamentos más utilizados [19]. En un ejemplo concreto para el año 2013, China consumió 92.700 toneladas de antibióticos, siendo el 48% consumido por seres humanos y el 52% por animales; por supuesto, esto produjo una problemática ambiental ya que el 46% de los antibióticos fueron liberados a las aguas residuales y el resto a la tierra, a través de estiércol y los lodos [9].

1.3 Tratamientos para la eliminación de contaminantes

El tratamiento de aguas residuales contempla procesos que se utilizan para convertir las aguas en un efluente útil que no genere problemas para la salud ni al medio ambiente. A partir de la primera investigación en la que se identificaron presencia de contaminantes emergentes en agua, se han llevado a cabo tratamientos físicos, químicos y biológicos para la remoción de dichos contaminantes.

1.3.1 Tratamientos físicos

En este tipo de tratamientos se encuentran técnicas como filtración, sedimentación, floculación, flotación, las cuales se emplean para retirar sólidos de gran tamaño y, en diversas investigaciones, se ha reportado una remoción menor al 20%.

1.3.2 Tratamientos biológicos

Para los tratamientos biológicos se tienen los sistemas de lodos activados, el tratamiento con enzimas, el uso de filtros biológicos y biorreactores, entre otros. Se ha reportado que este tipo de tratamientos logran un 50% de remoción de los contaminantes presentes [20,21].

1.3.3 Tratamientos combinados

La combinación de tratamientos biológicos y de oxidación química surgen como alternativa para el tratamiento de contaminantes persistentes en el agua. Principalmente los contaminantes persistentes o recalcitrantes en el agua contemplan los contaminantes emergentes. Este tipo de tratamientos combinados pueden alcanzar porcentajes de remoción mayores al 90 o 95% y con esto, lograr la reutilización del agua.

1.3.4. Tratamientos Químicos: Procesos de Oxidación Avanzada

La oxidación avanzada se fundamenta en procesos fisicoquímicos capaces de modificar la estructura química de los contaminantes, con el uso de catalizadores que tienen propiedades y características específicas.

Estos procesos de oxidación avanzada involucran la formación de especies oxidantes reactivas que, al estar en contacto con los contaminantes, producen la degradación y la obtención de moléculas simples menos tóxicas para el medio ambiente como el dióxido de carbono y el agua [22]. Dentro de las especies oxidantes se encuentra el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que es la especie más reactiva y oxidante después del flúor con un potencial de oxidación de 2.80 V (a pH 0) o 2.0 V (a pH 14) [23-25]. Este radical es de naturaleza no selectiva, por lo que ataca fácilmente a cualquier compuesto orgánico con el fin de neutralizarlo o convertirlo en una molécula menos compleja. También se encuentran especies oxidantes como el anión radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), el radical hidropéroxilo ($\bullet\text{OH}_2$) y el radical alcóxido ($\bullet\text{OR}$) [26].

Dentro de los procesos de oxidación avanzada se encuentran la ozonización, la fotocatalisis, el fenton, fotofenton, la electrólisis, la sonólisis, entre otros (Tabla 1-1), siendo la ozonización, fotocatalisis y fenton, los más estudiados. Por su parte, la ozonización genera subproductos más tóxicos y necesita un postratamiento, además, es un proceso de elevado costo debido al gasto energético que requiere [27,28]. La fotocatalisis a pesar de ser muy estudiada en las últimas décadas tiene como

Capítulo 1 Estado del arte

desventaja que su aplicación en el tratamiento de aguas residuales reales a gran escala, está aún en etapa de investigación tecnológica y requiere de la optimización de diferentes condiciones de operación [29]. Teniendo en cuenta las limitaciones que presentan la ozonización y la fotocatalisis, surge el proceso fenton como una alternativa más viable debido al bajo costo y baja toxicidad del peróxido de hidrógeno, la abundancia y el excelente rendimiento catalítico de los materiales de hierro, y el bajo consumo energético que requiere el proceso para llevar a cabo la oxidación de diferentes contaminantes emergentes presentes en el agua [30,31].

Tabla 1-1: Procesos de Oxidación Avanzada [32].

AOPs No Fotoquímicos	AOPs fotoquímicos
Ozonización (O ₃)	Fotólisis (UV + H ₂ O ₂)
Fenton (Fe ²⁺ + H ₂ O ₂)	Fotocatalisis (Luz + Catalizador)
Electrólisis (Electrodos + Corriente)	Foto-Fenton (Luz solar + Fe ²⁺ + H ₂ O ₂)
Sonólisis (Ultrasonido)	
Microondas + H ₂ O ₂	

1.3.4.1. Proceso Fenton

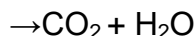
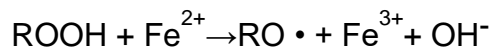
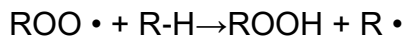
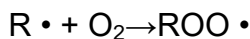
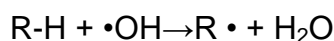
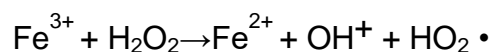
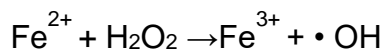
El proceso fenton fue descubierto por el químico británico Henry Fenton en 1894, quien identificó que las sales de hierro en presencia de peróxido de hidrógeno catalizaban la oxidación de ácido málico [33,34]. Con la adición de sales de hierro en presencia de peróxido de hidrogeno en medio ácido, se da la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y perhidroxilo ($\cdot\text{OH}_2$), los cuales dan inicio a la reacción de oxidación en cadena para la eliminación de contaminantes orgánicos [21].

El proceso fenton puede ser homogéneo o heterogéneo. En el caso del homogéneo o convencional, el peróxido de hidrógeno reacciona con iones Fe²⁺ en solución, produciendo radicales hidroxilos a un pH cercano a 3. Por su parte, para el fenton

Capítulo 1 Estado del arte

heterogéneo el peróxido de hidrógeno reacciona con iones Fe^{3+} que pueden estar en el catalizador másico o soportado [35]. El proceso homogéneo tiene ciertas desventajas en comparación con el heterogéneo, debido a que los iones Fe^{2+} pueden dar formación de lodos a un pH neutro o ligeramente básico, los cuales requieren de un tratamiento adicional para ser eliminados. Además, a nivel industrial, el proceso homogéneo no es rentable por los costos, el uso constante de reactivos y la formación de subproductos que dificultan la separación del catalizador [35].

Las reacciones químicas involucradas en la oxidación de materia orgánica mediante el proceso fenton se resumen a continuación, donde R-H representa la molécula orgánica a transformar:



La reacción sigue una cinética compleja a través de un mecanismo de reacción en cadena, en donde se busca favorecer una oxidación total para alcanzar la transformación del contaminante orgánico hasta CO_2 y agua.

En el proceso Fenton heterogéneo suelen utilizarse catalizadores sólidos con ciertas propiedades fisicoquímicas y texturales, que permitan el acceso a un buen número

Capítulo 1 Estado del arte

de sitios activos específicos, en los cuales se verifiquen las reacciones de oxidación total de los contaminantes. Por esto, las arcillas son soportes atractivos en razón a su elevada área superficial (una vez son modificadas), sus propiedades fisicoquímicas y su abundancia en la naturaleza.

La eficiencia del proceso fenton heterogéneo depende de varios factores como la temperatura, el pH, la concentración de peróxido de hidrógeno, la cantidad de hierro presente, el tipo de catalizador y las propiedades fisicoquímicas del mismo. Teniendo en cuenta esto, se debe optimizar cada uno de estos parámetros con el fin de lograr una excelente actividad catalítica.

La reacción fenton ocurre en un amplio rango de pH, de 3 a 10, sin presentar la lixiviación de hierro y por ende la no formación de lodos. Sin embargo, a un pH superior a 8, se produce la descomposición de H_2O_2 , reduciendo el potencial de oxidación de los radicales hidroxilos [36,37]. Mientras que, a un pH ácido, los iones de hierro dispersos sobre la superficie del catalizador pueden lixivarse, el H_2O_2 puede solvatarse y dar formación al ion oxonio $[H_3O_2]^+$, el cual es muy estable y genera que la reactividad de los iones de hierro (Fe^{2+}) disminuya.

Otro factor a tener presente es la temperatura a la cual sucede la reacción fenton; generalmente ésta se lleva a cabo a temperatura ambiente, pero si la temperatura es superior a $40^{\circ}C$ se puede dar la descomposición del H_2O_2 en agua y oxígeno.

Por otro lado, y según diferentes investigaciones, el peróxido de hidrógeno y los iones hierro presentes influyen directamente en la eficiencia de los procesos fenton, donde se establece que la relación estequiométrica es de 1:5 o 1:10. Sin embargo, vale la pena resaltar que una concentración muy alta de peróxido de hidrógeno puede ser perjudicial para los organismos presentes en el agua [38-39].

1.4. Arcillas

Las arcillas son minerales naturales que están distribuidos en la superficie de la corteza terrestre. Al estar en contacto con el agua forman masas fáciles de moldear,

Capítulo 1 Estado del arte

por lo cual son usadas principalmente en la fabricación de cerámicas [40]. Teniendo en cuenta la definición de Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (AIPEA) y Clay Minerals Society (CMS) propuesta en 1995, una arcilla es un material de origen natural compuesto de minerales de grano fino con un tamaño de partícula menor a $4\mu\text{m}$. Estos minerales contienen impurezas como cuarzo, feldespato, carbonatos, yeso y óxidos de hierro [40,41].

Las arcillas tienen una estructura laminar y por esto, son incluidas y denominadas como filosilicatos. Los filosilicatos están constituidos estructuralmente por capas tetraédricas (T) y octaédricas (O), cuyas capas están formadas por:

- Grupos tetraédricos de Si^{+4} que pueden ser reemplazados por Al^{+3} , Fe^{+3} y Fe^{+2} .
- Grupos octaédricos que son principalmente Al^{+3} y pueden ser sustituidos isomórficamente por iones Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+2} y Zn^{+2} [42].

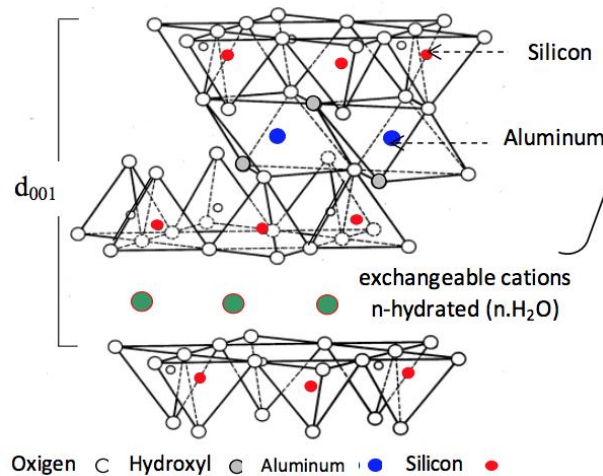


Figura 1-3. Representación de una arcilla natural tipo esmectita [42].

La forma en la que se unen estas capas confiere parte de las propiedades que presentan los diferentes tipos de arcilla. En primer lugar, se encuentran los materiales de tipo T:O, que dan origen a las arcillas 1:1. Están también los materiales tipo T:O:T,

Capítulo 1 Estado del arte

que dan origen a las arcillas 2:1 (figura 1-3) (Tabla 1-2). Las arcillas T:O son unidimensionales, mientras que las arcillas T:O:T son bidimensionales. Además, las arcillas T:O:T tienen cationes hidratados en el espacio interlamilar, los cuales pueden ser intercambiados con el fin de aumentar dicho espacio y producir cambios morfológicos y texturales en la arcilla inicial. El espacio interlamilar inicial $d_{(001)}$ para este tipo de arcillas se encuentra entre 14 y 15 Å [43].

Tabla 1-2: Clasificación general de las arcillas [45-46].

Nombre del grupo	Tipo de láminas	Carga (x)	Subgrupo	Especies
Sepertina, Caolín	1:1	Muy baja o	Serpentinas	Crisotila
		cero ($x \approx 0$)	Caolines	Caolinita
Talco, Pirofilita	2:1	Cero	Talcos	Talco
			Pirofilitas	Pirofilita
Esmectita	2:1	Baja ($0,6 < X < 1,2$)	Saponitas	Saponita
			Montmorillonitas	Hectorita Bentonita Beidelita
Vermiculita	2:1	Media ($1,2 < X < 1,8$)	Vermiculita di y tri- octaédrica	Vermiculita di y tri-octaédrica
Mica	2:1	Alta ($x \approx 2$)	Micas di y tri- octaédrica	Flogopita
				Biotita
				Moscovita
				Ilita
Mica "brittle"	2:1	Muy Alta ($x \approx 4$)	Micas "Brittle" di y tri-octaédrica	Clintonita
				Margarita
Clorita	2:1	Variable	Cloritas di y tri- octaédrica	Clinoclora
				Donbasita
Sepiolita	2:1	Variable	Sepiolitas	Sepiolita
Paligorskita			Paligorskitas	Paligorskita

La bentonita es una arcilla tipo 2:1 o T:O:T de origen volcánico, compuesta principalmente de esmectita-montmorillonita, feldespato y cuarzo. Se pueden encontrar tres clases dependiendo del ion predominante en su estructura: cálcica, sódica y magnésica. Las bentonitas tienen una alta capacidad de adsorción, gran

Capítulo 1 Estado del arte

superficie específica y homogeneidad en la distribución de poro [21]. Estas propiedades texturales le confieren un valor agregado a este material para ser usado como adsorbente y soporte catalítico. Su capacidad de intercambio iónico es muy buena, debido a la presencia de cationes interlaminares intercambiables los cuales permiten la modificación del espacio interlaminar de la arcilla. Generalmente, las bentonitas poseen una capacidad de intercambio iónico de 70-130meq/100g y tiene preferencia por cationes con alta carga y menor radio atómico [21].

Los minerales arcillosos pueden ser modificados químicamente para obtener arcillas pilarizadas las cuales conservan un ordenamiento laminar cara-cara o pueden ser delaminados para obtener un ordenamiento laminar borde-cara y/o borde-borde [40]. Las arcillas pilarizadas presentan mejor resistencia y estabilidad térmica, abundante microporosidad y baja mesoporosidad [47,48]. En cuanto a las arcillas delaminadas, estructuralmente presentan macro y mesoporos lo que les confiere una elevada área superficial, buenas propiedades de adsorción, óptima distribución de poro, elevada dispersión de las fases activas que se soportan para alcanzar la formación del catalizador y buena estabilidad térmica.

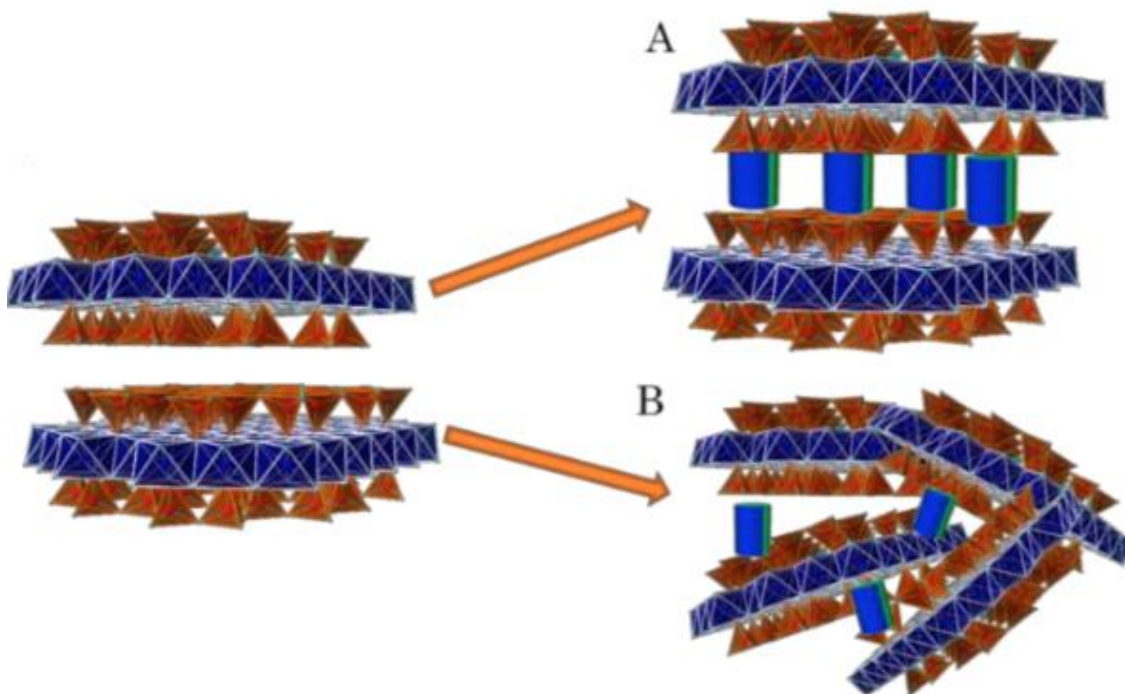


Figura 1-4: Modificación de una arcilla natural vía: pilarización (A) y delaminación (B) [44].

Capítulo 1 Estado del arte

Las arcillas modificadas (pilarizadas y delaminadas) (Fig 1-4) han sido empleadas como catalizadores para diferentes procesos catalíticos debido a sus propiedades texturales y fisicoquímicas. En la investigación realizada por Oscar Gamba en 2010 [49], se emplearon como catalizadores arcillas delaminadas de tipo esmectita modificadas con Ni y Pr para la reacción de reformado seco de metano, obteniendo porcentajes de conversión de metano y dióxido de carbono de 44% y 55% respectivamente. Tobajas & otros [50] desarrollaron nanoarquitecturas de TiO₂-ZnO/arcilla delaminada para la degradación de acetaminofén y antipirina; luego de 10 horas logran la degradación total de dichos medicamentos y un 50% de degradación de carbono orgánico total (TOC) a CO₂. Karina Yanquin en 2019 [40] usó bentonita natural y pilarizada con Fe para la adsorción de ciprofloxacina (CPX), encontrando que los catalizadores tienen una actividad potencial en la degradación de antibióticos, debido a su porosidad y a las especies de Fe presentes en la superficie con las cuales puede formar complejos el CPX. Helir Muñoz en 2018 [51] sintetizó una serie de catalizadores compuestos por bentonita modificada con pilares de Al y Fe para la oxidación de fenol en medio acuoso diluido, obteniendo como resultado un 92% de oxidación de fenol en 135 minutos de reacción y 45% de carbono orgánico total en 210 minutos de reacción. Briceño & Casas [21] en su investigación usaron como catalizadores bentonita delaminada modificada con Fe y Cu para la degradación de amoxicilina presente en agua mediante la oxidación tipo fenton, encontrando que con el mejor catalizador se logra un 61% de degradación de TOC hacia CO₂ y luego de 22 minutos de reacción, la degradación total de amoxicilina. Sin embargo, en esta investigación un factor limitante en la degradación fue el pH de la solución ya que solo se ve favorecida a pH cercanos a 3, mientras que a valores de pH superiores a 6, la velocidad de reacción se ve seriamente afectada.

1.4.1. Arcillas Delaminadas

El interés por el uso de arcillas como adsorbentes, soportes y catalizadores no es de ahora. Desde mediados de los años setenta, diferentes investigadores buscaban modificar las arcillas naturales con pilares inorgánicos, con el fin de obtener materiales similares a las zeolitas [52]. Dichas arcillas modificadas presentan un

Capítulo 1 Estado del arte

ordenamiento laminar tipo cara-cara, lo cual se verifica por medio de la difracción de rayos X, encontrando una señal relacionada con el plano d_{001} característico para este tipo de estructuras en capas, que aumenta después del proceso de pilarización. Pinnavaia y colaboradores [53] fueron los primeros en identificar un tipo de arcillas modificadas con ordenamientos laminares de tipo borde-borde y borde-cara, con una estructura tipo castillo de naipes, que denominaron “arcillas delaminadas”. Estas arcillas modificadas fueron empleadas por Ocelli y colaboradores [54] en el craqueo del petróleo, encontrando que estos sólidos en comparación a las arcillas pilarizadas, tenían una mejor actividad catalítica debido a la presencia de mesoporos y macroporos en su estructura.

Las arcillas delaminadas se caracterizan por un ordenamiento laminar de tipo borde-borde o borde-cara (ver figura 1-5) que es diferente al de las arcillas pilarizadas que muestran un ordenamiento laminar regular tipo cara-cara. Estructuralmente, las arcillas delaminadas presentan macro y mesoporos, lo que les confiere una alta área superficial, buenas propiedades de absorción, óptima distribución de poro, elevada dispersión de las fases activas que se soportan para alcanzar la formación del catalizador, y buena estabilidad térmica [49]. En especial, la buena distribución de tamaño de poro va a favorecer la dispersión de la fase activa del catalizador y también, los procesos difusivos de moléculas de gran tamaño a través de los poros. Es así que las arcillas delaminadas se convierten en sólidos de gran interés para su potencial uso como soportes catalíticos.

Los métodos de delaminación reportados son de tipo físico, mecánico, químico y pueden darse combinaciones de dos o más métodos para llevar a cabo este proceso. Entre los métodos físicos se encuentra el secado en frío y el secado rápido por liofilización [55,56]. En los métodos mecánicos se reporta el uso de ultrasonido y microondas [57,58]. En los métodos químicos se ha reportado el uso de surfactantes, ya sean iónicos o no iónicos, tratamientos con ácido y la incorporación de polihidroxidaciones de gran tamaño, tales como el alcohol polivinílico (PVA) (figura 1-5). Este último método ha sido empleado en diferentes investigaciones donde el surfactante es eliminado en la etapa de calcinación, con el fin de modular las

propiedades texturales de la arcilla, logrando una elevada área superficial, aumento en el volumen de poro total e incremento significativo de los mesoporos [59,60].

Teniendo en cuenta las propiedades y características de las arcillas delaminadas se han desarrollado diferentes investigaciones en las que se emplean estos sólidos como soportes y/o catalizadores para degradar medicamentos y antibióticos [21,50], para reformado seco de metano [49], hidrocrackeo de petróleo [44,47] y la degradación de gases altamente contaminantes que contribuyen con el cambio climático [61,62] entre otros, obteniendo excelentes resultados, lo que hace de las arcillas delaminadas un sólido de interés para diferentes procesos catalíticos.

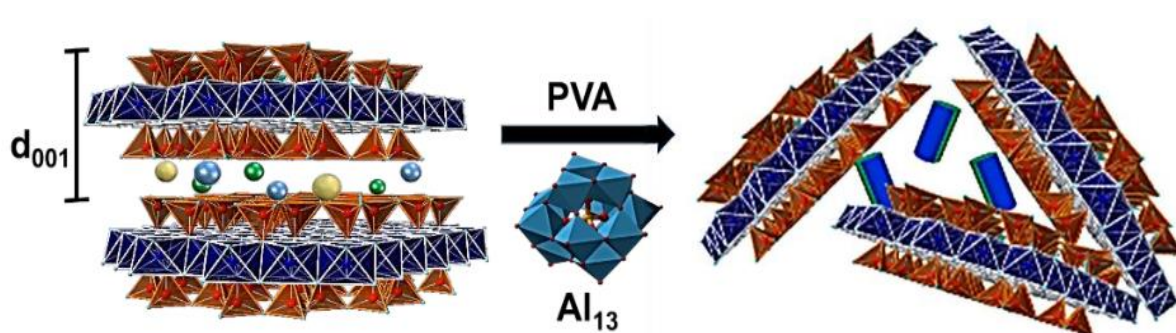


Figura 1-5: Representación del proceso de delaminación de una arcilla tipo esmectita [42,47].

1.5. Catalizadores de hierro

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (constituye el 5% de toda la corteza). Es un metal maleable de color gris plateado, cuyos principales usos son la obtención de aceros estructurales, imanes, tintas, pigmentos y abrasivos. Puede encontrarse en diferentes fases, estructuras y estados de oxidación, como Fe^0 , FeO (wüsita), Fe_3O_4 (magnetita), $\gamma-Fe_2O_3$ (maghemita), $\alpha-Fe_2O_3$ (hematita) y $FeO(OH)$ (goetita) [50].

Capítulo 1 Estado del arte

Todas estas fases poseen propiedades fisicoquímicas únicas que pueden emplearse en diferentes aplicaciones tecnológicas y medioambientales. El hierro metálico (Fe^0) ha sido investigado durante los últimos años para procesos de remediación ambiental, debido a sus propiedades reductoras, donde los principales contaminantes que pueden tratarse son compuestos organoclorados, nitratos, colorantes, especies de cromo (VI) y arsénico. Además, los compuestos de hierro son usados en este tipo de procesos por características claves como su baja toxicidad, bajo costo, buena estabilidad y abundancia en la naturaleza [63,64].

En la investigación realizada por Penagos & Barrera en 2019 [65] se sintetizaron catalizadores de hierro soportados en borra de café para la remoción de fucsina básica mediante una oxidación catalítica en fase húmeda. Como precursor de la fase activa usaron $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ y por medio de impregnación húmeda fueron ancladas las especies de Fe al soporte catalítica. El mejor catalizador contenía 2.5% de Fe con un 95% de remoción de fucsina básica luego de 90 minutos de reacción. La comparación entre los resultados de remoción obtenidos por el Fe y la borra de café por separado, revelaron una remoción del 45% y 60% respectivamente, por lo que concluyen que la remoción de fucsina básica está dada por los fenómenos de oxidación y absorción, siendo las especies de Fe, las encargadas de la oxidación.

Kalid Velázquez en 2013 [66], sintetiza bentonita modificada con pilares de Fe para la degradación de 4-clorofenol (4CF) por medio de la reacción de oxidación foto-fenton. Obtiene la degradación del 50% de la concentración inicial de 4CF en 50 minutos. Determina que la degradación está dada en su totalidad por la reacción foto-fenton en la cual intervienen los iones Fe^{2+} y el H_2O_2 en presencia de luz para dar la formación de radicales hidroxilos encargados de la oxidación y la degradación.

Ñungo, Moreno & otros en 2011 [67] evaluaron la degradación fotocatalítica de fenol empleando arcillas pilarizadas con Al-Fe y Al-Cu como catalizadores. Identificaron que los sólidos sintetizados poseen gran potencial para la degradación catalítica de compuestos orgánicos presentes en aguas en procesos fotoasistidos. La bentonita

Capítulo 1 Estado del arte

pilarizada con Al-Fe resultó ser el mejor catalizador con un 95% de conversión de fenol y 25% de conversión de TOC en 120 minutos.

En los últimos años se ha generado un gran interés en desarrollar investigaciones en las que se empleen los procesos de oxidación avanzada para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua. Dentro de ellos por supuesto, el proceso Fenton (homogéneo y heterogéneo) y Foto-Fenton, en los cuales las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} en presencia de peróxido de hidrógeno cumplen un papel importante para generar los radicales altamente oxidantes, el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y perhidroxilo ($\cdot\text{OH}_2$), que son los encargados de oxidar el contaminante presente.

En el proceso fenton heterogéneo se emplea como fase activa hierro (Fe^{3+}) que se inmoviliza sobre un soporte catalítico. Las especies de hierro inmovilizadas en el soporte van a facilitar que el proceso se verifique de manera rápida y eficiente, y que la especie de Fe permanezca en el sólido y no se lixivie generando un problema de contaminación adicional. Con esto, también se logra que el catalizador pueda ser recuperado fácilmente y no se produzcan lodos que son altamente contaminantes del medio ambiente.

Teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas, las características y las investigaciones realizadas en donde se reportan diferentes especies de hierro para la eliminación de contaminantes orgánicos, se puede inferir que este metal puede ser usado como fase activa en el proceso fenton heterogéneo para la degradación de amoxicilina presente en agua.

La actividad catalítica de especies de hierro en la degradación de amoxicilina presente en agua ha sido ampliamente estudiada y confirmada en diferentes investigaciones, lo que se ha evidenciado en la revisión del estado del arte de la presente tesis. Ayodele y colaboradores en 2012 [68] evaluaron la actividad catalítica del oxalato de hierro soportado en montmorillonita pilarizada en una reacción foto-fenton para la degradación de amoxicilina, logrando después de 60 minutos de

Capítulo 1 Estado del arte

reacción una degradación del 97%. Weng y colaboradores en 2014 [69] sintetizaron un catalizador de nanopartículas de Fe/Ni soportado sobre bentonita para la degradación de amoxicilina en solución acuosa, obteniendo un 94% de degradación para el catalizador soportado y 84% para las nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni. Zha y colaboradores en 2014 [70] emplearon nanopartículas de hierro de valencia cero para la degradación de amoxicilina por la reacción Fenton, logrando un 86% de degradación luego de 25 minutos de reacción. Machado y colaboradores en 2016 [71] sintetizaron nanopartículas de hierro de valencia cero por medio de una metodología verde, las cuales fueron empleadas como catalizador en la degradación de amoxicilina por la reacción Fenton, logrando un 97% de degradación al cabo de 60 minutos. Kalantary y colaboradores en 2018 [72] sintetizaron nanopartículas de Fe_3O_4 para la degradación de amoxicilina por la reacción foto-fenton, alcanzando hasta un 98% de degradación luego de 80 minutos de reacción. Por último, Zhao y colaboradores en 2020 [73] sintetizaron un catalizador heterogéneo de hierro soportado sobre un carbón activado, logrando la degradación de amoxicilina presente luego de 10 minutos de reacción.

Evidentemente existe un gran interés en la degradación de este emergente, y el uso de catalizadores de Fe no escapa a la búsqueda de mejores y más activos materiales para la reacción de oxidación. Sin embargo, para la degradación de amoxicilina por la reacción Fenton es muy importante el pH al cual se efectúe, debido a que en diferentes investigaciones la degradación de amoxicilina por diferentes especies de hierro se ve afectada cuando el pH es superior a 4. Por otro lado, es importante mencionar la lixiviación del hierro, ya que la degradación puede verse favorecida por un proceso homogéneo en el cual intervienen los iones presentes en solución a diferencia de un proceso heterogéneo en el cual la fase activa está anclada a la superficie del catalizador.

1.6. Conclusiones

Los procesos de oxidación avanzada surgen como alternativa para la degradación de contaminantes emergentes hacia CO_2 y H_2O . El proceso fenton heterogéneo resulta

Capítulo 1 Estado del arte

el más atractivo para la degradación de amoxicilina presente en agua, teniendo en cuenta los resultados reportados en diferentes investigaciones.

El diseño de los catalizadores se debe enfocar en obtener un material con excelentes propiedades texturales para ser empleado como soporte catalítico, seguido de la incorporación de una fase activa que, en este caso, será el hierro.

Las arcillas delaminadas son una alternativa de gran interés, ya que con la modificación química y estructural se puede obtener un material con elevada área superficial, buena distribución de poro, estabilidad térmica y buena dispersión de las fases activas, lo que redundará en la generación de un excelente soporte catalítico.

En la presente investigación, se analizará el efecto del contenido de hierro depositado en arcillas delaminadas por diversas metodologías, y su impacto tanto en las propiedades fisicoquímicas del sólido como en la actividad catalítica en la degradación de amoxicilina presente en agua.

1.7. Bibliografía

1. Casallas, L., Franco, J. (2017). Tesis de pregrado. Facultad de ciencias. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales.
2. UNICEF & WHO. Progress on Household Drinking Water, Sanitation and Hygiene 2000-2017. Unicef/Who 2019, 140.
3. Ameta, S. C. (2018). Introduction, In: Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Emerging Green Chemical Technology: PAHER University, Udaipur, Rajasthan, India, 1-12.
4. Mohapatra, D., Brar, S., Tyagi, R., Picard, P., & Surampalli, R. Y. (2014). Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Science of the Total Environment*, 470, 58-75.
5. Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596, 303-320.
6. Jaimes, J. y Vera, J. (2020). Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización. *Informador Técnico*, 84 (2). <https://doi.org/10.23850/22565035.2305>
7. Elizalde, A., Gómez, L. M., Galar, M., Islas, H., Dublán, O., & SanJuan, N. (2016). Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species. doi:10.5772/62049
8. Rubi Juarez, H. (2020). Procesos de Oxidación Avanzada y Electroquímicos para Remover Edulcorantes Artificiales del Agua. Instituto de Ingeniería y Tecnología.
9. Meléndez, J., García, Y., Galván, V., de León, L. D., Vargas, K., Mejía, J., & Ramírez, R. (2020). Contaminantes emergentes. Problemática ambiental asociada al uso de antibióticos. Nuevas técnicas de detección, remediación y perspectivas de legislación en América Latina. *Revista de Salud Ambiental*, 20(1), 53-61.

Capítulo 1 Estado del arte

10. World Health Organization (2012). Pharmaceuticals in Drinking- Water. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. ISBN 978 92 4 150208 5.
11. Golovko, O., Örn, S., Söregård, M., Friberg, K., Nassazzi, W., Lai, F. Y., & Ahrens, L. (2021). Occurrence and removal of chemicals of emerging concern in wastewater treatment plants and their impact on receiving water systems. *Science of the Total Environment*, 754, 142122.
12. Li, F., Chen, L., Bao, Y., Zheng, Y., Huang, B., Mu, Q., ... & Wen, D. (2020). Identification of the priority antibiotics based on their detection frequency, concentration, and ecological risk in urbanized coastal water. *Science of the Total Environment*, 747, 141275.
13. Botero, A., Martínez, D., Boix, C., Rincón, R., Castillo, N., Arias, L., & Hernandez, F. (2018). An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of the Total Environment*, 642, 842-853.
14. Aus der Beek, T., Weber, F. A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., & Küster, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. *Environmental toxicology and chemistry*, 35(4), 823-835.
15. Kumar, M., Jaiswal, S., Sodhi, K., Shree, P., Singh, D., Agrawal, P., & Shukla, P. (2019). Antibiotics bioremediation: perspectives on its ecotoxicity and resistance. *Environment international*, 124, 448-461.
16. Ahmed, M., Zhou, J., Ngo, H., Guo, W., Thomaidis, N., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. *Journal of hazardous materials*, 323, 274-298.
17. Fair, R., & Tor, Y. (2014). Antibiotics and bacterial resistance in the 21st century. *Perspectives in medicinal chemistry*, 6, PMC-S14459.
18. Szultka, M., Krzeminski, R., Jackowski, M., & Buszewski, B. (2014). Identification of in vitro metabolites of amoxicillin in human liver microsomes by LC–ESI/MS. *Chromatographia*, 77(15), 1027-1035.
19. WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption 2016 - 2018 Early implementation. November 2018 ISBN: ISBN 978-92-4-151488-0
20. Barreto, R. (2017). Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México.
21. Briceño, M., & Casas, M. (2020). Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería. Fundación Universidad de América.
22. Sanabria, N. (2009). Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
23. Yang, Y., Ok, Y., Kim, K., Kwon, E., & Tsang, Y. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596, 303-320.
24. Thomas, N., Dionysiou, D., & Pillai, S. (2021). Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124082.
25. Navalon, S., Alvaro, M., & Garcia, H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 1-26.
26. Fast, S., Gnanaswar, V., Truax, D., Martin, J., & Magbanua, B. (2017). *Environmental Processes*, 4, 283-302.
27. Pesqueira, J., Pereira, M., & Silva, A. (2020). Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: a review. *Journal of Cleaner Production*, 261, 121078.
28. Giwa, A., Yusuf, A., Balogun, H. A., Sambudi, N., Bilad, M., Adeyemi, I., & Curcio, S. (2021). Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review. *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 220-256.
29. Iervolino, G., Zammit, I., Vaiano, V., & Rizzo, L. (2020). Limitations and prospects for wastewater treatment by UV and visible-light-active heterogeneous photocatalysis: a critical review. *Heterogeneous Photocatalysis*, 225-264.
30. Liu, X., Sang, Y., Yin, H., Lin, A., Guo, Z., & Liu, Z. (2018). Progress in the mechanism and kinetics of Fenton reaction. *MOJ Ecol. Environ. Sci*, 3, 11-15.

Capítulo 1 Estado del arte

31. Wang, J., & Bai, Z. (2017). Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 312, 79-98.
32. Arslan, I. (2003). A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater. *Coloration Technology*, 119(6), 345-353.
33. Fenton, Henry. J. (1894). *Journal of the Chemical Society*. 65 (1894) 899.
34. Rey Barroso, A. (2010). Tesis de doctorado. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC).
35. García, J., Castellanos, M., Uscátegui, Á., Fernández, J., Pedroza, A. & Daza, C.. (2012). *Universitas Scientiarum*, 17(3), p.303.
36. Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2014). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572. doi:10.1016/j.jece.2013.10.011.
37. Hamd, W., & Dutta, J. (2020). Heterogeneous photo-Fenton reaction and its enhancement upon addition of chelating agents. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, 303-330.
38. Chamarro, E., Marco, A., & Esplugas, S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water research*, 35(4), 1047-1051.
39. Luna, A., Chiavone, O., Machulek Jr, A., de Moraes, J., & Nascimento, C. (2012). Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2, 4-DCP and 2, 4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration. *Journal of environmental management*, 111, 10-17.
40. Yanquin, K. C. (2019). Tesis de pregrado. Universidad Nacional del Comahue.
41. Guggenheim, S. & Martin, R. (1995). Definition of Clay and Clay minerals, Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *Clays and Clay Minerals* 43 (1995) 255-256.
42. Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1–63. doi:10.1016/s0927-796x(00)00012-7
43. Ross, C. S., & Shannon, E. V. (1926). THE MINERALS OF BENTONITE AND RELATED CLAYS AND THEIR PHYSICAL PROPERTIES1. *Journal of the American Ceramic Society*, 9(2), 77–96. doi:10.1111/j.1151-2916.1926.tb18305.x
44. Amaya, J. (2019). Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
45. Besoain, E. *Mineralogía de Arcillas y Suelos* (1985). Instituto Interamericano Cooperación para la Agricultura (3) 124-150.
46. Moore, D. M., & Reynolds, R. C. (1997). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* Oxford Univ. Press, UK.
47. Cortés, J. (2019). Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
48. Sanabria, N., Molina, R., & Moreno, S. (2012). Development of pillared clays for wet hydrogen peroxide oxidation of phenol and its application in the posttreatment of coffee wastewater. *International journal of photoenergy*, 2012.
49. Gamba Vasquez, O. A. (2010). Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
50. Tobajas, M., Belver, C., & Rodriguez, J. (2017). Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO₂-ZnO/clay nanoarchitectures. *Chemical Engineering Journal*, 309, 596-606.
51. Muñoz, H. (2018). Tesis de pregrado Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
52. Suzuki, K., Toshiaki, M., Kaoru, K., Hiroshi, S., & Shozo, I. (1988). Preparation of delaminated clay having a narrow micropore distribution in the presence of hydroxylaluminum cations and polyvinil alcohol. *Clays and Clay Minerals*, 36 (2), 147–152. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1988.0360208>
53. Pinnavaia, T. (1984). *Heterogeneous Catalysis*, Ed., B. L. Shapiro, Texas A & M Univ. Press, College Station, TX, p. 142.

Capítulo 1 Estado del arte

54. Ocelli, M., Landau, S., & Pinnavai, T. (1984). Cracking Selectivity of a Delaminated Clay Catalyst. *Journal of Catalysis*, 90 (2), 256–260. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90253-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90253-7).
55. Pinnavaia, T. J., Tzou, M.-S., Landau, S. D., & Raythatha, R. H. (1984). On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. *Journal of Molecular Catalysis*, 27(1-2), 195–212. doi:10.1016/0304-5102(84)85080-4
56. Lewis, R., & Kuroda, H. (1989). Delaminated layered materials. *Solid State Ionics*, 32-33, 373–377. doi:10.1016/0167-2738(89)90243-9
57. Chen, J., Hausladen, M., & Yang, R. (1995). Delaminated Fe₂O₃-pillared clay: its preparation, characterization, and activities for selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Journal of Catalysis*, 151(1), 135-146.
58. Franco, F., Pérez, L., & Pérez, J. L. (2004). The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(1), 107-117.
59. Luckham, P. and S. Rossi, *The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions*. Vol. 82. 1999. 43-92.
60. Liu, P. (2007). Polymer modified clay minerals: A review. *Applied Clay Science*, 38(1-2), 64-76.
61. Chen, J., Hausladen, M., & Yang, R. (1995). Delaminated Fe₂O₃-Pillared Clay: Its Preparation, Characterization, and Activities for Selective Catalytic Reduction of No by NH₃. *Journal of Catalysis*, 151 (1), 135–146. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1016>
62. Boxiong, S., Yan, Y., Jianhong, C., & Xiaopeng, Z. (2013). Alkali metal deactivation of Mn-CeO_x/Zr-delaminated-clay for the low-temperature selective catalytic reduction NO_x with NH₃. *Microporous and Mesoporous Materials*, 180 , 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.004>
63. Teixeira, A. P. C., Tristão, J. C., Araujo, M. H., Oliveira, L. C., Moura, F. C., Ardisson, J. D., ... & Lago, R. M. (2012). Iron: a versatile element to produce materials for environmental applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(9), 1579-1593.
64. Cornell, R., W.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides*, 1st; Wiley-VCH: New York, 1996.
65. Penagos, P, & Barrera, A. (2019). Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería Química. Fundación Universidad de América.
66. Velásquez, K. (2013). Tesis de pregrado. Universidad Autónoma del Estado de México.
67. Ñungo-Moreno, J., Carriazo, J. G., Moreno, S., & Molina, R. A. (2011). Degradación fotocatalítica de fenol empleando arcillas pilarizadas con Al-Fe y Al-Cu. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 35(136), 295-302.
68. Ayodele, O., Lim, J., & Hameed, B. (2012). Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis A: General*, 413-414, 301–309. doi:10.1016/j.apcata.2011.11.023.
69. Weng, X., Sun, Q., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Chemosphere*, 103, 80–85. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.11.
70. Zha, S., Cheng, Y., Gao, Y., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, 255, 141–148. doi:10.1016/j.cej.2014.06.057
71. Machado, S., Pacheco, J., Nouws, H., Albergaria, J., & Delerue-Matos, C. (2016). Green zero-valent iron nanoparticles for the degradation of amoxicillin. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(5), 1109–1118. doi:10.1007/s13762-016-1197-7.
72. Kalantary, R. R., Farzadkia, M., Kermani, M., & Rahmatinia, M. (2018). Heterogeneous electro-Fenton process by Nano-Fe₃O₄ for catalytic degradation of amoxicillin: Process optimization using response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4644–4652. doi:10.1016/j.jece.2018.06.043.

Capítulo 1 Estado del arte

73. Zhao, J., Sun, Y., Zhang, Y., Zhang, B.-T., Yin, M., & Chen, L. (2020). Heterogeneous activation of persulfate by activated carbon supported iron for efficient amoxicillin degradation. *Environmental Technology & Innovation*, 101259. doi:10.1016/j.eti.2020.101259.

Capítulo 2 Síntesis y caracterización de soportes y catalizadores, obtenidos a partir de bentonita natural

Capítulo 2

Síntesis y caracterización de soportes y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

Este capítulo describe la síntesis de los soportes catalíticos a partir de bentonita natural, modificada por tres metodologías de delaminación diferentes: uso de clorhidrol y uso de nitrógeno líquido directo y en recipiente externo. Además, se analizan los resultados de las caracterizaciones realizadas por difracción de rayos X (DRX) y sortometría de N₂ con las que es posible concluir el éxito del proceso de delaminación del mineral.

Igualmente, en este capítulo se describe la síntesis de los catalizadores mediante la incorporación de la fase activa, Fe en diferentes porcentajes (1, 3 y 5%) y la caracterización y análisis de los resultados obtenidos por difracción de rayos X (DRX) y reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

2.1. Introducción

Los minerales arcillosos son materiales muy versátiles que han sido usados ampliamente en la industria de las cerámicas, en materiales de construcción, moldes de fundición, productos farmacéuticos, entre otros. Esto es debido a su abundancia en la naturaleza, bajo costo, a que son amigables con el medio ambiente y a las diversas modificaciones fisicoquímicas que puede conferirse a su estructura [1-5]. Las diferentes modificaciones en las propiedades de las arcillas, ha permitido que sean empleadas en diferentes procesos químicos y en procesos catalíticos como adsorbentes, soportes y catalizadores. Cabe resaltar que este tipo de materiales al ser empleados como catalizadores a nivel industrial, tenían como limitante los elevados tiempos y el volumen excesivo de agua usado en la síntesis [6,7]. En la actualidad, se han optimizado los procesos de síntesis, con el fin de obtener catalizadores de metales o de óxidos metálicos soportados en arcilla en menor tiempo y con menores volúmenes de agua durante la síntesis.

Los procesos de modificación de los minerales arcillosos involucran entre otros, la obtención de arcillas pilarizadas y arcillas delaminadas. En las arcillas pilarizadas se conserva el ordenamiento laminar, los agregados tipo cara-cara y hay presencia microporos principalmente [8]. Mientras que para las arcillas delaminadas, se pierde el ordenamiento de las láminas en la estructura, se da formación de agregados tipo borde-borde y borde-cara, predominan los mesoporos, por lo que se da un aumento en el área superficial, el volumen de poro, la distribución de tamaño de poro y también la dispersión de las fases activas [9].

En Colombia se han identificado diferentes yacimientos de minerales arcillosos con alto contenido de esmectita, ubicados en los departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas [10-12]. La empresa Bentocol comercializa una arcilla tipo bentonita compuesta principalmente por esmectita, extraída en el municipio de Tuluá en el Valle del Cauca. Esta bentonita presenta unas propiedades fisicoquímicas interesantes que

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

han sido estudiadas en diferentes investigaciones y han logrado identificar que tiene un potencial uso para la obtención de sólidos con presencia de microporos y mesoporos, luego de llevar a cabo procesos de intercalación de moléculas en su estructura [10,13].

La elección de la fase activa para la síntesis de catalizadores depende de la reacción de interés. Para la presente investigación se seleccionó como fase activa el hierro, teniendo en cuenta no solo que es el cuarto metal más abundante en la corteza terrestre, su baja toxicidad, bajo costo y buena estabilidad [14,15] sino, y fundamentalmente, porque es el metal que favorece el proceso fenton en la degradación de amoxicilina presente en agua, ya que los iones de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}) en presencia de peróxido de hidrógeno, dan lugar a la formación de los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) que son los encargados de la degradación de los contaminantes orgánicos [16,17].

2.2. Síntesis del soporte catalítico

2.2.1. Mineral arcilloso de partida

Para el presente trabajo se seleccionó como mineral de partida una bentonita de naturaleza sódica tipo montmorillonita, proveniente del departamento del Valle del Cauca, con fórmula estructural $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67}) \cdot \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Na}, \text{K})_{0,67}$ [6,7,18-21], y una capacidad de intercambio iónico de 73meq/100g [22]. Este mineral de partida fue suministrado por la empresa Bentocol – Bentonitas de Colombia.

El análisis elemental de este mineral (Tabla 2-1) ha sido reportado en diferentes investigaciones realizadas en el grupo de investigación Estado Sólido y Catálisis Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia, donde se evidencia que, en efecto, se trata de una arcilla sódica con un contenido importante de hierro.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

Tabla 2-1: Composición química de la bentonita de partida [7,18].

Mineral	%p/p					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
Bentonita	17.05	51.02	6.20	2.56	1.34	5.34

2.2.2. Separación física del mineral de arcilla

Empleando el método de sedimentación que sigue la ley de Stokes [7,18], se separó la fracción de la bentonita que tiene un tamaño de partícula $\leq 2\mu\text{m}$. Con esto se obtiene el material de partida para llevar a cabo el proceso de delaminación.

2.2.3. Modificación del mineral: Proceso de delaminación

En esta investigación se emplearon tres metodologías de delaminación para la bentonita natural que involucran 5 pasos fundamentales: la homoionización, el hinchamiento, el intercambio catiónico, el empleo de microondas, secado y calcinación. En la primera metodología, se emplea clorhidrol en el intercambio catiónico, para que las láminas de la arcilla permanezcan en configuración borde-cara y borde-borde. En la segunda y tercera metodología se emplea nitrógeno líquido después del proceso de intercambio catiónico para favorecer la generación de mesoporos. En general, con la delaminación se busca incrementar el área superficial, lograr una óptima distribución de poros y, finalmente, favorecer una elevada dispersión de las fases activas que se impregnen después del proceso de delaminación.

A continuación, se describen los pasos generales involucrados en la modificación, y posteriormente, se especificarán y diferenciarán los tres procesos empleados en la delaminación de la arcilla.

a) Homoionización

Teniendo en cuenta la estructura de la arcilla natural, en el espacio interlaminar se pueden encontrar diferentes cationes intercambiables tales como Ca, Mg, Fe, Al, Si, Na, entre otros [25]. En este proceso se intercambian dichos cationes por sodio

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

mayoritariamente. Estos son elegidos puesto que favorecen el posterior proceso de intercambio iónico [22].

Se realizó el intercambio empleando el material separado anteriormente y usando una solución de cloruro de sodio 1M. Se emplearon 20 gramos de bentonita natural y se llevó a cabo un solo intercambio con agitación constante a 150 rpm, temperatura ambiente y durante 24 horas.

b) Hinchamiento

Este proceso se da por la solvatación de los cationes sodio con las moléculas de agua presentes en el medio, generando un aumento en el espacio interlamilar que va a ser aprovechado por el Alcohol Polivinílico (PVA- molécula de mayor tamaño) para producir la separación de las láminas de la bentonita.

Para este proceso, la arcilla homoionizada fue sometida a lavados con el fin de disminuir la conductividad hasta 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$; los lavados se realizaron con agua bidestilada, agitación constante a 150rpm y por 3 minutos. Posteriormente se llevó a cabo el proceso de hinchamiento con una dispersión de la arcilla al 2% p/v con agitación constante de 150 rpm durante 24 horas.

c) Intercambio Catiónico

El intercambio catiónico es necesario porque los cationes sodio solvatados no logran expandir el espacio interlamilar lo suficiente. Por esta razón, son intercambiados por moléculas de PVA que, debido a su gran tamaño, pueden colapsar el espacio interlamilar de la arcilla generando una organización tipo borde-cara, borde-borde y cara-cara [8].

Para el intercambio catiónico se usó una solución del alcohol polivinílico al 4% p/v, envejecida por 2 horas a 60°C y una agitación constante de 200rpm. Luego se mezcló esta solución con la dispersión acuosa de la arcilla empleada en el proceso de hinchamiento. Finalmente, la solución resultante fue llevada a un proceso de reflujo a 60°C, con una agitación constante de 200rpm durante 24 horas.

d) Microondas

Se usa para facilitar el ingreso de las moléculas de PVA al espacio interlaminar de la bentonita. Mejora en general los procesos difusivos por el incremento puntual de la temperatura [8].

e) Secado y calcinación

En el proceso de secado se busca evaporar el exceso de humedad para permitir que el PVA seco se aglomere en las láminas. Con la calcinación, se elimina el exceso de PVA presente en la arcilla y con esto, se define la morfología característica de una arcilla delaminada [8].

2.2.3.1. Proceso de delaminación con clorhidrol (Figura 2-1)

La bentonita separada se intercambió con cloruro de sodio por un periodo de 24 horas, seguido por lavados con agua destilada. El mineral intercambiado se dispersó en agua al 2% p/v y se dejó en hinchamiento durante 24 horas. Posteriormente, se adicionó a la suspensión una solución de alcohol polivinílico (PVA) al 4% disuelto en agua (60°C), para que actúe como tensioactivo. Se trabajó con una relación tensioactivo/arcilla igual a 1 [18].

Se preparó una solución modificante, para el siguiente paso de la delaminación, a partir de clorhidróxido de aluminio 0.1M, envejecida por 2 horas a 60°C. Esta solución se adicionó por goteo a la suspensión de arcilla y se dejó en reflujo por 24 horas. La mezcla se sometió a radiación con microondas en cuatro intervalos de 10 minutos a 640W y 2.45 GHz utilizando un horno marca Sharp modelo R-211 HL. El sólido resultante se secó a 80°C por 24 horas y finalmente, el material se calcinó a 500°C por 4 horas [2].

El sólido obtenido se notará en adelante como BD 2.2.

2.2.3.2. Proceso de delaminación con nitrógeno líquido-directo

La bentonita separada se intercambió con cloruro de sodio por un periodo de 24 horas, seguido por lavados con agua destilada. El mineral intercambiado se dispersó en agua al 2% p/v y se dejó en hinchamiento durante 24 horas. Posteriormente, se adicionó a la suspensión una solución de alcohol polivinílico (PVA) al 4% disuelto en agua (60°C), se mezcló por 30 minutos y se eliminó el exceso de agua a 90°C. Finalmente, se adicionó nitrógeno líquido directamente a la mezcla. El sólido final se secó a 80°C por 24 horas y se calcinó a 500°C por 4 horas. El sólido obtenido será nombrado como BD 3.1.

Es necesario señalar que, a nuestro conocimiento, la adición de nitrógeno líquido con fines de lograr la delaminación de minerales arcillosos no ha sido ampliamente reportada, y que la implementación de esta metodología es relativamente novedosa en la medida que busca disminuir los tiempos de tratamiento, y favorecer la generación de mesoporosidad a través del choque térmico generado por las temperaturas criogénicas empleadas.

2.2.3.3. Proceso de delaminación con nitrógeno líquido en baño externo (figura 2-2)

Para esta metodología de delaminación se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente. El único cambio es que el nitrógeno líquido fue adicionado en un baño externo donde se sumergió la mezcla del tensioactivo y la arcilla. El sólido obtenido será nombrado como BD 3.2.

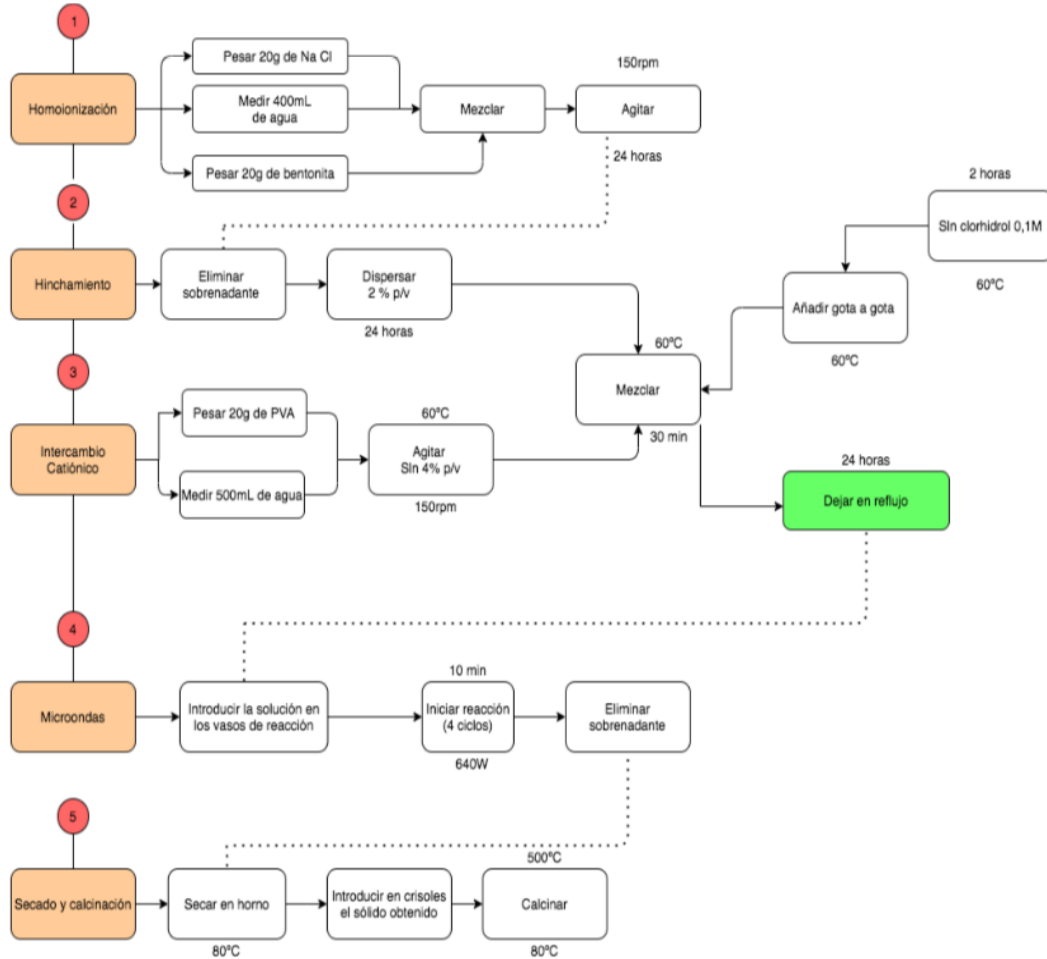


Figura 2-1: Metodología de delaminación de bentonita natural con el uso de clorhidrol

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

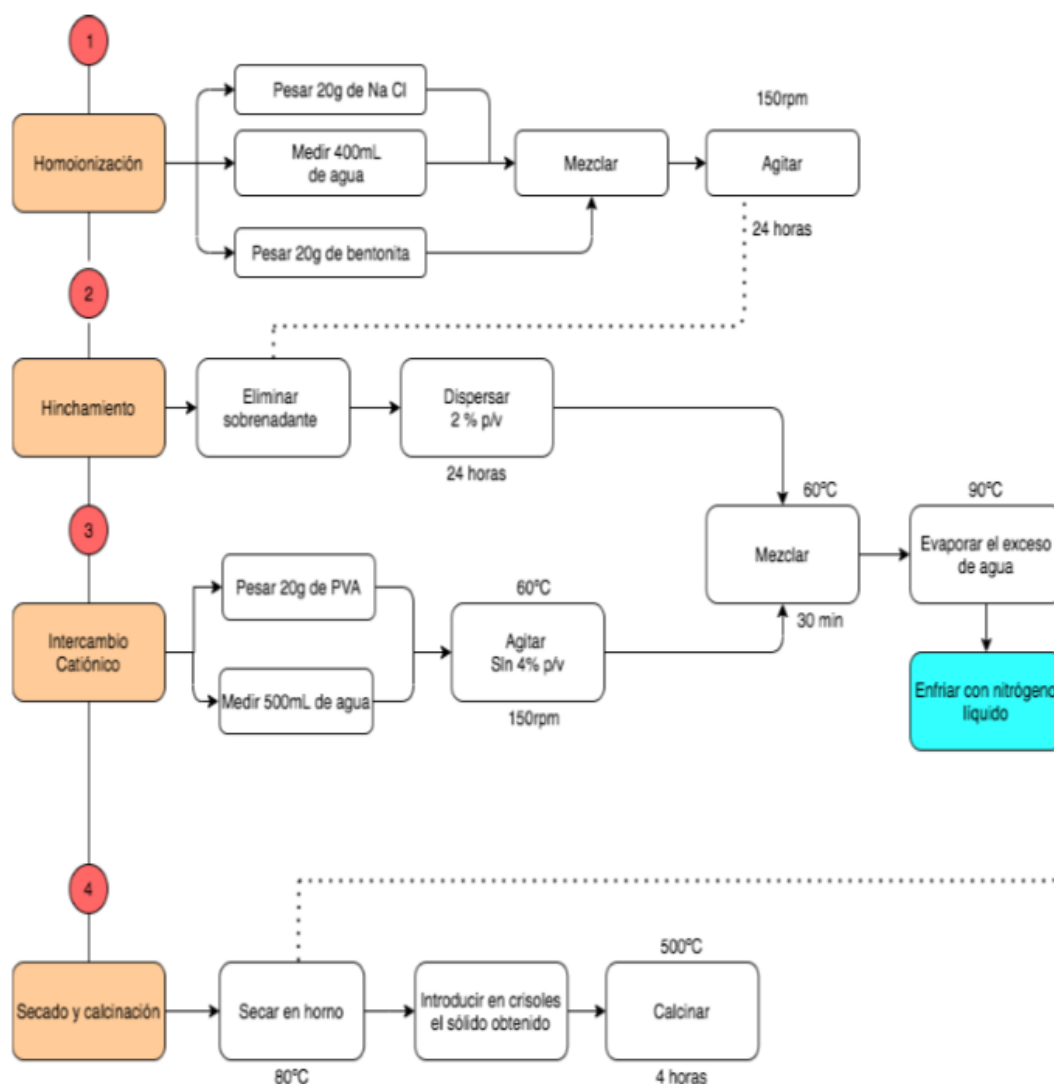


Figura 2-2: Metodología de delaminación de bentonita natural con el uso de nitrógeno líquido.

2.3. Caracterización del mineral de partida y los soportes obtenidos

1) Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más utilizadas para el estudio de minerales arcillosos debido a que se logra obtener información importante de los cambios estructurales que sufren los minerales, a causa de tratamientos químicos y físicos a los que se sometan. Esta técnica indica entre otras, el tipo de estructuras cristalinas que constituyen los sólidos y para los minerales de

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

arcilla tipo 2:1 o T:O:T, la atención se centra en la señal de difracción asociada al plano (001) atribuido al ordenamiento laminar. Esta señal desaparece y presenta corrimientos en las arcillas delaminadas, en razón a que el ordenamiento laminar cara-cara se pierde y se generan ordenamientos borde-cara y borde- borde [10]. Es decir, el apilamiento de las láminas se modifica por los cationes o especies incorporadas, “desordenando” la estructura y generando una mayor mesoporosidad.

Los perfiles de difracción de rayos X (DRX) en polvo fueron tomados en un equipo PANalytical X'PertPRO MPD, provisto de un ánodo de Cu (radiación $K\alpha$, $\lambda=1,54056$ Å). Los difractogramas se tomaron a temperatura ambiente con un monocromador, tamaño de paso de $0.02^\circ 2\theta$ y tiempo de paso de 10s.

2) Sortometría de nitrógeno

Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas mediante las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K empleando un equipo Micromeritics ASAP 2020. Los sólidos fueron desgasificados a 300 °C por 4 horas. Para determinar las áreas superficiales se empleó el modelo BET [10] confirmando su correcta aplicación a través de los valores positivos de la constante c (727, 670, 315 para los sólidos delaminados BD2.2, BD 3.1 y BD3.2, respectivamente). Los volúmenes totales de poro se calcularon empleando el método de Gurvitsch [6,10,18,26] y la distribución de tamaño de poro se determinó por el método BJH, empleando la rama de desorción (ASTM designation: D4641-88) [10,18,26].

Resultados y análisis

La Figura 2-3 muestra el difractograma de la bentonita natural, el cual presenta una señal del plano $d_{(001)}$ en $6.82^\circ 2\theta$ que corresponde a un espaciado interlaminar de 12.91 Å, característico de esta arcilla, y que se encuentra dentro de los valores reportados para este mineral (12.81; 14.70 y 12.00 Å) [6,10,18]. Se identifican igualmente señales características de esmectita (E) en 12.04 , 19.79 y $25.22^\circ 2\theta$, con espaciados interplanares correspondientes a 7.35 Å, 4.53 Å y 3.60 Å respectivamente, lo que indica que la bentonita está mayoritariamente compuesta de

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

minerales esmectíticos. Se observan también señales relacionadas con impurezas como cuarzo (Q) (20.94 , 26.54 y $42.58^{\circ} 2\Theta$) y feldespato (F) ($28.03^{\circ} 2\Theta$).

La Figura 2-4 muestra los difractogramas de los sólidos delaminados por los diferentes procesos empleados. En ellos se verifica la desaparición completa (BD2.2) y la disminución y ensanchamiento de la señal $d_{(001)}$ ($6.82^{\circ} 2\Theta$) (BD3.1 y BD3.2).

Estos resultados confirman la modificación estructural de la bentonita, perdiendo el apilamiento de las láminas cara-cara y obteniendo ordenamientos borde-cara y/o borde-borde [13,27]. Evidentemente hay diferencias entre los métodos de delaminación y es claro que la metodología que emplea el clorhidrol y tiempos prolongados de tratamiento, alcanza una delaminación más exitosa (desaparición completa de la señal $d_{(001)}$). Por su parte, los métodos que emplean el N_2 líquido sugieren una delaminación parcial del mineral arcilloso. Cabe resaltar que las otras señales que componen los difractogramas y que son propias de la estructura esmectítica permanecen inalteradas, manteniendo la integridad de las fases presentes.

Al realizar un análisis semicuantitativo de la intensidad del plano $d_{(001)}$, I , con respecto a la señal del cuarzo, I_0 ($26^{\circ} 2\Theta$ la cual no se modifica durante el proceso de delaminación), se logró identificar una disminución significativa de dicha intensidad. Para la bentonita natural se tiene una relación, I/I_0 de 0.47, mientras que para las arcillas delaminadas BD2.2, BD3.1 y BD3.2, los valores corresponden a 0.10, 0.24 y 0.22, respectivamente.

Es evidente que el sólido BD 2.2 es el que presenta una disminución más importante del plano $d_{(001)}$, correspondiente a un 88%, seguido del sólido BD 3.2 con un 54% y finalmente el sólido BD 3.1 con un 49% de reducción. Estos resultados estructurales permiten concluir que el proceso de delaminación que emplea el clorhidrol, resulta más exitoso para modificar el mineral de arcilla en comparación al proceso que emplea el nitrógeno líquido.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

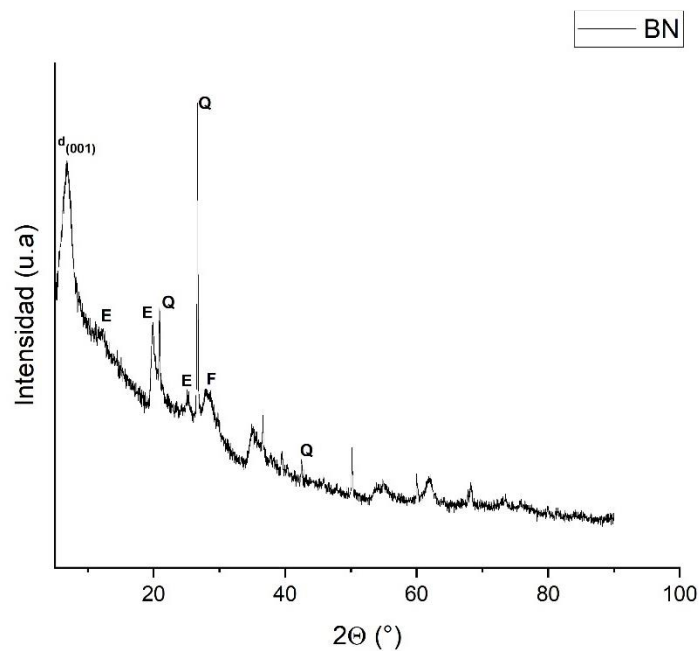


Figura 2-3: Patrón de difracción de rayos X de la bentonita natural.

E=Esmeclita, Q= Cuarzo y F= Feldespato.

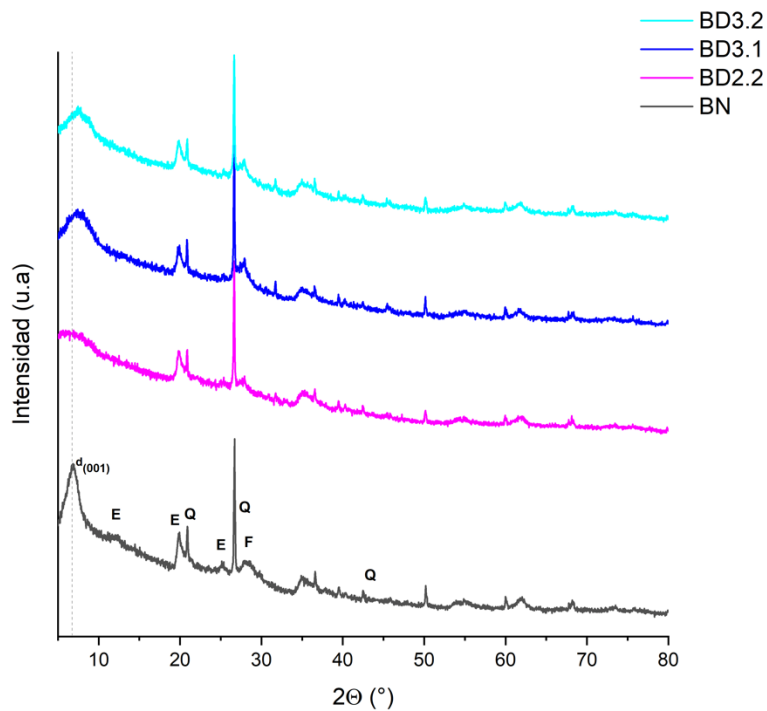


Figura 2-4: Patrones de difracción de rayos X de la bentonita natural (BN) y las arcillas delaminadas.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

La Figura 2-5 ilustra las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K, a partir de las cuales se evaluaron las propiedades texturales de los materiales.

La Tabla 2-2 registra algunos valores de interés para el análisis. El mineral con menor área superficial específica, determinada a través del modelo BET, es la bentonita natural (BN) que registra un valor de 70 m²/g, a diferencia de los sólidos modificados BD2.2, BD3.1 y BD3.2 que exhiben áreas específicas de 171 m²/g, 84 m²/g y 87 m²/g respectivamente. Se evidenció un aumento significativo en el área de mesoporos en comparación con la bentonita de partida, debido a que el proceso de la delaminación fue exitoso y generó mesoporosidad en el material.

Tabla 2-2: Propiedades texturales de la bentonita natural y las bentonitas delaminadas.

Sólido	Área superficial específica (m ² /g) ^a				Volumen de poro (cm ³ /g)		Ancho de poro (nm)
	Cte C	S _{BET}	Microporos ^b	Mesoporos	Mesoporo	Total ^c	
BN	-	70	32	38	0.10	0.12	1.3
BD2.2	727	171	78	93	0.26	0.30	26
BD3.1	670	84	20	64	0.22	0.23	48
BD3.2	315	87	16	71	0.26	0.27	37

^a: Sensibilidad de la técnica +/- 10m²/g

^b: Determinado a partir de la curva t y calculado usando la ecuación de Harkins-Jura

^c: Determinado usando el método de Gurvitsch

El efecto del proceso de delaminación es diferente sobre cada uno de los minerales. En el caso de la bentonita delaminada con el uso de clorhidrol, se observó un incremento significativo en el área superficial de un poco más del doble respecto al de la bentonita natural, llegando a 171 m²/g y siendo este valor superior a los reportados en literatura para este tipo de minerales modificados [6,10]. Para las bentonitas delaminadas empleando el nitrógeno líquido, se observó un pequeño aumento en el área superficial, obteniendo valores de 84 m²/g y 87 m²/g. Este

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

resultado confirma lo señalado a partir de los difractogramas de Rayos X, acerca de que, empleando esta metodología, se consigue una delaminación parcial del mineral.

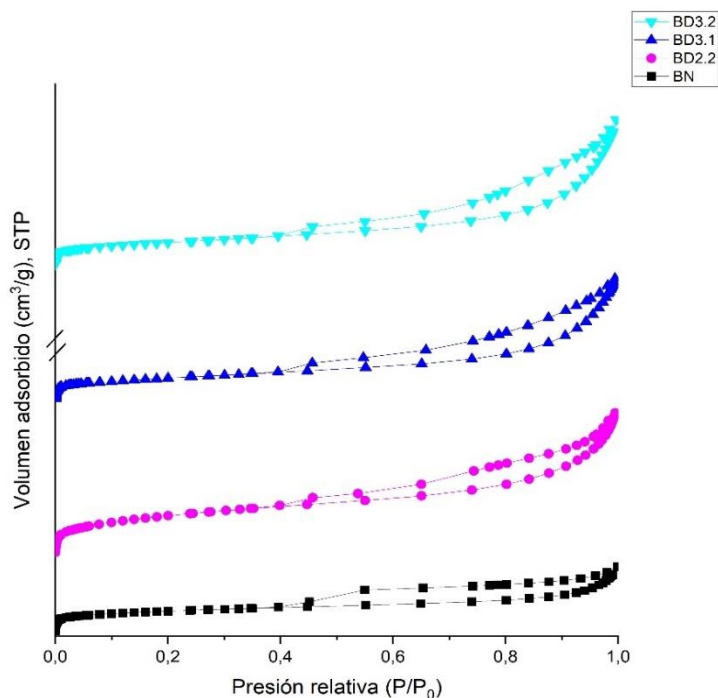


Figura 2-5: Isothermas de adsorción de la bentonita natural y los sólidos delaminados.

Sin embargo, vale la pena subrayar que, aunque con el método de clorhidrol se logra una mayor área superficial específica, se mantiene la relación entre micro y mesoporos propia de la arcilla de partida. Por el contrario, la bentonita delaminada por efecto de la baja temperatura del N₂ líquido, permite obtener sólidos donde predomina la presencia de los mesoporos (más del 75% de la textura total).

En cuanto a la forma de las isoterma, se observa que la bentonita natural exhibe una isoterma tipo IV - A correspondiente a sólidos con tamaños de poro menor a 4nm, con condensación capilar, poca mesoporosidad y muy baja adsorción de nitrógeno. Mientras que las bentonitas modificadas (BD2.2, BD3.1 y BD3.2) exhiben isoterma tipo IV con una histéresis tipo H4, característica de sólidos mesoporos asociados a la estructura laminar típica de los minerales arcillosos.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

En la Figura 2-6 se ilustra la distribución de tamaño de poro de los materiales en la que se observa la existencia de tamaños en la región de la mesoporosidad de 2 a 50nm, lo cual es típico de bentonitas delaminadas [6,18]. Con respecto a la bentonita natural, se observa la presencia de una mayor proporción de microporos en su estructura. Las bentonitas delaminadas revelan un crecimiento en la población de mesoporos y una heterogeneidad en el tamaño de poro, donde el sólido con mejor distribución de tamaño, esto es, una mayor homogeneidad, es la bentonita delaminada con el uso de clorhidrol, BD2.2, seguida por la bentonita delaminada con el uso de nitrógeno líquido en baño externo BD3.2 y, finalmente, la bentonita delaminada con el uso de nitrógeno líquido directo BD3.1.

Teniendo en cuenta el conjunto de resultados de textura, como de estructura a través de los difractogramas de RX, es posible predecir que la bentonita delaminada BD2.2 será el mejor soporte catalítico para el hierro.

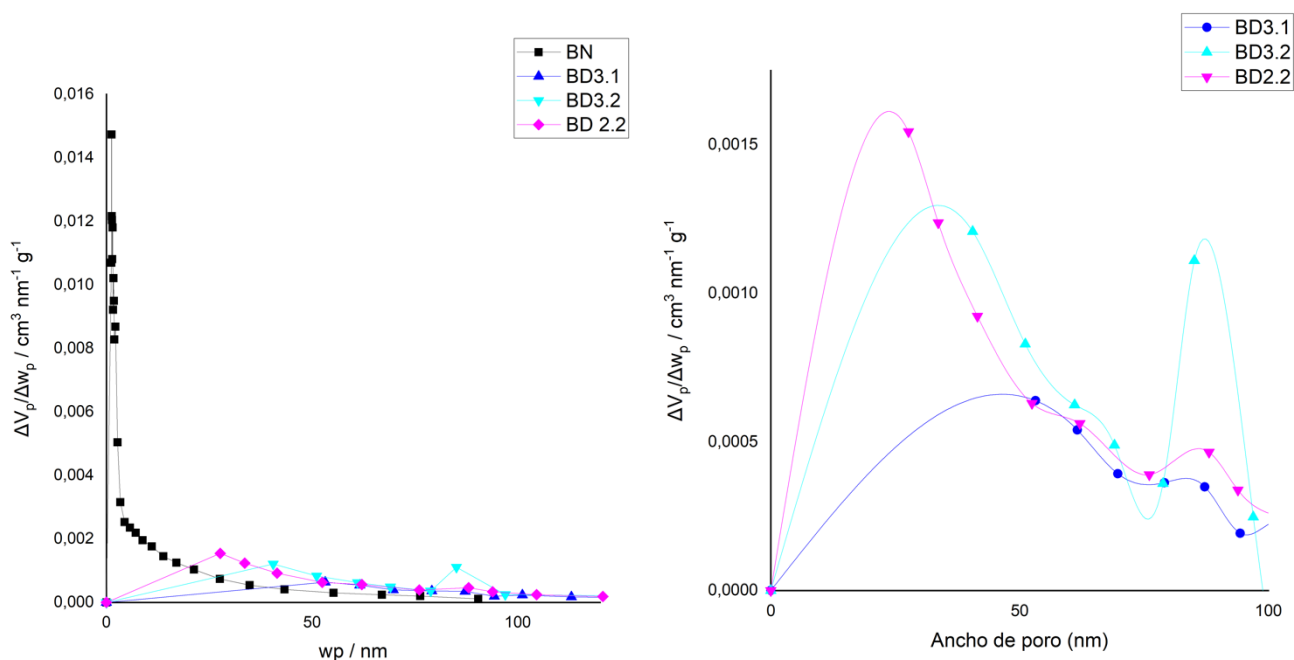


Figura 2-6: Distribución de tamaño de poro.

2.4. Síntesis de catalizadores

Impregnación de la fase activa

La síntesis de los catalizadores se realizó por impregnación húmeda de la fase activa sobre cada uno de los soportes obtenidos. La sal precursora de hierro que se empleó fue el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Panreac) y las cantidades variables de metal seleccionado fueron de 1, 3 y 5% en peso.

Los soportes delaminados fueron tamizados a través de la malla 100 ASTM, para homogenizar el tamaño de partícula y posteriormente, fueron suspendidas en una solución acuosa a la que se le agregó gota a gota la solución de la sal precursora. Luego, fueron sometidas a agitación constante durante dos horas a temperatura ambiente, después de lo cual se eliminó el agua de la mezcla y el sólido obtenido se secó en una estufa a 80°C y luego se calcinó en mufla a 400°C por 2 horas.

2.5. Caracterización de los catalizadores

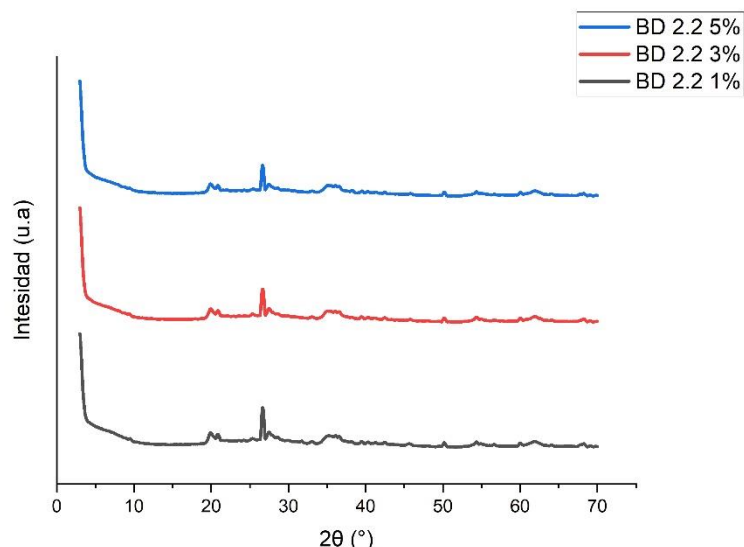
Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2). Las condiciones de análisis para la obtención de los difractogramas son las mismas que las descritas anteriormente.

Para la obtención de los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores (Fe al 1, 3 y 5% sobre los diversos soportes), estos se llevaron a cabo en un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME provisto de un detector de conductividad térmica (TCD). Para el análisis, cerca de 150mg de catalizador se desgasificaron a 400°C por 1 hora (con una rampa de calentamiento de 10°C/min) en flujo de Ar y se analizaron hasta 1000°C (10°C/min) empleando 10% (v/v) H_2/Ar a 30mL/min. El consumo de H_2 fue calculado a partir de la curva de calibración del CuO .

2.6. Resultados y análisis

La figura 2-7 muestra los patrones de difracción de los diferentes catalizadores obtenidos, agrupados en serie según el soporte delaminado sobre el cual fue incorporada la fase activa. Se observa que no hubo modificaciones en los difractogramas respecto a los soportes (ver figura 2-4), por lo que las señales atribuidas a las fases esmectíticas y los contaminantes feldespato y cuarzo, se mantienen durante el proceso de impregnación [29-33].

Además, las señales correspondientes a los óxidos de hierro que podría estar en fase hematita, magnetita, wüsitita o hierro metálico, se encuentran ubicadas en 35 , 50 , 55 y 65 $^{\circ}2\theta$ para la hematita, 18 , 29 , 42 , 52 y 75 $^{\circ}2\theta$ para la magnetita y finalmente 45 , 63 y 99 $^{\circ}2\theta$ para el hierro metálico [34-36]. Lamentablemente no fue posible diferenciar señales respecto a la de los soportes, lo cual indica que el hierro presente en estos materiales muy probablemente tiene una elevada dispersión, por lo que no sería visible a los RX en razón a su tamaño nanométrico. La forma más probable en la que puede estar el hierro es en fase hematita, dado que es la que mejor cristaliza cuando el hierro se ancla en un soporte por impregnación húmeda y empleando como sal precursora el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Esta correspondería al plano situado en 35 $^{\circ}2\theta$, la cual se superpone con una señal del soporte, lo que hace imposible diferenciar si esta señal corresponde o no a la fase mencionada.



Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

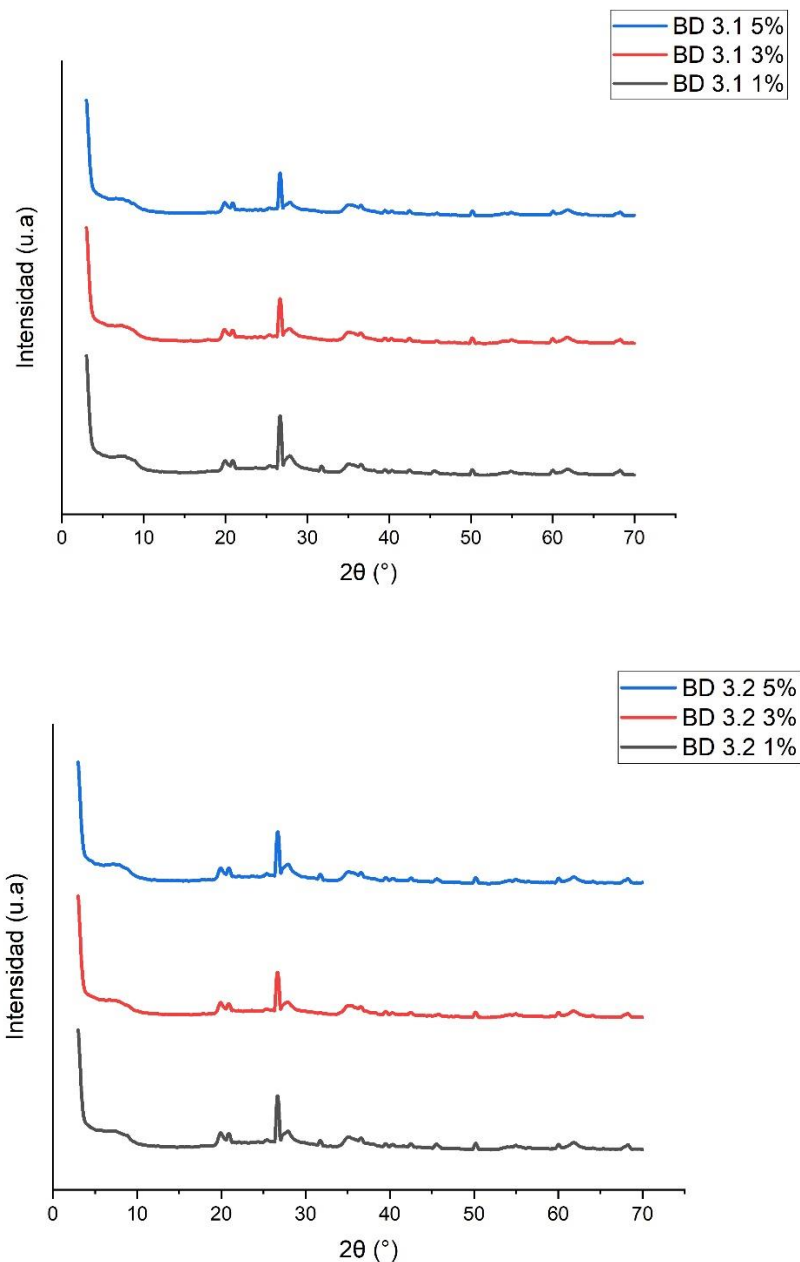


Figura 2-7: Patrones de difracción de los catalizadores.

La técnica de reducción a temperatura programada se emplea para evaluar el comportamiento redox de los catalizadores, en particular, las especies reducibles y la dispersión de las fases activas.

La bentonita natural consume hidrógeno para reducir el hierro que se encuentra en la estructura muy probablemente como ion de intercambio en el espacio interlaminar,

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

revelando tres señales (figura 2-8): un hombro cercano a 400°C que puede estar relacionado a la reducción de óxidos de hierro superficiales en la estructura, tales como hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a magnetita Fe_3O_4 , una señal intensa a 542°C que está asignada a la reducción de magnetita a wüsite (FeO) y otra señal cercana a 800°C correspondiente a la reducción de wüsite a hierro metálico (Fe^0) [37]. Cuando la bentonita natural es modificada-impregnada con 5% de hierro (BN5%), es evidente un aumento en el consumo de H_2 , debido a que hay mayor cantidad de óxidos de Fe en la superficie y, adicionalmente, las temperaturas de reducción disminuyen, haciendo que el comportamiento redox del sólido sea más apropiado. Este comportamiento es el resultado de un mayor acceso del metal en superficie una vez se lleva a cabo la impregnación del Fe en el mineral, lo que evidentemente facilita el proceso reductivo del mismo.

El mismo comportamiento se presenta para las bentonitas delaminadas impregnadas con 5% de hierro (figura 2-9). Se observan dos zonas principales de reducción, una de 300 a 600°C y otra superior a 600°C. Se verifica un mayor consumo de hidrógeno en la primera zona de reducción, lo que indica una reducibilidad mayor cuando el metal es soportado en las arcillas modificadas por delaminación que cuando el Fe se soporta en la arcilla natural.

Para cuantificar la reducibilidad de los catalizadores y hacer evidente el efecto del soporte empleado sobre dicha propiedad, la tabla 2-3 resume los principales resultados del análisis donde el consumo teórico corresponde a la cantidad de hidrógeno necesaria para reducir todo el Fe presente en el catalizador, el consumo experimental corresponde a la determinación del hidrógeno consumido cuantificado como el área bajo la curva obtenida de manera experimental y, finalmente, el porcentaje de reducibilidad determinado a partir de estos dos valores.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

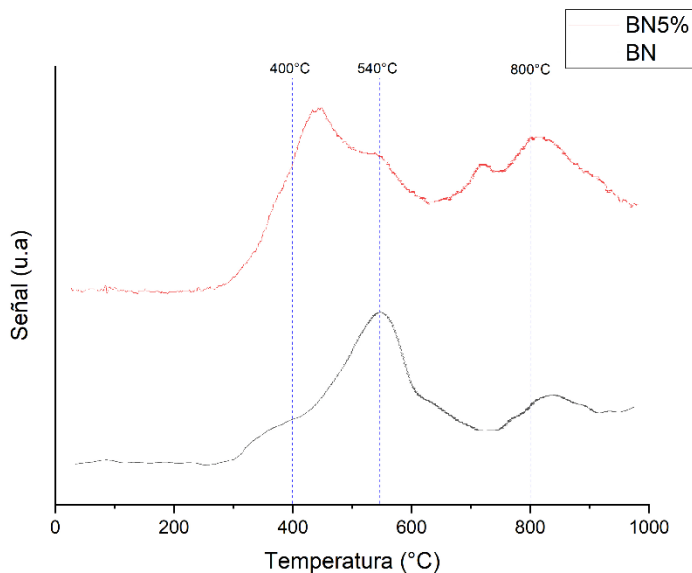


Figura 2-8: Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) para la bentonita natural y para la bentonita natural modificada con 5% de Fe.

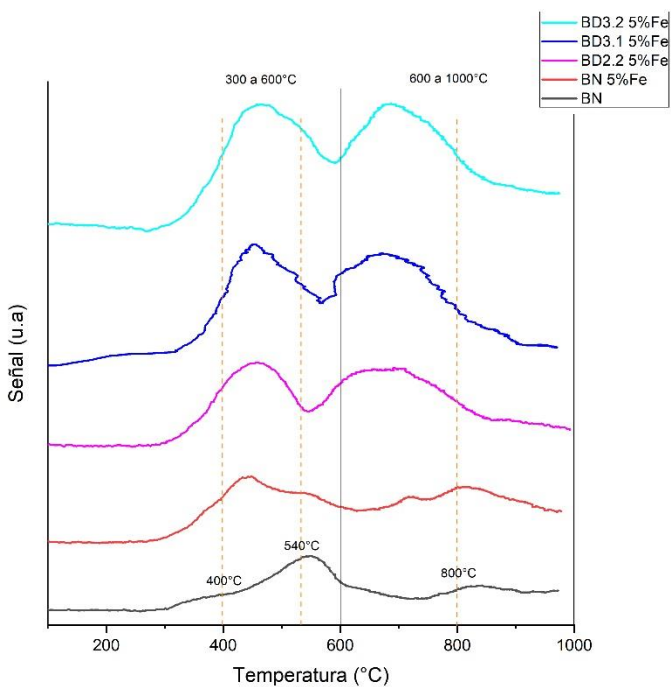


Figura 2-9: Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) para la bentonita natural, bentonita natural modificada con 5% de Fe y las bentonitas delaminadas modificadas con 5% de Fe.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

Tabla 2-3: Consumo de hidrógeno y reducibilidad de la bentonita natural y los catalizadores sintetizados.

Sólido	Consumo de H ₂ Experimental (mmol/g)	Consumo de H ₂ Teórico (mmol/g) ^a	Reducibilidad Total (%) ^b
BN	1.12	3.70	30.3
BN (5% Fe)	2.38	6.39	37.2
BD2.2 (5% Fe)	4.02	6.39	63.0
BD3.1 (5% Fe)	3.30	6.39	51.6
BD3.2 (5% Fe)	3.84	6.39	60.1

^a Este cálculo se realizó considerando que todo el contenido de Fe₂O₃ se reduce completamente.

^b (Consumo experimental de H₂/Consumo teórico de H₂) * 100

Evidentemente la delaminación de la arcilla contribuye a mejorar el proceso reductivo del metal soportado en ella, si se compara la reducibilidad del mismo porcentaje de Fe soportado en arcilla sin modificar (37.2%) con el Fe soportado en cualquiera de las tres arcillas delaminadas (cercano al 60%).

Nuevamente es a remarcar las mejores propiedades alcanzadas con el catalizador obtenido a partir de la arcilla delaminada con el método de clohidrol (BD2.2), aunque las diferencias con los obtenidos empleando N₂ líquido no son muy apreciables.

2.7. Conclusiones

Los resultados de difracción de rayos X y sortimetría de nitrógeno confirman que el proceso de delaminación de bentonita natural por las tres metodologías propuestas fue exitoso. Los sólidos delaminados tienen una mayor área superficial, mejor distribución de tamaño de poro, predominan los mesoporos y hay un mayor volumen de poro.

De otro lado, los resultados de difracción de rayos X para los catalizadores obtenidos confirman que no hay modificación de las fases esmectíticas del soporte durante el proceso de impregnación.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

La delaminación de la arcilla contribuye a mejorar el proceso reductivo del metal soportado.

Las mejores propiedades estructurales, texturales y reductivas se logran con el catalizador obtenido a partir de la arcilla delaminada con el método de clohidrol (BD2.2).

2.8. Bibliografía

1. Vaccari, A. (1999). *Applied Clay Science*, 14(4), 161–198. doi:10.1016/s0169-1317(98)00058-1.
2. Nagendrappa, G. (2011). Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. *Applied Clay Science*, 53(2), 106-138.
3. Adams, J. M., & McCabe, R. W. (2006). Chapter 10.2 Clay Minerals as Catalysts. *Handbook of Clay Science*, 541–581.
4. Vaccari, A. (1998). Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis today*, 41(1-3), 53-71.
5. Laszlo, P. (1990). Catalysis of organic reactions by inorganic solids. *Pure and applied chemistry*, 62(10), 2027-2030.
6. Amaya, J. (2019). Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
7. Sanabria, N., Álvarez, A., Molina, R., & Moreno, S. (2008). *Catalysis Today*, 2008. **133**: p. 530-533.
8. Sanabria, N. R.; Molina, R.; Moreno, S. (2012). *Int. J. Photoenergy* 2012 (1). <https://doi.org/10.1155/2012/864104>.
9. Yanquin, K. C. (2019). Tesis de pregrado. Universidad Nacional del Comahue.
10. Torres, J. (2014). Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
11. Camacho, J. A., & Celada, C. M. (2004). Definición de zonas potenciales para esmectitas en los Departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas. Bogotá. Ingeominas.
12. Laguna, O. (2007). Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
13. Carriazo, J., Molina, R., & Moreno, S.(2007). *Revista Colombiana de Química*, 2007. 36(2): p. 213.
14. Teixeira, A., Tristão, J., Araujo, M., Oliveira, L., Moura, F., Ardisson, J., Amorim, C. and Lago, R. (2012). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(9), pp.1579-1593.
15. Cornell, R., W.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides*, 1st; Wiley-VCH: New York, 1996.
16. Babuponnusami, A. y Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* , 2 (1), 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
17. Chamarro, E. (2001). Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research* , 35 (4), 1047–1051. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00342-0](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00342-0)
18. Cortés, J. (2019). Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
19. Pérez, A., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Molina, R., & Moreno, S. (2008). The effect of ultrasound in the synthesis of clays used as catalysts in oxidation reactions. *Catalysis Today*, 133, 526-529.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes catalíticos y catalizadores obtenidos a partir de bentonita natural

20. Carriazo, J. G., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Moreno, S., & Molina, R. (2007). Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 317(1), 120-128.
21. Sanabria, N. (2009). Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
22. Carriazo, J. G., Guelou, E., Barrault, J., Tatibouët, J. M., & Moreno, S. (2003). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*, 22(6), 303–308. doi:10.1016/s0169-1317(03)00124-8
23. Largo, D. & Villamarin, K. (2013). Tesis de pregrado. Universidad Tecnológica de Pereira.
24. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*, 41(1-3), 207-219.
25. Carriazo, J. (2006). Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
26. Lowell, S., Shields, J., Thomas, M., & Thommes, M. (2004). Springer. p.p. 23, 43, 112, 130.
27. Penagos, P., & Barrera, A. (2019). Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería. Fundación Universidad de América.
28. Carriazo, J., Molina, R., & Moreno, S. (2007). *Revista Colombiana de Química*, 2007. 36(2): p. 213.
29. Cortés, J. C., Muñoz, M., Macías, L., Molina, R., & Moreno, S. (2017). *Catalysis Today* 2017, 296, 205–213.
30. Campos, A., Moreno, S., & Molina, R. (2008). *Catalysis Today* 2008, 133–135 (0), 351–356.
31. Cavalcanti, G., Fonseca, M., da Silva, E., & Jaber, M. (2019). *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 2019, 176, 249–255.
32. Krupskaya, V., Novikova, L., Tyupina, E., Belousov, P., Dorzhieva, O., Zakusin, S., Kim, K., Roessner, F., Badetti, E., & Brunelli, A. (2019). *Appl. Clay Sci.* 2019, 172, 1–10.
33. Torres, J., Carriazo, J., & Sanabria, N. (2016). *Environ. Technol.* 2016, 37 (11), 1346–1356.
34. Yu, W.-J., Hou, P.-X., Zhang, L.-L., Li, F., Liu, C., & Cheng, H.-M. (2010). Preparation and electrochemical property of Fe₂O₃ nanoparticles-filled carbon nanotubes. *Chemical Communications*, 46(45), 8576.
35. Tiya-Djowe, A., Ruth, N., Kamgang-Youbi, G., Acayanka, E., Laminsi, S., & Gaigneaux, E. M. (2018). FeO x -kaolinite catalysts prepared via a plasma-assisted hydrolytic precipitation approach for Fenton-like reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 255, 148–155.
36. Yuan, M., Deng, W., Dong, S., Li, Q., Zhao, B., & Su, Y. (2018), Montmorillonite based porous clay heterostructures modified with Fe as catalysts for selective catalytic reduction of NO with propylene. *Chemical Engineering Journal*, 353, 839–848. doi:10.1016/j.cej.2018.07.201
37. Perez, A., Lamonier, J., Giradoun, J., Molina, R., & Moreno, S. (2011). *Catalysis Today*, 176 (2011), 286-291. doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.088

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por reacción tipo Fenton

Capítulo 3

Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por reacción tipo Fenton

En este capítulo se presentan los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos, a partir de las bentonitas delaminadas que actúan como soporte y la inserción del hierro en cantidades crecientes como fase activa. Por reacción tipo Fenton se evalúa la actividad de los sólidos en la degradación de amoxicilina presente en agua.

Los catalizadores que presentan la mejor actividad catalítica son los soportados sobre la bentonita delaminada empleando el clorhidrol (BD 2.2) y con el mayor porcentaje de hierro. Este comportamiento evidentemente se correlaciona con las propiedades fisicoquímicas del material, tales como el área superficial, la presencia de mesoporos y la mayor reducibilidad de la fase activa.

3.1. Introducción

En razón a que el agua es uno de los principales recursos naturales del planeta, es importante centrar la atención en su conservación y su reutilización ya que por causa de todas las actividades humanas, este recurso natural ha sido muy afectado y contaminado por sustancias altamente tóxicas y difíciles de degradar [1-5]. Durante los últimos años, se han identificado diferentes contaminantes como productos de cuidado personal, colorantes, medicamentos, pesticidas, plaguicidas, los cuales representan una problemática ambiental significativa para la salud de los seres vivos [1]. Esto se debe a que los métodos biológicos, físicos y químicos o convencionales que se llevan a cabo en las plantas de tratamiento de aguas residuales son poco eficientes para retirar y/o degradar estos contaminantes [6-8]. Por esta razón, surgen los métodos alternativos como los procesos de oxidación avanzada para degradar y mineralizar en su totalidad los contaminantes persistentes en las aguas residuales. Esto se da por la generación de especies altamente reactivas como son los radicales hidroxilos, que son los encargados de degradar los contaminantes presentes en el agua [10,11]. El proceso fenton es uno de los más estudiados y emplea especies de hierro (Fe^{+2} y Fe^{+3}) en presencia de un oxidante como el peróxido de hidrógeno para dar la formación de dichos radicales y generar el proceso de degradación sin llegar a subproductos más contaminantes [12-18].

Para este tipo de tratamientos es importante seleccionar el material que va a actuar como catalizador heterogéneo, donde dicho material posea diferentes propiedades fisicoquímicas que favorezcan y redunden en una excelente actividad catalítica [19-24]. Teniendo en cuenta lo descrito y lo que se ha mencionado en este documento, para la evaluación catalítica, la presente investigación se centró en la degradación de la amoxicilina que es considerada un contaminante emergente, a través del proceso Fenton, empleando catalizadores heterogéneos conformados por bentonitas delaminadas modificadas por diferentes metodologías que actúan como soportes catalíticos, y del hierro como fase activa en cantidades crecientes.

3.2. Parte experimental

Se evaluaron los nueve catalizadores sintetizados en la degradación de amoxicilina presente en agua por medio de la reacción tipo Fenton. Las condiciones de reacción elegidas en esta investigación se soportaron en los resultados de una tesis doctoral que se desarrolla en paralelo en la Pontificia Universidad Javeriana, en donde se han estandarizado las condiciones apropiadas para llevar a cabo esta degradación.

La reacción tipo Fenton de la amoxicilina en medio acuoso diluido se llevó a cabo en un reactor de vidrio tipo semi batch, recubierto totalmente con papel aluminio para evitar que la amoxicilina se degrade por efecto de la luz, ya que esta es fotosensible. A este reactor con una capacidad de 500mL se añadieron 250mL de una solución de amoxicilina con una concentración de 10ppm, a una temperatura de 25°C, presión atmosférica, agitación constante de 120 rpm y una carga de catalizador de 0.125 gramos. Se mantuvo un flujo de aire de 2mL/min y una adición de 2mL/h de peróxido de hidrógeno 0.1M (ver figura 3-1).



Figura 3-1: Esquema de reacción de oxidación de amoxicilina [9].

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

Se realizó el seguimiento de la reacción y la determinación de algunos subproductos de degradación mediante cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas MS-TQ, tipo triple cuádruplo de ionización por electrospray (ESI), (Shimadzu Nexera X2 - LCMSTQ 8060), con las siguientes condiciones cromatográficas: flujo isocrático durante 36 min. 80% fase móvil A y 20% fase móvil B, en un flujo y temperatura constante de 0,15 ml/min y 40°C respectivamente, (fase móvil A: Ácido Fórmico acuoso 0.1%; fase móvil B: Acetonitrilo), en una columna C18 (DP 2.2 μ m X ID 2,0 mm X L 150 mm – Shim-pack XR-ODS II); volumen de inyección 3 μ l. Los parámetros de adquisición del detector fueron los siguientes: modo de adquisición en modo positivo, rango de adquisición de 50 - 1000 m/z, voltaje de interfaz 5 kv, temperatura de interfaz: 300 °C, temperatura de la línea de desolvatación: 250°C, flujo de gas nebulizador (N₂): 3 L/min y un flujo de gas de secado y calentamiento de 10 L/min.

La concentración de la amoxicilina durante la reacción fue determinada a partir de alícuotas de 1mL del medio de reacción y 1mL de tiosulfato de sodio pentahidratado (Na₂S₂O₃.5H₂O Sharlau 99%) que tiene como función detener la reacción por presencia de los radicales. Las alícuotas fueron tomadas a los 5,10,15,20,25,30,50 y 60 minutos de haber iniciado la reacción. Posteriormente, estas muestras fueron centrifugadas por 3 minutos a 5000rpm y filtradas para obtener finalmente los viales con el medio de reacción para ser analizado por el equipo Shimadzu Nexera X2 - LCMSTQ 8060.

Se realizó un análisis por colorimetría de lixiviación a los medios de reacción después de 60 minutos mediante el equipo HI83399 Multiparameter Photometer with COD – HANNA, para determinar la cantidad de hierro presente en cada muestra. Se seleccionó el método específico para la determinación de hierro, con una sensibilidad de 0.001ppm. Posteriormente se diluyeron las muestras hasta un volumen de 25ml, se pusieron en contacto con el reactivo apropiado para la determinación, y se agitaron vigorosamente durante 30 segundos. La mezcla resultante fue transferida al porta

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

muestra en donde si hay presencia de hierro lixiviado, la muestra se tornará de coloración azul y dará la lectura cuantitativa de la cantidad presente.

3.3. Resultados y análisis

3.3.1. Reacción tipo Fenton para la degradación de amoxicilina.

Como se ha descrito anteriormente, la degradación de amoxicilina se dio por una reacción tipo Fenton en presencia de catalizadores de hierro soportados sobre bentonitas delaminadas, un flujo de aire continuo, adición de peróxido de hidrogeno como oxidante, agitación constante y en ausencia de luz. Como blanco de reacción se realizó un ensayo en el que el catalizador era la bentonita natural sin ningún tipo de modificación, en ausencia de aire y peróxido de hidrogeno, para establecer si se obtiene un proceso de oxidación o un proceso de adsorción.

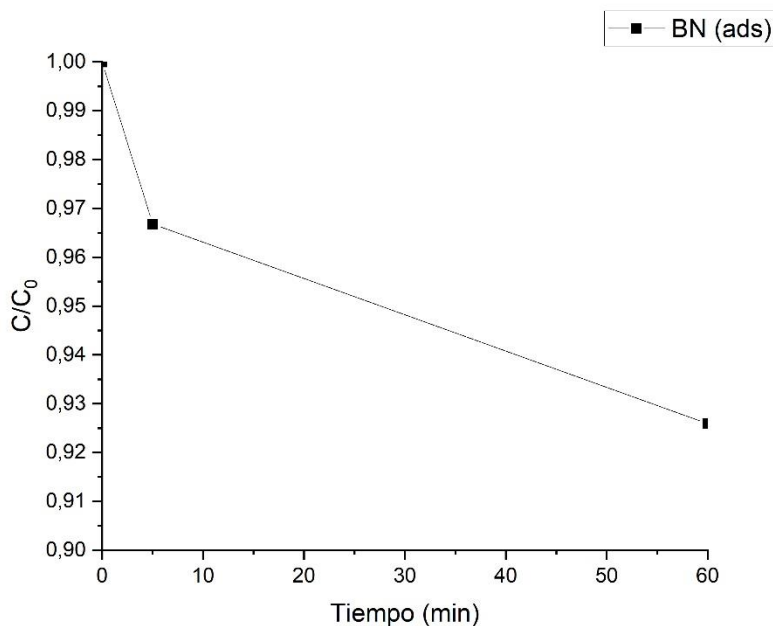


Figura 3-2: Desempeño catalítico de la bentonita natural en la transformación de la amoxicilina.

La figura 3-2 muestra el desempeño catalítico de la bentonita natural en ausencia de aire y peróxido de hidrogeno. Se observa que al cabo de 60 minutos solamente se

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

logra convertir un 7.41% de la amoxicilina presente en el medio de reacción, lo que evidencia que no hay transformación catalítica (no hay presencia de sitios activos-Fe, ni presencia de oxidante- H_2O_2 , ni del medio oxidante en la reacción- O_2) y que este bajo porcentaje obtenido, corresponde muy probablemente a procesos de adsorción sobre la superficie de la bentonita.

Se realizaron dos ensayos catalíticos adicionales con la bentonita natural (BN) y con la bentonita natural impregnada con 5% de hierro (BN 5% Fe). Estas reacciones se llevaron a cabo cumpliendo las condiciones descritas en el apartado 3.2 es decir, con presencia de H_2O_2 y de O_2 .

Como se observa en la figura 3-3 la bentonita natural al cabo de 60 minutos de reacción logra degradar 14% de la amoxicilina presente que, en comparación con el proceso de adsorción, revela un ligero aumento de la degradación del contaminante, esto en razón a que en su estructura hay presencia de iones Fe, que actúan en la reacción de oxido reducción dando la formación de los radicales hidroxilos. En cuanto al comportamiento catalítico de la bentonita natural impregnada con 5% de hierro, después de transcurridos 60 minutos de reacción, ésta logra degradar un 39%. Esto indica que la inserción y presencia de Fe en la superficie de la bentonita natural favorece el proceso Fenton para la degradación de la amoxicilina.

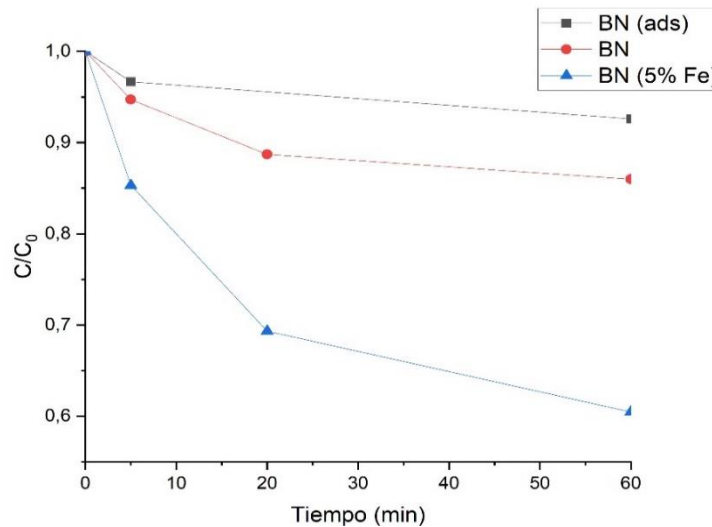


Figura 3-3: Desempeño catalítico de la bentonita natural y la bentonita natural impregnada con 5% de Fe en la reacción tipo Fenton para la degradación de la amoxicilina.

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

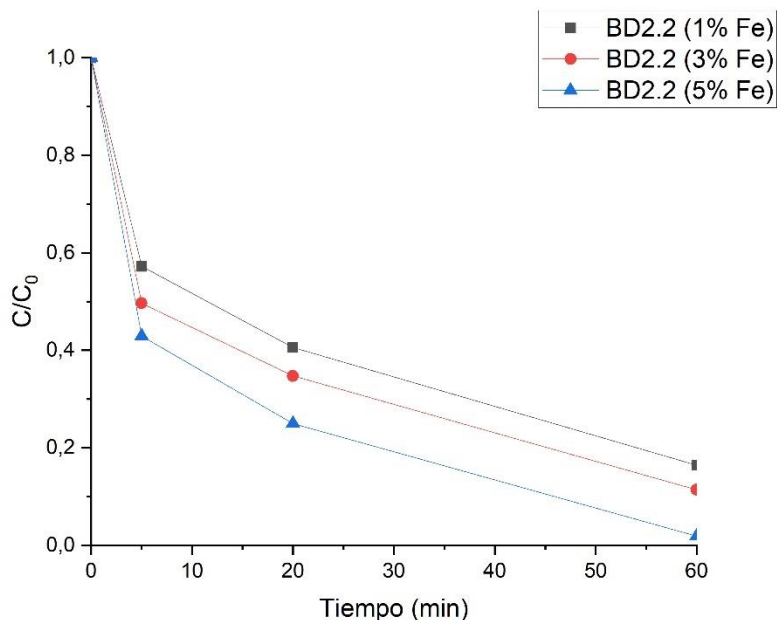


Figura 3-4: Desempeño catalítico de la serie de catalizadores preparados a partir de la bentonita delaminada BD2.2.

En la figura 3-4 se presenta el desempeño catalítico de los catalizadores sintetizados a partir de la bentonita delaminada BD2.2. Cabe resaltar que esta bentonita delaminada por el uso de clorhidrol en comparación a las otras bentonitas delaminadas, es la que presenta mejores propiedades texturales tal y como se describió en el capítulo 2. El catalizador BD2.2 1% Fe al cabo de 60 minutos de reacción permite un porcentaje de degradación de 83%, seguido por el catalizador BD2.2 3% Fe con un 88% y, finalmente el catalizador BD2.2 5% Fe que logra un 98% de degradación.

Es evidente que esta serie de catalizadores revela una excelente actividad catalítica en comparación a la de la bentonita natural, y la misma impregnada con Fe, lo que pone en evidencia que la modificación estructural que se le realizó a la bentonita natural a través del proceso de delaminación, es determinante para favorecer la actividad catalítica del material. Además, el aumento en el porcentaje de hierro

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

presente en los catalizadores es crucial en la degradación de la amoxicilina, ya que el catalizador con el mayor porcentaje de metal, BD2.2 5% Fe, logra la mayor degradación del emergente (98%).

Es importante subrayar que este comportamiento catalítico está igualmente asociado a las propiedades texturales que le confiere el soporte a esta serie de catalizadores, puesto que una elevada área superficial y la mayor presencia de mesoporos favorecen la dispersión de la fase activa y, probablemente, el número de sitios activos disponibles para que se lleve a cabo la reacción de oxidación.

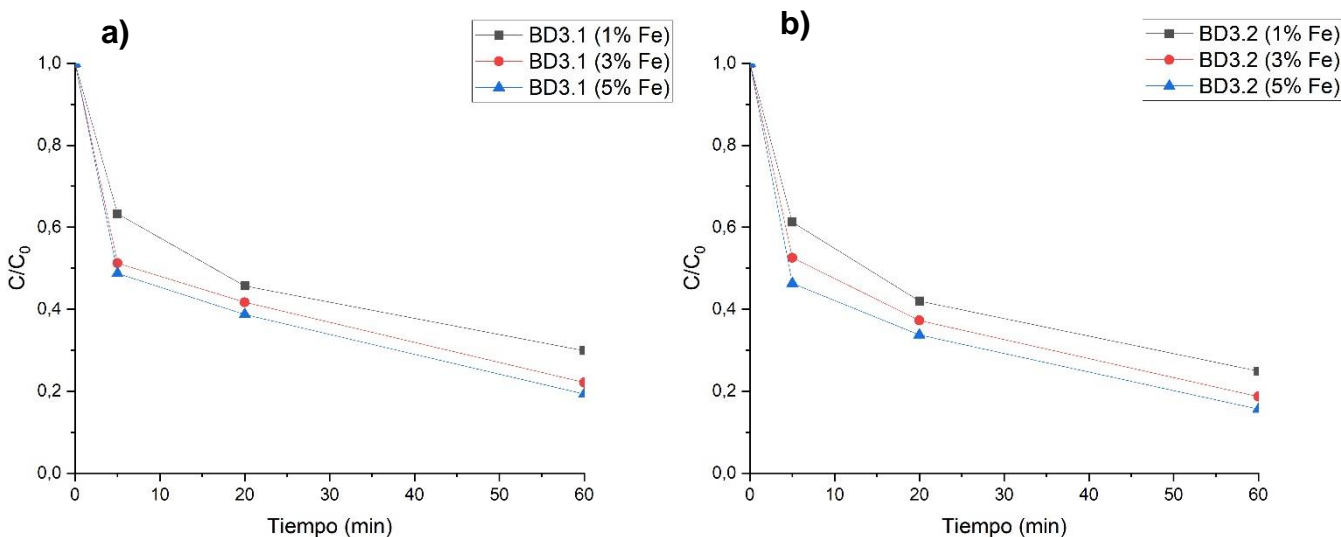


Figura 3-5: Desempeño catalítico en la reacción tipo Fenton de la serie de catalizadores preparados a partir de la bentonita delaminada BD3.1 (a) y BD3.2 (b).

Con respecto a la serie de catalizadores obtenidos a partir de las bentonitas delaminadas por el uso de nitrógeno líquido ya sea de forma directa (BD3.1) o de forma externa (BD3.2), se observa un comportamiento similar a la de la serie de catalizadores conformados por la bentonita delaminada por el uso de clorhidrol BD2.2. Esto se confirma en la figura 3-5a, donde el catalizador que logra una mayor degradación de amoxicilina es el BD3.1 5% Fe el cual después de 60 minutos de reacción, degrada un 80%, seguido por el BD3.1 3% con un 78% y finalmente el BD3.1 1% con una degradación de 70%. El mismo comportamiento se obtiene en la

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

serie BD3.2 (figura 3-5b), donde el catalizador que logra una mayor degradación de la amoxicilina es el BD3.2 5% Fe que después de 60 minutos de reacción degrada 84%, seguido por el BD3.2 3% con un 81% y finalmente el BD3.2 1% un 75% de degradación del emergente.

Aunque los porcentajes de degradación de la amoxicilina no difieren grandemente y con todos los catalizadores se logra una excelente transformación, es evidente que la serie que muestra la mayor actividad es aquella obtenida por la delaminación de la arcilla empleando la metodología del clorhidrol (ver figura 3-6).

El comportamiento catalítico de los materiales se correlaciona con sus propiedades texturales siendo más activos aquellos que presentan la mayor área superficial y mayor contenido de mesoporosidad. Igualmente es muy importante el excelente porcentaje de reducibilidad del metal que se logra sobre los materiales delaminados en comparación con la arcilla sin modificar, revelando los beneficios del tratamiento realizado para la obtención de soportes catalíticos adecuados.

Aunque los catalizadores obtenidos de la arcilla delaminada por métodos criogénicos no fueron los más activos, es necesario subrayar que el comportamiento catalítico es excelente, y que estos materiales, se logran obtener en mucho menores tiempos de síntesis.

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

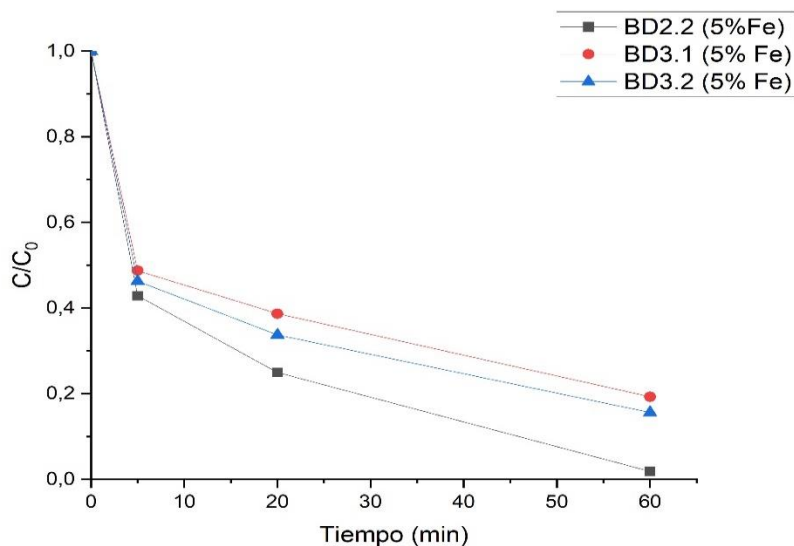


Figura 3-6: Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores con mayor porcentaje de hierro.

3.3.2. Lixiviación

Se realizó un análisis de la lixiviación de la fase activa con el fin de determinar si la actividad catalítica obtenida está dada por un proceso de catálisis homogénea o de catálisis heterogénea y, además, para establecer la estabilidad de los catalizadores en el medio de reacción (si hay liberación de iones Fe al medio, puede darse la posterior formación de lodos [14-18]). El análisis se llevó a cabo después de transcurridos 60' de reacción.

En la figura 3-7 se ilustran los resultados de la prueba de estabilidad realizada para el catalizador BN 5% Fe (figura 3-7b) y BD2.2 5% Fe (figura 3-7c). Los resultados obtenidos arrojan que en el caso del catalizador BN 5% Fe hay una lixiviación de la fase activa de 1.572mg/L, mientras que para el catalizador BD2.2 5% Fe hay una lixiviación de 0.065mg/L.

En efecto, el proceso de delaminación de la bentonita natural es crucial ya que un aumento en el área superficial y la mayor mesoporosidad, favorecen la inserción de la fase activa y, en consecuencia, una mínima lixiviación de la misma. En ese orden

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

de ideas, la actividad catalítica atribuida al catalizador BN 5% Fe en la degradación de amoxicilina presente en agua está muy probablemente gobernada por un proceso de catálisis homogénea, en comparación con el catalizador BD2.2 5% Fe, donde la degradación se da por un proceso de catálisis heterogénea, ya que la oxidación de la molécula de amoxicilina se verifica sobre los sitios activos de Fe anclados en la superficie de la bentonita delaminada.

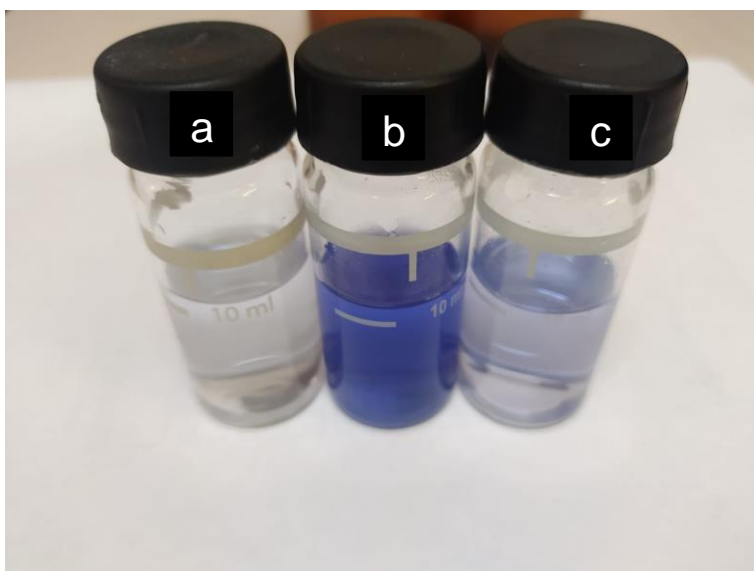


Figura 3-7: Resultado de lixiviación de hierro: (a) Patrón, (b) BN 5% Fe y (C) BD2.2 5% Fe.

3.3.3. Esquema de fraccionamiento de la molécula de amoxicilina

A partir de los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados, se realizó un análisis minucioso de los espectros de masas de cada una de las reacciones, con el fin de elucidar los posibles fraccionamientos de la molécula de amoxicilina por la reacción Fenton. Trovó y colaboradores en 2011 [25] determinaron los posibles fraccionamientos de la molécula de amoxicilina que aparecen en la Tabla 3-1 como los más probables. En base a este estudio, se evaluaron los fraccionamientos obtenidos en esta investigación.

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

Los resultados obtenidos para la bentonita natural (BN) y la bentonita natural con 5% Fe, revelan dos fragmentos, uno con fórmula molecular $C_{11}H_{14}N_3O_3S$ y una masa calculada de 268.07 y otro con fórmula molecular $C_8H_{15}N_2O_3S$ y una masa calculada de 219.06 m/z. Cabe resaltar que la fórmula molecular de la amoxicilina es $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ y el peso molecular es de 365g/mol.

Estos resultados revelan que no se tiene una degradación importante de la amoxicilina después de 60 minutos de reacción sobre los materiales- soportes, sin modificar.

La Tabla 3-2 resume los fragmentos obtenidos de la degradación de la amoxicilina sobre los catalizadores con 5% de Fe sobre las diferentes bentonitas delaminadas. En general, el comportamiento de los tres catalizadores BD2.2 5% Fe, BD3.1 5% Fe y BD3.2 5% Fe conduce a los fraccionamientos reseñados en la tabla e ilustrados en la figura 3-8, donde C_1 corresponde a un fragmento de fórmula molecular $C_{15}H_{20}N_3O_6S$ con una masa calculada igual a 370.10 m/z, C_2 un fragmento con fórmula molecular $C_8H_{13}N_2O_3S$ y una masa calculada de 217.06 m/z, C_3 con fórmula molecular $C_8H_{13}NO_2$ y una masa calculada de 154.08 m/z, C_4 con fórmula molecular $C_5H_6NO_2S$ y una masa calculada de 144.00 m/z, C_5 con fórmula molecular $C_7H_{10}NO$ y una masa calculada de 124.07 m/z y finalmente C_6 con fórmula molecular C_2H_8NO y una masa calculada de 62.08 m/z.

En relación con los fragmentos obtenidos por la serie de catalizadores con menor porcentaje de fase activa (1%) BD2.2 1% Fe, BD3.1 1% Fe y BD3.2 1% Fe al cabo de 60 minutos, encontramos como último fragmento un compuesto de fórmula molecular $C_8H_{13}NO_2$ y una masa calculada de 154.08 m/z. Mientras que para la serie de catalizadores con 3% de fase activa, BD2.2 3% Fe, BD3.1 3% Fe y BD3.2 3% Fe, el ultimo fragmento tiene una fórmula molecular $C_7H_{10}NO$ y una masa calculada de 124.07 m/z.

Es evidente que los catalizadores con mayor contenido de fase activa, presentan una mayor degradación de la amoxicilina y, por lo tanto, un mayor fraccionamiento de la

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

molécula inicial, en comparación con los catalizadores con menor contenido de hierro (1%).

Los catalizadores con 5% de hierro soportado sobre cualquier arcilla delaminada son capaces de degradar la amoxicilina hasta compuestos de masa molecular mucho más pequeña, sin que en los 60' de reacción se alcance una oxidación completa del contaminante (CO₂ y agua).

Estos resultados revelan diferencias entre los fragmentos obtenidos de la amoxicilina por la reacción Fenton con los catalizadores con diferentes cargas de hierro, sin importar el soporte empleado (arcilla delaminada). Es necesario subrayar que el proceso de delaminación de la bentonita con el uso de nitrógeno líquido empleando mucho menores tiempos de síntesis, favorece las propiedades texturales del material y permite obtener excelente actividad catalítica en la degradación de amoxicilina.

Tabla 3-1: Fragmentos protonados de la degradación de amoxicilina luego de 90 minutos de reacción [25].

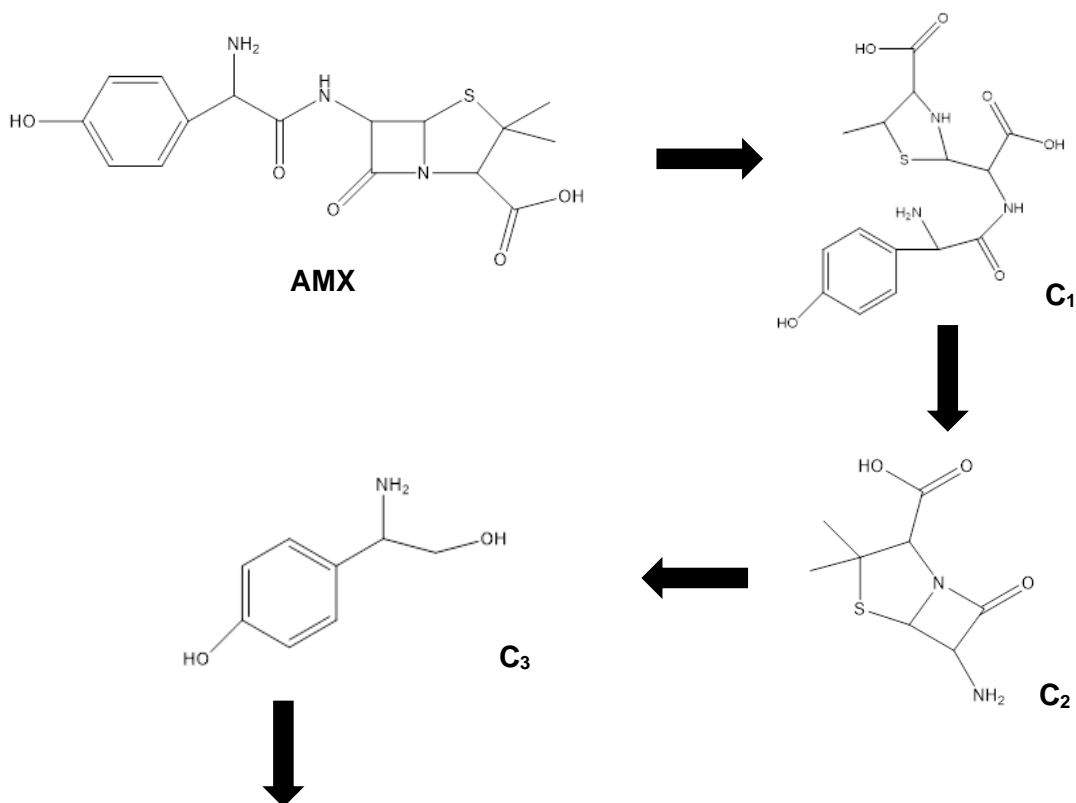
Compuesto	Fragmento	Masa Calculada (m/z)
Amoxicilina	C ₁₆ H ₂₀ N ₃ O ₅ S	366.11
	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ NaS	388.09
	C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₅ S	349.08
	C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O ₄ S	321.08
	C ₁₀ H ₁₀ NO ₂ S	208.04
	C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160.04
	C ₄ H ₄ NOS	114.01

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

Tabla 3-2: Fragmentos protonados de la degradación de amoxicilina por una reacción Fenton.

Compuesto	Fragmento	Masa Calculada (m/z)
Amoxicilina	C₁ = C ₁₅ H ₂₀ N ₃ O ₆ S	370.10
	C₂ = C ₈ H ₁₃ N ₂ O ₃ S	217.06
	C₃ = C ₈ H ₁₃ NO ₂	154.08
	C₄ = C ₅ H ₆ NO ₂ S	144.00
	C₅ = C ₇ H ₁₀ NO	124.07
	C₆ = C ₂ H ₈ NO	62.08

Comparando los productos obtenidos por la reacción fotocatalítica reportada por Trovó y colaboradores [25], se evidencia que los materiales desarrollados en esta investigación alcanzan rompimientos a moléculas más pequeñas, lo que aumentaría la probabilidad de conducir a mayores degradaciones del emergente con el incremento del tiempo de reacción.



Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

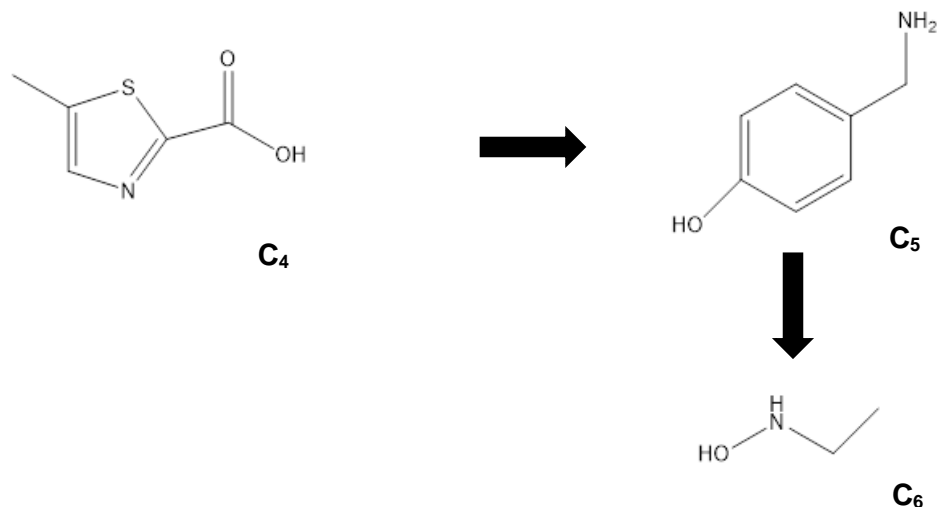


Figura 3-8: Posibles estructuras de los fraccionamientos de la molécula de amoxicilina obtenidos con los catalizadores BD2.2 5% Fe BD3.1 5% Fe y BD3.2 5% Fe

3.4. Conclusiones

La delaminación de la bentonita natural juega un papel fundamental en la actividad catalítica ya que, con este proceso de modificación, se obtienen sólidos con propiedades texturales óptimas para ser empleados como soportes catalíticos que favorecen la inserción del hierro y mejoran su dispersión.

Todos los catalizadores sintetizados son activos y selectivos hacia moléculas de menor masa molecular en la degradación de amoxicilina. La serie de catalizadores obtenidos a partir de la bentonita delaminada por el uso de clorhidrol presentan los mejores porcentajes de degradación. De los tres catalizadores con mayor porcentaje de hierro, el más activo es el BD2.2 5% Fe con una conversión cercana al 100%.

La lixiviación del hierro es de 0.065mg/L cuando está soportado en las arcillas delaminadas, mientras que, si éste es soportado en una arcilla sin modificar, la lixiviación es de 1.572mg/L. Este resultado confirma que el proceso de delaminación de la arcilla es fundamental para la inserción de una fase activa estable durante el proceso catalítico en medio acuoso.

3.5. Bibliografía

1. UNICEF & WHO. Progress on Household Drinking Water, Sanitation and Hygiene 2000-2017. Unicef/Who 2019, 140.
2. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. J. C. T. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*, 41(1-3), 207-219.
3. Mohapatra, D., Brar, S., Tyagi, R., Picard, P., & Surampalli, R. Y. (2014). Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Science of the Total Environment*, 470, 58-75.
4. Yang, Y., Ok, Y., Kim, K., Kwon, E., & Tsang, Y. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596, 303-320.
5. Jaimes, J. y Vera, J. (2020). Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización. *Informador Técnico*, 84 (2). <https://doi.org/10.23850/22565035.2305>.
6. Barreto, R. (2017). Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México.
7. Briceño, M., & Casas, M. (2020). Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería. Fundación Universidad de América.
8. WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption 2016 - 2018 Early implementation. November 2018 ISBN: ISBN 978-92-4-151488-0
9. Sanabria, N. (2009). Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
10. Fast, S., Gnaneswar, V., Truax, D., Martin, J., & Magbanua, B. (2017). *Environmental Processes*, 4, 283-302.
11. Liu, X., Sang, Y., Yin, H., Lin, A., Guo, Z., & Liu, Z. (2018). Progress in the mechanism and kinetics of Fenton reaction. *MOJ Ecol. Environ. Sci*, 3, 11-15.
12. Wang, J., & Bai, Z. (2017). Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 312, 79-98.
13. Fenton, Henry. J. (1894). *Journal of the Chemical Society*. 65 (1894) 899.
14. Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2014). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572. doi:10.1016/j.jece.2013.10.011.
15. García, J., Castellanos, M., Uscátegui, Á., Fernández, J., Pedroza, A. & Daza, C.. (2012). *Universitas Scientiarum*, 17(3), p.303.
16. Hamd, W., & Dutta, J. (2020). Heterogeneous photo-Fenton reaction and its enhancement upon addition of chelating agents. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, 303-330.
17. Chamarro, E., Marco, A., & Esplugas, S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water research*, 35(4), 1047-1051.
18. Luna, A., Chiavone-Filho, O., Machulek Jr, A., de Moraes, J., & Nascimento, C. (2012). Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2, 4-DCP and 2, 4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration. *Journal of environmental management*, 111, 10-17.
19. Ayodele, O., Lim, J., & Hameed, B. (2012). Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis A: General*, 413-414, 301–309. doi:10.1016/j.apcata.2011.11.023.
20. Weng, X., Sun, Q., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Chemosphere*, 103, 80–85. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.11.

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

21. Zha, S., Cheng, Y., Gao, Y., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, 255, 141–148. doi:10.1016/j.cej.2014.06.057
22. Machado, S., Pacheco, J., Nouws, H., Albergaria, J., & Delerue-Matos, C. (2016). Green zero-valent iron nanoparticles for the degradation of amoxicillin. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(5), 1109–1118. doi:10.1007/s13762-016-1197-7.
23. Kalantary, R. R., Farzadkia, M., Kermani, M., & Rahmatinia, M. (2018). Heterogeneous electro-Fenton process by Nano-Fe₃O₄ for catalytic degradation of amoxicillin: Process optimization using response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4644–4652. doi:10.1016/j.jece.2018.06.043.
24. Zhao, J., Sun, Y., Zhang, Y., Zhang, B.-T., Yin, M., & Chen, L. (2020). Heterogeneous activation of persulfate by activated carbon supported iron for efficient amoxicillin degradation. *Environmental Technology & Innovation*, 101259. doi:10.1016/j.eti.2020.101259.
25. Trovó, A., Pupo, R., Agüera, A., Fernandez, A., & Malato, S. (2011). *Water Research*, 45 (3), 1394 – 1402.
26. Klauson, D., Babkina, J., Stepanova, K., Krichevskaya, M., & Preis, S. (2010). Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. *Catalysis Today*, 151(1-2), 39–45. doi:10.1016/j.cattod.2010.01.015.

Capítulo 3. Actividad Catalítica. Degradación de amoxicilina por medio de la reacción tipo Fenton

Capítulo 4

Conclusiones Generales

Los objetivos planteados en la presente tesis de maestría estuvieron orientados a evaluar el efecto del contenido de hierro sobre arcillas delaminadas por diferentes metodologías para la degradación de amoxicilina presente en agua. Esta investigación se abordó inicialmente con la modificación de la bentonita natural por diferentes metodologías de delaminación, con la finalidad de acondicionar las propiedades fisicoquímicas del material para ser usado como soporte catalítico. Luego se procedió a la inserción del hierro en cantidades crecientes (1, 3 y 5%) a través de impregnación sobre las arcillas delaminadas. Finalmente se realizaron los ensayos catalíticos en la degradación de amoxicilina por la reacción tipo fenton con los catalizadores sintetizados.

Dando respuesta a los objetivos planteados y con los resultados obtenidos de esta investigación, se puede concluir:

- Los resultados de difracción de rayos X y sortometría de nitrógeno confirman que el proceso de delaminación de bentonita natural por las tres metodologías propuestas fue exitoso. Los sólidos delaminados tienen una mayor área superficial, mejor distribución de tamaño de poro, predominan los mesoporos y hay un mayor volumen de poro.
- De otro lado, los resultados de difracción de rayos X para los catalizadores obtenidos confirman que no hay modificación de las fases esmectíticas del soporte durante el proceso de impregnación.
- La delaminación de la arcilla contribuye a mejorar el proceso reductivo del metal soportado.

Anexo A

- Las mejores propiedades estructurales, texturales y reductivas se logran con el catalizador obtenido a partir de la arcilla delaminada con el método de clohidrol (BD2.2).
- La delaminación de la bentonita natural juega un papel fundamental en la actividad catalítica ya que, con este proceso de modificación, se obtienen sólidos con propiedades texturales óptimas para ser empleados como soportes catalíticos que favorecen la inserción del hierro y mejoran su dispersión.
- Todos los catalizadores sintetizados son activos y selectivos hacia moléculas de menor masa molecular en la degradación de amoxicilina. La serie de catalizadores obtenidos a partir de la bentonita delaminada por el uso de clorhidrol presentan los mejores porcentajes de degradación. De los tres catalizadores con mayor porcentaje de hierro, el más activo es el BD2.2 5% Fe con una conversión cercana al 100%.
- La lixiviación del hierro es de 0.065mg/L cuando está soportado en las arcillas delaminadas, mientras que, si éste es soportado en una arcilla sin modificar, la lixiviación es de 1.572mg/L. Este resultado confirma que el proceso de delaminación de la arcilla es fundamental para la inserción de una fase activa estable durante el proceso catalítico en medio acuoso.

Anexo A

RESULTADOS TANGIBLES DE LA INVESTIGACIÓN

Se participó en el XII Simposio Colombiano de Catálisis realizado en la Universidad Industrial de Santander (UIS) el 29 y 30 de noviembre de 2021, modalidad virtual, con la ponencia oral titulada **“Catalizadores de Fe soportados sobre bentonita delaminada para la degradación de amoxicilina presente en agua”**.



