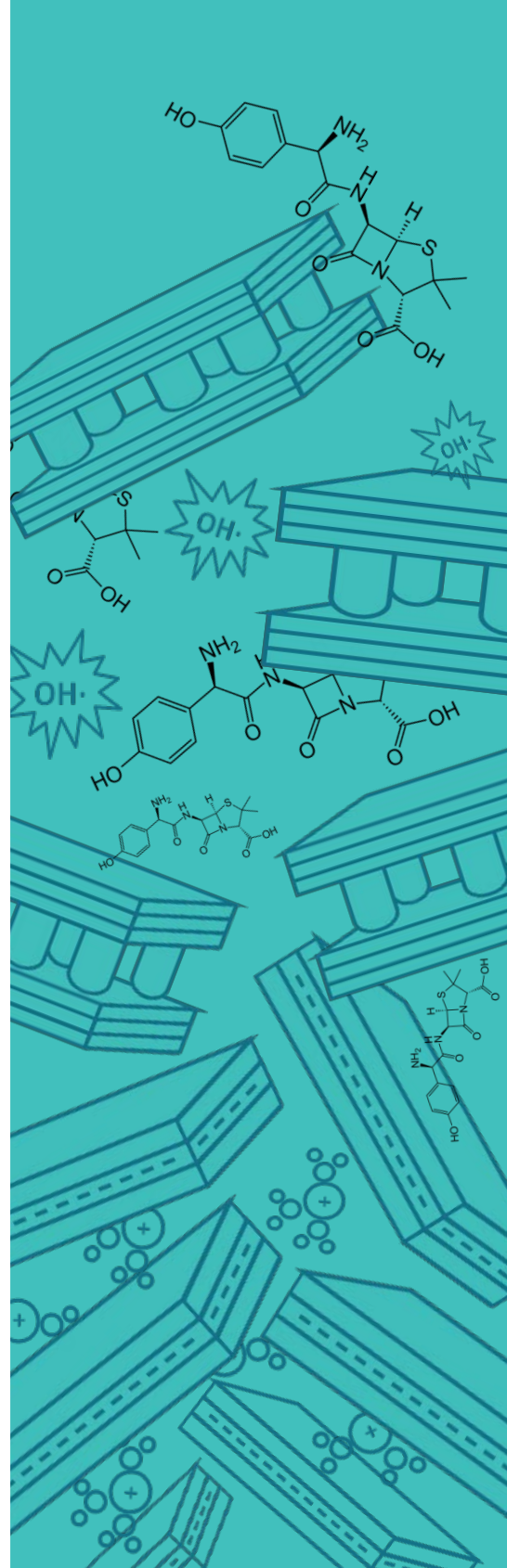


Proyecto Integrador Profesional

Ingeniería Química

Año: 2020

Degradación de contaminantes emergentes mediante la técnica Fenton Heterogéneo empleando arcillas pilareadas como fuente de hierro



Universidad
Nacional del Comahue
Neuquén Capital



Autora:

Laura Mayans

Directores:

Luciano Carlos

Eugenia Roca Jalil

A mamá, a papá y a Alan

Contenido

Contenido	4
1. Agradecimientos	6
2. Resumen.....	8
2.1. Resumen	8
2.2. Abstract.....	9
3. Introducción	10
3.1. El Agua.....	10
3.2. Contaminantes emergentes	14
3.3. Depuración de aguas	18
3.4. Técnicas de oxidación avanzadas	21
3.5. Procesos Fenton y Foto Fenton	25
3.6. Introducción a los minerales arcillosos: el material de partida.....	29
3.7. Arcillas pilareadas	35
4. Objetivos	39
5. Materiales y métodos	40
5.1. Reactivos	40
5.2. Amoxicilina como contaminante modelo.....	41
5.3. Síntesis de arcillas pilareadas de hierro.....	46
5.4. Técnicas de caracterización de sólidos	50
5.4.1. Difracción de Rayos X (DRX) de polvos.....	50
5.4.2. Isotherma de adsorción de Nitrógeno	54
5.4.3. Análisis químico	57

5.4.4.	Espectroscopia de absorción de infrarrojo (IR)	60
5.4.5.	Microscopía de transmisión electrónica (TEM).....	62
5.4.6.	Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	64
5.5.	Cuantificación del Contaminante Emergente: técnicas de determinación de amoxicilina.	67
5.5.1.	Espectroscopia de absorción UV-Vis	67
5.5.2.	Cromatografía líquida de alta presión (HPLC)	69
5.6.	Técnicas de cuantificación de Fe^{+2} y Fe^{+3}	71
5.6.1.	Determinación colorimétrica de Fe^{+2}	71
5.6.2.	Determinación colorimétrica de Fe^{+3}	71
5.7.	Simulador solar	73
6.	Resultados	74
6.1.	Caracterización del sólido	74
6.2.	Remoción de amoxicilina con FePILC.....	85
6.2.1.	Adsorción	85
6.2.2.	Fenton heterogéneo sin luz.....	88
6.2.3.	Foto-Fenton heterogéneo	95
6.3.	Reutilización del material	99
7.	Conclusiones.....	101
8.	Referencias	103

1. Agradecimientos

Muchas personas acompañaron mi camino largo y sinuoso, pero siempre apasionado, a lo largo de mi formación universitaria. A todas aquellas que me hicieron amar como lo hice esta etapa de mi vida, les debo un sincero agradecimiento.

A mis amigos de afuera de la facu, por todavía estar ahí, y haber sabido entender los tiempos y las postergaciones. Por la paciencia y el cariño con la que me escucharon hablar siempre de lo mismo. Porque sin haberlo vivido, supieron ponerse en mi lugar tantas veces.

A Sami que siempre sabe hacerme reír. Por esperar y respetar mis tiempos locos (que espero que ya no lo sean tanto). Porque nuestra amistad desconoce el paso del tiempo.

A Ani y a Agus, en quienes me apoyé tantas veces. Por siempre darme ánimos para seguir adelante. Por esperarme con una sonrisa, y porque sé que siempre van a estar acompañándome en lo que emprenda.

A Fletcher y a mi tropilla querida, la de ahora y la de siempre. Por abrirme las puertas a esa realidad paralela que es el tango. Imprescindible refugio de mentes agobiadas que no saben detenerse por sí solas.

A los docentes y mentores que creyeron en mí y me permitieron crecer en esta Universidad. Desarrollarme como investigadora, como docente, como alumna, como persona.

Al departamento de estadística, por promover el crecimiento de todos sus integrantes. Porque más que directores, compañeros, mentores y docentes, encontré en ese grupo verdadera contención a lo largo de estos años.

A la facultad de economía, por adoptarme cariñosamente y nunca echarme del aula 4.

A mis amigos y amigas de la facu. Lia, Adri, Anto, Vicky, Raque y tantos más. Por los mates lavados, por las miradas cómplices, por los pizarrones rayados y las cartulinas que

supieron invadir paredes, puertas y espejos. Por las jornadas interminables. Por las risas, por los llantos. Por entender mis métodos –a veces poco tradicionales-, y por dejarme incorporar también los suyos. Por estar siempre presentes, y darme apoyo desde un lugar que sólo un compañero y un amigo puede dar.

A mis abuelos, mis fans número uno. Por valorar todo lo que hago con orgullo. Por motivarme a que siempre siga mis sueños. Por creer en mí.

A Santi, por su paciencia y su amor. Por acompañarme en cada caída, y quedarse a verme levantar quizá algo más cansada, pero cada vez más fuerte. Por emocionarse a veces más que yo cuando logro enfrentar mis temores. Por quedarse firme a mi lado en los momentos más difíciles.

A mi familia, por su incansable propósito de convencerme capaz de lograr todo lo que me proponga. A Alan, que siempre sabe qué decir desde su mundo sereno. A papá, por siempre ponerse en mi lugar, y hacer todo para ayudarme. Porque su tenacidad fue mi ejemplo durante todos estos años. A mamá. Por apoyarme en todas mis ideas locas. Por ese poder mágico que tiene de hacerme sentir bien, y responder a cualquier circunstancia con una sentida sonrisa. Su alegría es mi ejemplo a seguir.

Porque mis logros no son nada sin la gente que me acompañó en el camino. Gracias

2. Resumen

2.1. Resumen

Debido a su aparición y persistencia en ecosistemas acuáticos -incluso a bajas concentraciones-, los antibióticos han sido clasificados como contaminantes emergentes en los últimos años. La mayoría de estos fármacos son refractarios a los métodos convencionales de tratamiento de aguas, por lo que el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías eficaces para la eliminación de antibióticos farmacéuticos de las aguas residuales es de gran interés para la comunidad científica. Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se plantean como una solución en el tratamiento de aguas que contienen estos tipos de contaminantes. Estas técnicas se basan en la formación de especies altamente reactivas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$), que son capaces de degradar a los contaminantes logrando la mineralización del efluente. En este contexto, las arcillas pilareadas como soporte de hierro han demostrado ser efectivas como catalizadores heterogéneos en los procesos Fenton. El objetivo del presente trabajo fue estudiar el desempeño de una arcilla pilareada con hierro en la técnica foto-Fenton para la degradación de amoxicilina, seleccionada como antibiótico modelo. Para este fin, se sintetizó la arcilla pilareada de hierro (FePILC) a partir de una bentonita regional. El material se caracterizó por DRX, FTIR, Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, TEM, VSM y AAS. Los experimentos fotoquímicos fueron realizados empleando un simulador solar como fuente de irradiación. Los resultados revelaron que la degradación de la amoxicilina depende del pH de la solución, de la concentración inicial de FePILC, de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno y de la exposición a la luz solar. La remoción de amoxicilina presentó la contribución de vías de adsorción y de degradación oxidativa. La arcilla pilareada mostró mayor actividad catalítica en las siguientes condiciones: pH 3, 1.36 mM de peróxido de hidrógeno, 100 mg/L de FePILC y bajo simulador solar. Las arcillas pilareadas mostraron una buena estabilidad en los tratamientos oxidativos ya que las cinéticas de lixiviación del hierro mostraron la presencia de iones Fe^{+2} y Fe^{+3} en concentraciones de trazas (menos de 3 ppm) para todos los ensayos evaluados. Ante la baja lixiviación demostrada por el material, se estudió la capacidad de reutilización del mismo, alcanzándose una degradación completa del contaminante en tres ciclos de oxidación bajo las condiciones más efectivas ya mencionadas.

2.2. Abstract

Due to their appearance and persistence in aquatic ecosystems -even at low concentrations- antibiotics have been classified as emerging pollutants in recent years. Most of these drugs are refractory to conventional water treatment methods, so the development of new materials and effective technologies for the removal of pharmaceutical antibiotics from wastewater is of great interest to the scientific community. Advanced oxidation processes (PAOs) are proposed as a solution in the treatment of waters that contain these type of pollutants. These techniques are based on the formation of highly reactive species, mainly the hydroxyl radical ($\text{HO}^\bullet$), which are capable of degrading the pollutants, achieving the mineralization of the effluent. In this context, iron-pillared clays have proven to be effective as heterogeneous catalysts in Fenton processes. The objective of this work was to study the performance of an iron-pillared clay in the photo-Fenton technique for the degradation of amoxicillin, selected as a model antibiotic. For this purpose, iron pillared clay (FePILC) was synthesized from a regional bentonite. The material was characterized by XRD, FTIR, N_2 adsorption-desorption isotherms at 77° K, TEM, VSM and AAS. The photochemical experiments were carried out using a solar simulator as irradiation source. The results revealed that amoxicillin degradation depends on the pH of the solution, the initial concentration of FePILC, the initial concentration of hydrogen peroxide and the exposure to sunlight. Amoxicillin removal was explained by the contribution of adsorption and oxidative degradation pathways. The pillared clay showed the best catalytic activity under the following conditions: pH 3, 1.36 mM of hydrogen peroxide, 100 mg/L of FePILC and under solar simulator. The pillared clays showed good stability in the oxidative treatments since the leaching kinetics of iron showed the presence of Fe^{+2} and Fe^{+3} ions in trace concentrations (less than 3 ppm) for all the evaluated tests. Given the low leaching demonstrated by the material, the reusability of the material was studied, achieving complete degradation of the contaminant in three oxidation cycles under the most effective conditions already mentioned.

3. Introducción

3.1. El Agua

A lo largo de millones de años, el agua ha dibujado los escenarios de la vida sobre la superficie de nuestro planeta. Desde la vasta biodiversidad de los océanos donde reina la abundancia, a la ardua vida de las especies que luchan por sobrevivir en la escasez del desierto, la presencia de agua es indispensable para la existencia de organismos vivos en los distintos ecosistemas de la Tierra.

En todos ellos, el acceso al agua potable condiciona la vida de los seres humanos. Las frecuentes lluvias y el curso de grandes ríos fueron factores determinantes para la organización de los centros de población. De esta dependencia surgieron diferentes formas de vivir, con distintos sistemas económicos y una inmensa variedad cultural.

El 70% de la superficie terrestre está cubierta con agua, pero solo el 3% del agua es dulce. De ésta, 90% es inaccesible: se encuentra en la atmósfera, en el subsuelo, o congelada en glaciares y casquetes polares. Esto deja menos del 1% del agua del mundo disponible y apta para el consumo humano. Se trata del agua superficial de los ríos y lagos. De fácil acceso y consecuentemente, la más consumida y explotada por animales y humanos, es también la más afectada por su contaminación [1].

El agua dulce y superficial está distribuida de manera muy desigual sobre los continentes. Las zonas áridas, semiáridas y subhúmedas, que recogen sólo el 2% del agua de lluvia, ocupan el 41% de la superficie terrestre y son habitadas por más del 38% de la población humana [1,2]. La inherente fragilidad ecológica de estas regiones, las condiciones climáticas adversas -en particular, las recurrentes sequías- y la sobre explotación humana, intensifican la desertificación y con ella, la pérdida de diversidad biológica y la disparidad en la distribución de agua dulce superficial en el mundo.

En Argentina más de la mitad del territorio (51.1%) se encuentra bajo condiciones geográficas áridas, constituyendo ecosistemas con alta vulnerabilidad ante cambios climáticos y desertificación [2,3]. Por su parte, la Patagonia, como otras regiones áridas del país, ha sufrido procesos de degradación tanto de origen antrópico (como el sobre pastoreo), como de origen natural; éste último relacionado con el clima frío y seco de la región, que incluye fuertes sequías y erosión hídrica y eólica [2,4]. A lo largo de todo el país, actividades productivas que propician el descuido y la contaminación del medio ambiente (como la deforestación, la sobreexplotación agraria, el mono cultivo y la contaminación asociada a la explotación minera e hidrocarburífera), sobrecargan la capacidad natural y destruyen ecosistemas. Este uso irresponsable de los recursos, transforma terrenos fértiles en áridas extensiones de arena, y provoca que fuentes de agua fresca que nutren y dan vida a los poblados, con el tiempo constituyan un riesgo para su salud, poniendo en peligro la existencia de miles de especies [1,5].

No obstante a su creciente escasez, la demanda mundial de agua dulce de los sectores industriales y domésticos no deja de aumentar. Según el informe publicado por las Naciones Unidas “Word Water Development Report” [6], el consumo de agua se ha ido incrementando alrededor de 1% por año desde 1980, conducido por una combinación de crecimiento poblacional, desarrollo socioeconómico y cambio en los patrones de consumo y de producción. Se espera que esta demanda siga aumentando a una velocidad similar hasta 2050, acumulando un incremento de 20 a 30% sobre el nivel de consumo actual.

Los informes del programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente estiman que para el año 2025 dos de cada tres seres humanos vivirá en países con escasez moderada o severa de agua [1]. A raíz de esto, hay proyecciones que indican que las fuentes de agua potable serán en el futuro el mayor foco de conflictos bélicos [7]. En este país por su parte, son más de 7 millones las personas que no acceden al recurso por deficiencias de infraestructura, problemas de contaminación o falta de disponibilidad [5].

El agua es esencial para el desarrollo humano. Como tal, su resguardo debería ser una prioridad para toda la comunidad mundial. La disponibilidad de agua potable y su

saneamiento son reconocidos como derechos humanos básicos ya que son indispensables para mantener una vida saludable y digna. Las leyes de derecho internacional obligan a los estados a trabajar para lograr el acceso universal al agua y a su saneamiento [8]. Sin embargo, a pesar de la importancia vital de este recurso, la provisión de agua potable ha estado plagada de una falta crónica de apoyo político, pobre gobernabilidad e insuficiente y escasa inversión. La falta de agua deja millones de personas en todo el planeta condenadas a la pobreza, enfermedad, expuestas a desastres ambientales relacionados con la desertificación, sufriendo incluso inestabilidad política y otros conflictos sociales asociados a la crisis [1,9]. Es menester que los gobernantes actuales empiecen a valorar comprometidamente este recurso y se construyan sociedades que lo usen sabiamente y con responsabilidad.

La calidad del agua potable puede ser un factor determinante en el bienestar y en la salud humana. El consumo de agua “potable” contaminada con materia fecal ha sido causante de millones de muertes a lo largo de la historia. Aunque todavía hay epidemias ocasionales de enfermedades bacterianas y virales producidas por agentes infecciosos transportados en el agua, éstas están bien controladas y el agua potable en los países tecnológicamente desarrollados está ahora notablemente libre de los agentes causantes de enfermedades [10].

Sin embargo, la industria química y el avance tecnológico nos enfrentan a nuevas sustancias que contaminan el agua. La mayor preocupación sobre la calidad del agua potable es ahora la potencial presencia de contaminantes químicos. Se reconocen tres principales fuentes de contaminación del agua: *(i)* de origen industrial, como las industrias petroquímicas, papeleras, textiles y la industria del acero; *(ii)* de origen urbano, relacionada fundamentalmente con la liberación de aguas municipales sin tratamiento a cuerpos de aguas superficiales, y *(iii)* de origen agrícola, fuente de contaminantes como herbicidas, fungicidas, fertilizantes nitrogenados y desecho de animales.

Los contaminantes del agua pueden a su vez agruparse en algunas categorías generales: sólidos suspendidos, agentes patógenos, especies inorgánicas, nitritos, nitratos y fosfatos,

plaguicidas, metales pesados, materia orgánica biodegradable y materia orgánica no biodegradables, entre otras [10].

3.2. Contaminantes emergentes

Se llama contaminantes emergentes (CE) a aquellos que aparecen en trazas en la naturaleza. Sus bajas concentraciones dificultan su detección, por lo que se necesitan técnicas analíticas muy sensibles para identificarlos. Por esta razón, durante muchos años se ignoró su presencia en el medio ambiente y poco se conoce sobre el impacto que tienen en el mismo [11,12].

Estudios de los últimos años fueron capaces de demostrar que, a pesar de sus bajas concentraciones, ciertas sustancias tienen la capacidad de tener una incidencia negativa en los ecosistemas donde son vertidos, afectando incluso la salud humana. Hoy hay muchas investigaciones dedicadas a estudiar los efectos de estos compuestos en los distintos cursos de agua donde se encuentran [11–13].

Dado que aún no se conoce su impacto ambiental, muchos contaminantes no están contemplados en leyes ambientales para su regulación y monitoreo. Esto permite que sustancias altamente contaminantes o incluso tóxicas, tengan la oportunidad de ser competitivas en el mercado a pesar del costo que tiene que pagar la sociedad como resultado de su producción y consumo [14]. Varios investigadores proponen que la legislación actual debería estar orientada a obligar a las empresas que emiten estos contaminantes a estudiar sus efectos y establecer su disposición final antes de comercializar sus productos [14]. Por su parte, la Unión Europea ya ha tomado medidas en este sentido con la creación de la Regulación “REACH” [15,16], pero todavía falta mucho para que empiecen a ser efectivas y se contagien en el resto del mundo.

Con el avance de la industria química, los compuestos que se liberan en el ambiente son cada vez más variados y complejos. Estos incluyen subproductos de síntesis y productos de degradación de las especies. Su gran variedad y las bajas concentraciones a las que se encuentran generan muchas dificultades a la hora de tratar las aguas contaminadas [12]. Asimismo, varios CE son refractarios a los métodos convencionales de tratamientos de aguas y se descargan sin alteración en los cuerpos de aguas receptores [13]. Por tal razón,

es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de CE a un bajo costo económico, energético y ambiental.

Los CE comprenden a agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales, productos de la industria agropecuaria, y productos farmacéuticos, entre otros.

En esta categoría, los fármacos constituyen uno de los grupos más significativos. Éstos incluyen a los compuestos activos de la droga, subproductos de su síntesis, productos secundarios de drogas obtenidas de fuentes naturales, metabolitos creados por humanos y animales, y productos de degradación generados durante su almacenamiento [17].

Entre todas las sustancias farmacéuticas que causan contaminación del medio ambiente, los antibióticos ocupan un lugar importante debido a sus altas tasas de consumo en medicina, agricultura, veterinaria y en acuicultura, donde son inevitablemente vertidos en el ambiente acuático [18,19]. La Organización Mundial de la Salud sostiene que la cantidad de antibióticos consumidos anualmente en medicina humana no puede ser conocida con exactitud, ya que son pocos los países que tienen estadísticas nacionales que registren su consumo [20,21]. Sin embargo, existen estimaciones que sugieren que el consumo mundial de estos fármacos está entre las 100000 y 200000 toneladas anuales [20].

Los antibióticos que no fueron metabolizados por completo, junto con sus metabolitos, son excretados por humanos y animales constituyendo la principal fuente de emisión de estas drogas en el ambiente [12]. Otras fuentes incluyen la disposición de antibióticos no utilizados y residuos propios de su fabricación emitidos por las industrias farmacéuticas (Figura 1) [20].

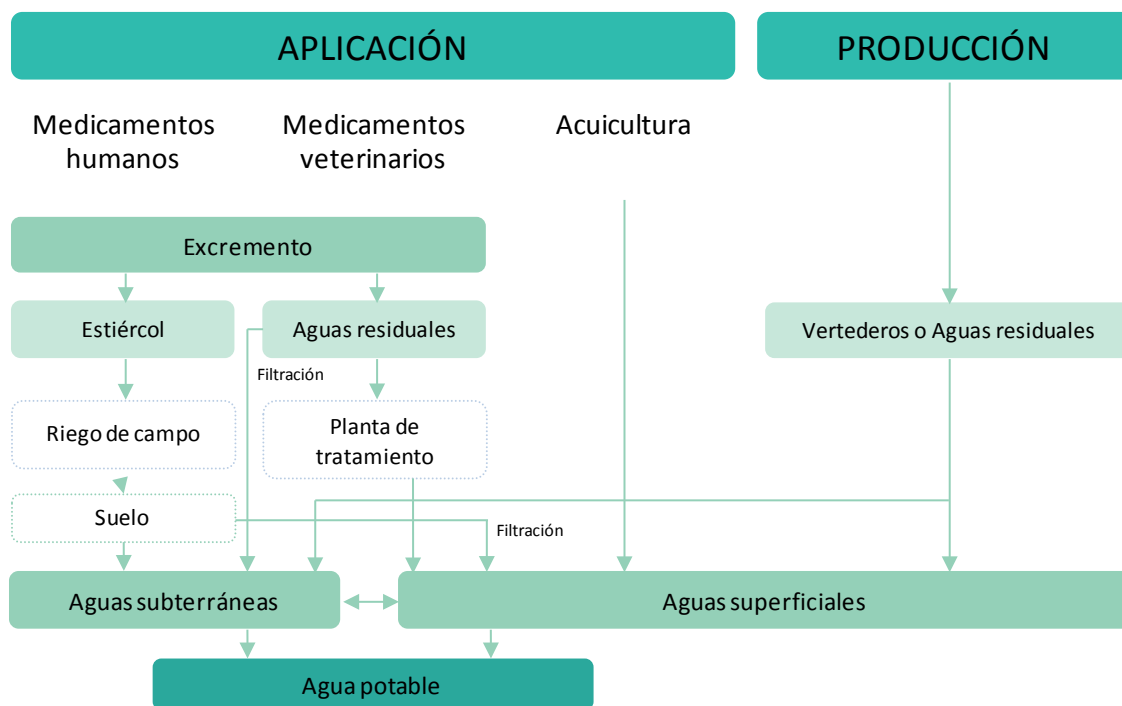


Figura 1. Posibles vías de antibióticos hacia el medio ambiente acuático. Adaptación de [22].

Estas drogas son diseñadas para tener un efecto farmacológico y para ser resistentes a la biodegradación, por lo que se acumulan en los sistemas naturales y representan un riesgo para organismos acuáticos y terrestres [18,19].

Investigaciones en todo el mundo sobre los posibles efectos de la acumulación de antibióticos en el medio ambiente condujeron a su detección en concentraciones en el orden de mg/L en distintos escenarios de la naturaleza [23]. Hay reportes que indican la presencia de estas drogas en aguas residuales [22,24], aguas superficiales [25], aguas subterráneas [22,26], lagunas de peces [27], efluentes de hospitales [28,29] e incluso agua de mar [30].

Más aún, muchos de los productos de degradación (por sus siglas en inglés, “DPs”) de antibióticos también encuentran su ruta hacia ambientes acuáticos donde son ampliamente dispersados [23]. Estos pueden resultar de la biodegradación natural y de la degradación química incompleta de estos fármacos durante procesos de tratamiento de aguas residuales (incluyendo procesos de oxidación química). Se sospecha que los DPs

pueden ser más persistentes en el ambiente y potencialmente más tóxicos que su especie madre [27,31].

La acumulación de estas drogas en ecosistemas naturales trae consecuencias muy diversas, ya que puede alterar la estructura de las poblaciones microbianas propias de esos ambientes. En los últimos años, se ha observado el desarrollo de bacterias cada vez más resistentes a los antibióticos y se cree que este aumento puede estar relacionado a la acción de estos fármacos en los cursos de agua [21,23,32,33]; tanto favoreciendo el desarrollo de mutaciones genéticas resistentes (modificando la fisiología de los organismos), como enriqueciendo la población de microorganismos intrínsecamente resistentes y reduciendo la población de microbiota susceptible a estas drogas [21].

La contaminación por antibióticos es importante, no sólo por su efecto sobre las bacterias que pueden generar enfermedades infecciosas a humanos y animales, sino también porque las bacterias resistentes impactan en la microbiota natural del medio ambiente. Es por esto que distintos autores clasifican a los antibióticos como “contaminantes de alta prioridad” para la evaluación de su riesgo ambiental, debido a su alta probabilidad de generar efectos potenciales sobre la salud humana y ambiental, incluso mayor que la asociada a las hormonas sexuales, los fármacos cardiovasculares y los antineoplásicos [20].

3.3. Depuración de aguas

Las aguas residuales deben ser tratadas antes de ser vertidas nuevamente en el medio ambiente o, en el mejor de los casos, antes de ser reutilizadas con otros fines. El agua residual puede ser empleada con fines industriales, agropecuarios o incluso domésticos, apuntando a una gestión integral de los recursos hídricos con el propósito de reducir la extracción de agua dulce de las fuentes naturales [34].

Ya sea para su reúso, como para su devolución, el agua tratada debe cumplir especificaciones de pureza y calidad que estarán establecidas de acuerdo a normas de la actividad productiva que corresponda, o bien responderán a las leyes ambientales vigentes. Éstas últimas contemplan la capacidad de auto depuración de los distintos sistemas naturales, teniendo en consideración el resguardo de la salud pública y de las posibles actividades económicas y recreativas de la zona donde se devuelva el efluente tratado.

El agua residual tiene distinta composición según su origen, que puede ser agua residual doméstica, agua residual industrial, agua de escorrentía y agua de infiltración [35]. A su vez, la composición de cada una de estas fuentes varía enormemente de un lugar a otro. Dependiendo de la calidad del agua, se deben aplicar procesos mecánicos, biológicos, físicos, térmicos o químicos para su tratamiento.

Los procesos empleados para el tratamiento de aguas residuales pueden dividirse en tres fases diferenciadas representadas en la Figura 2: el tratamiento primario, el secundario y el terciario.

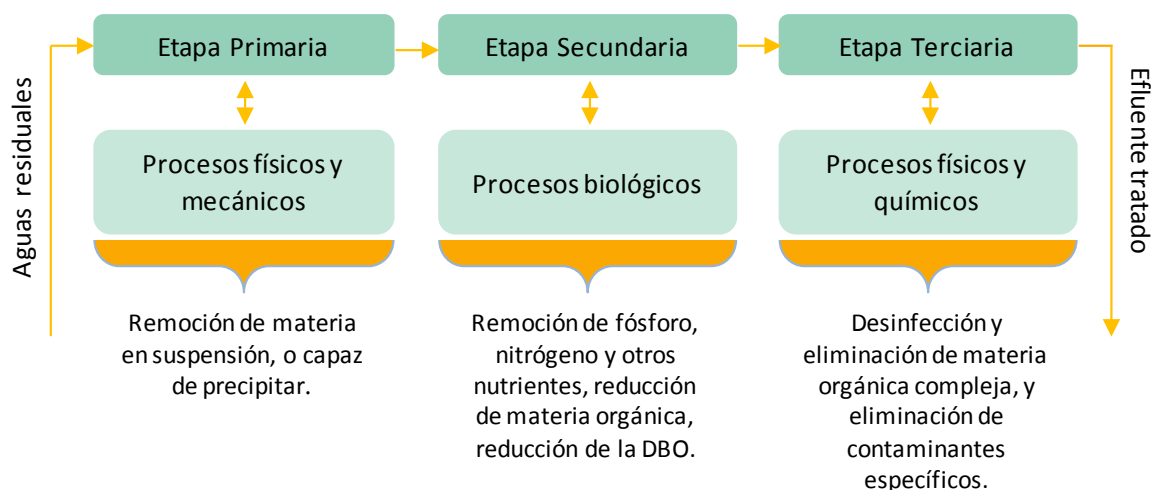


Figura 2. Etapas del tratamiento de Aguas Residuales. Adaptado de [36].

El tratamiento primario consiste en procesos físicos de filtrado y decantación que separan fases del agua a tratar. Los fangos procedentes de esta etapa reciben luego un tratamiento especial (espesamiento, digestión, deshidratación) hasta que son susceptibles a ser tratados como un residuo sólido urbano, o bien son aprovechados como subproducto capaz de ser reutilizado como fertilizante para agricultura u otros usos (previa estabilización o compostaje).

Por otro lado, el tratamiento secundario (también conocido como depuración biológica), es una etapa en la cual las bacterias presentes en el agua residual se encargan de convertir la materia orgánica disuelta en sus componentes minerales. Posteriormente, el agua se separa mediante un nuevo proceso de decantación. El tratamiento biológico está limitado a aquellas aguas residuales que contienen sustancias biodegradables y que no sean tóxicas para los microorganismos involucrados en esta etapa [33].

Desafortunadamente, las tecnologías primaria y secundaria para el tratamiento de aguas residuales son muchas veces incapaces de remover cuantitativamente contaminantes químicos no biodegradables [18,19]. En estos casos y cada vez más crecientemente, se están empezando a emplear nuevas tecnologías como métodos de tratamiento terciarios con el propósito de eliminar los contaminantes químicos de las aguas residuales [34].

Las tecnologías aplicadas para el tratamiento terciario pueden ser muy variadas: dependen de la naturaleza y propiedades fisicoquímicas de los contaminantes específicos que contenga el agua en cuestión, y por supuesto, de consideraciones económicas. Los sistemas de tratamiento terciario incluyen procesos de desorción (extracción con aire/vapor), procesos de adsorción (carbón activado, resinas poliméricas), procesos de separación por membranas, tecnologías alternativas como evaporación, destilación, floculación, precipitación, y otros; y por último, técnicas de oxidación química como la ozonización o las técnicas de oxidación avanzadas.

3.4. Técnicas de oxidación avanzadas

Distintas técnicas pueden ser aplicadas para purificar efluentes que contienen compuestos farmacéuticos. Entre ellas, aquellas que involucran Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) aparentan ser las más efectivas en comparación con tecnologías como la adsorción por carbón activado, air stripping, ósmosis inversa o filtración con membrana (RO-UF), ya que éstas últimas solo transfieren contaminantes de una fase a la otra sin destruirlos [33,37]. Los PAOs, en cambio, se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, alcanzando incluso la mineralización completa de los mismos sin generar barros que requieren a su vez de un proceso de tratamiento y/o disposición [37].

Los PAOs fueron definidos en 1987 por Glaze y *col.* [38] como aquellos procesos oxidativos que involucran la generación de especies altamente reactivas, principalmente al radical hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$), en cantidad suficiente para descontaminar el agua tratada.

Los mecanismos de las reacciones de oxidación subyacentes son imitaciones de procesos foto iniciados naturalmente que ocurren en aguas superficiales expuestas a la luz del sol o en la atmósfera terrestre. Consisten, en esencia, en la formación de intermediarios oxidantes muy reactivos y de corta vida que contienen oxígeno [36].

Estos radicales intermediarios son de especial interés industrial y tecnológico ya que son fáciles de producir, y las reacciones que los involucran han demostrado ser mucho más rápidas y mucho menos selectivas que aquellas que tienen al ozono como especie oxidante u otros oxidantes comunes [38].

Entre los radicales intermediarios, se destaca la efectividad del radical hidroxilo (Figura 3) frente a otras especies. La alta reactividad de este radical puede ser explicada por su elevado potencial electroquímico ($E_0=2.73\text{V}$, 25°C vs. ENH), siendo éste el oxidante más energético después del flúor [37]. De hecho, reacciona con altas constantes cinéticas (10^6 a 10^9 L/mol.s) con una amplia variedad de compuestos orgánicos [36]. El alto poder oxidativo del radical hidroxilo le permite degradar especies a muy baja

concentración (ppb) [37], y generalmente logra la destrucción total de la especie contaminante. Esto representa una gran ventaja frente a las tecnologías convencionales (que no emplean especies muy oxidantes) que sólo logran una oxidación incompleta de la materia orgánica hacia distintos productos de degradación.

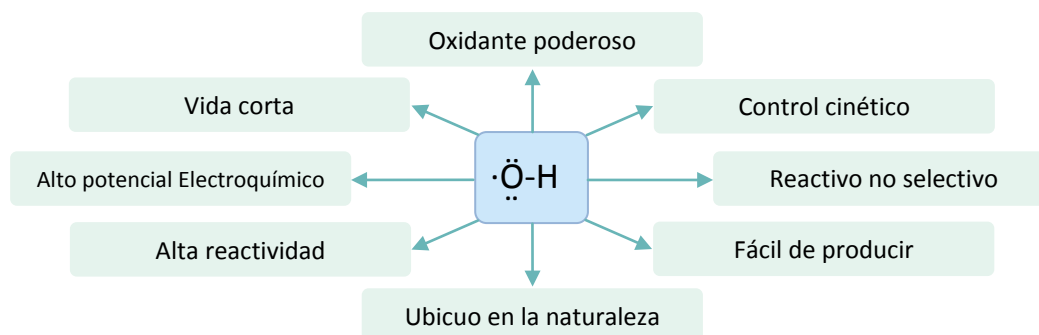
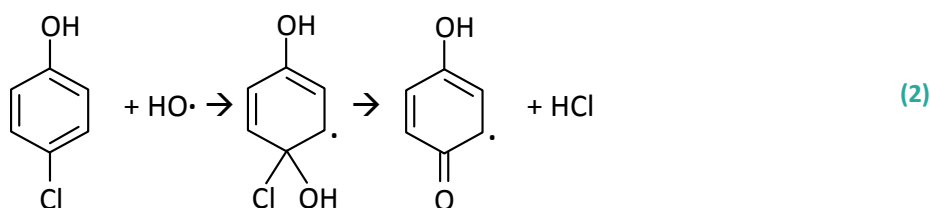


Figura 3. Algunas características del radical hidroxilo [36]

La reacción de oxidación de una molécula orgánica puede ocurrir por sustracción de hidrógeno (Reacción 1), por adición electrofílica (ej., Reacción 2), o por transferencia electrónica (Reacción 3). Dependiendo del sustrato orgánico, la oxidación por sustracción de hidrógenos (Reacción 1) se podría presentar como la secuencia de una transferencia electrónica (Reacción 3), seguida por una transferencia de protones (Reacción 4) [39].

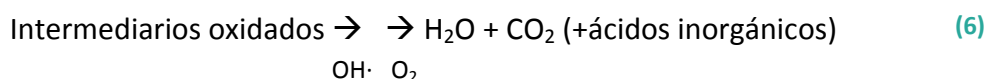


Las reacciones (1-4) inician la degradación oxidativa de la mayoría de los sustratos. Para que esta se desarrolle, es necesaria la presencia de oxígeno molecular (O_2) en el sistema

para atrapar eficientemente los radicales orgánicos generados, produciendo radicales peroxilos. Estos últimos generan luego los (hidro) peróxidos inestables que seguirán reaccionando hasta la oxidación completa del contaminante (Reacción 5).



Los radicales peroxilo son los intermediarios clave para la reacción en cadena de la degradación oxidativa (6). Conforme estos reaccionan, baja la concentración de carbón orgánico disuelto en el sistema hasta eventualmente lograr la mineralización completa del sustrato hacia CO₂, H₂O, y ácidos inorgánicos (si hubiese heteroátomos presentes en la estructura orgánica del contaminante) [39].



El paso limitante de esta reacción en cadena suele ser la generación del radical hidroxilo. Para ser eficientes, los PAOs deben generar altas concentraciones de este radical en estado estacionario. En efecto, aunque los PAOs usan diferentes sistemas reaccionantes, casi todos son caracterizados según la eficiencia de la producción de radicales hidroxilos.

Para poder escalar estos procesos naturales a dimensiones industriales, se requieren entonces métodos económicos que produzcan eficientemente estas especies reactivas a concentraciones suficientes [36]. El radical hidroxilo puede ser generado por medios foto químicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía [37]. En los últimos años se ha puesto especial interés en el desarrollo de métodos analíticos y de ingeniería de procesos orientada a las reacciones fotoquímicas que generan el radical HO[•], y éstas representan un grupo importante de tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas [36].

Los PAOs son especialmente útiles como pre tratamiento antes del tratamiento biológico, ya que son capaces de oxidar eficientemente compuestos refractarios (resistentes a la biodegradación, incluso a altas temperaturas). También son de interés industrial como post tratamiento para efectuar un “pulido” de aguas antes de su descarga a los cuerpos receptores, dado que mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada y eliminan

los desinfectantes y oxidantes residuales de etapas de tratamiento previo, como el cloro [37]. Sin embargo, para un tratamiento de aguas orientado a la protección del medio ambiente integrada en la producción (PIEP), lo aconsejable es implementar PAOs en etapas tempranas de la producción química del contaminante, efectuando optimizaciones ecológicas en los procesos industriales [36].

Los PAOs pueden ser clasificados como foto químicos o no foto químico (en ausencia de luz), según la manera en la que se obtiene el radical $\text{HO}^\bullet$. Algunos de ellos se enumeran en la Tabla 1:

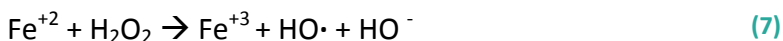
Tabla 1. Procesos Avanzados de Oxidación

Procesos foto químicos:	Procesos en ausencia de luz:
• Procesos que involucran la fotólisis de oxidantes como peróxido de hidrógeno y ozono, usando radiación ultravioleta ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ y UV/O_3). • Foto catálisis heterogénea basada en la irradiación de semiconductores, predominantemente dióxido de titanio (TiO_2) • Fotólisis del agua en vacío, usando radiación UV de alta energía • Procesos Fenton foto químicamente asistidos, o foto Fenton.	• Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) y con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) • Procesos Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados • Oxidación electroquímica • Tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Ultrasonido

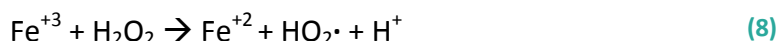
Entre los distintos PAOs, los procesos Fenton y foto Fenton son considerados los más eficientes para la remediación de aguas residuales de la industria química, farmacéutica y textil [39].

3.5. Procesos Fenton y Foto Fenton

Los métodos relacionados con la reacción Fenton son reconocidos como tecnologías prometedoras para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos no biodegradables. El reactivo del proceso Fenton fue desarrollado en 1890 por Henry Fenton y consiste en una solución homogénea de peróxido de hidrógeno y una sal de hierro [40]. El éxito de estos procesos es atribuido a la generación de radicales hidroxilos durante la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno en medio ácido (pH cercano a 3) y en presencia de sales ferrosas (Reacción 7).



Esta reacción es propagada por la regeneración del ion ferroso, que ocurre principalmente a través de la reducción de especies férricas que reaccionan con el peróxido de hidrógeno (Reacción 8).

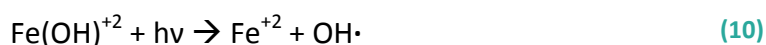


Ambos radicales $\text{HO}\cdot$ y $\text{HO}_2\cdot$ reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica según fue presentado en la sección anterior (Reacciones 1 y 6), siendo el radical $\text{HO}_2\cdot$ menos reactivo que el $\text{HO}\cdot$. Además, la constante de velocidad de la Reacción 7 varía entre 63 y 76 L/mol s, mientras que la constante de velocidad de la Reacción 8 está en el orden de los 0.01-0.02 L/mol s [40], por lo que la primer reacción es más significativa para la oxidación del sustrato.

El reciclado del ion ferroso a través de la Reacción 8 tiene dos consecuencias notables: (i) Fe^{+3} puede ser agregado al sistema en lugar de Fe^{+2} para iniciar el proceso Fenton (estos procesos son llamados “tipo Fenton”) y (ii) el hierro puede ser usado en concentraciones por debajo de la relación estequiométrica 1:1 ($[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$) requerida en la Reacción 7 [39]. Sin embargo, la diferencia entre las constantes cinéticas de las reacciones 7 y 8 indica que el consumo de iones ferrosos en estos sistemas es mucho más rápido que su regeneración.

Con el objeto de aumentar la velocidad de regeneración de Fe^{+2} , que puede llevar a una degradación incompleta de los contaminantes, se ha estudiado la aplicación de irradiación con luz UV en los procesos Fenton.

En procesos foto estimulados (sistemas Foto-Fenton), la irradiación aumenta tanto la velocidad del proceso como el grado de mineralización. La presencia de luz favorece la descomposición de complejos Fe^{+3} con ácidos carboxílicos (usualmente generados en la degradación del compuesto de partida) (Reacción 9) y a su vez provee una vía adicional de regeneración de la especie Fe^{+2} , lo que tiene una gran incidencia en la velocidad de la reacción global [39,41]. Por otro lado, la foto-reducción de los acuocomplejos de Fe^{+3} presentes en el medio, también conduce a la formación del radical $\text{HO}^\bullet$ a partir de especies de Fe^{+3} (Reacción 10).



En consecuencia, la presencia de luz permite utilizar pequeñas cantidades de catalizador y mantener una buena eficiencia en la degradación del contaminante (Figura 4).

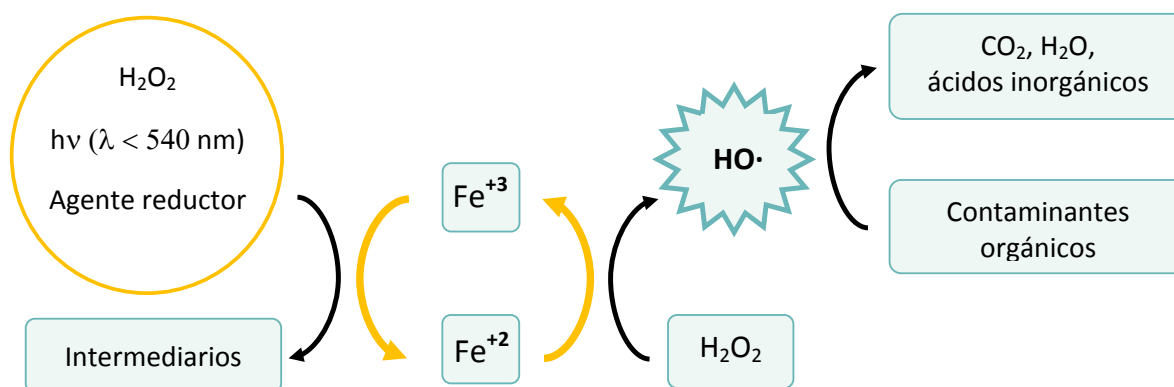


Figura 4. Reacciones Fenton y Foto Fenton.

Varias fuentes de luz han sido probadas para estas reacciones. Entre ellas, la radiación solar es de gran interés ya que reduce los costos de aplicación del proceso.

Entre el conjunto de reacciones que conducen a la oxidación del sustrato en sistemas Fenton y sus derivados, también es importante mencionar la descomposición del propio peróxido de hidrógeno frente al radical hidroxilo (Reacción 11):



A raíz de ésta se establece una competencia por la especie oxidante que es inherente al sistema en cuestión, y determina que aumentar la concentración de H_2O_2 sobre la concentración óptima, puede causar efectos negativos en el proceso. La concentración óptima de H_2O_2 en sistemas Fenton depende de la naturaleza y concentración de los contaminantes. La concentración teórica de peróxido de hidrógeno para la mineralización completa de los contaminantes puede ser calculada en base a la relación estequiométrica de la oxidación completa del sustrato con el H_2O_2 y suele usarse como referencia para iniciar la reacción [33].

La aplicación de sistemas Fenton y tipo Fenton homogéneos presenta dos importantes desventajas. Por un lado, finalizado el proceso, el hierro en solución puede resultar muy difícil de separar del sistema, lo que genera inconvenientes para su reúso. Por otro lado, además de la restricción de pH propia de la reacción Fenton, los sistemas homogéneos precisan mantener un pH muy controlado ($\text{pH} < 3$) para evitar la precipitación de hidróxido de hierro [40,42].

Con el objeto de mejorar éstos aspectos y brindar flexibilidad al proceso, se han desarrollado distintos catalizadores heterogéneos para reacciones tipo Fenton. Estos consisten en esencia, en sólidos que soportan en su estructura los cationes de hierro a reaccionar. El soporte seleccionado afectará entonces directamente a la actividad catalítica del sistema, ya que determinará la estabilidad del metal soportado y su dispersión en el medio [40]. Para evaluar la capacidad catalítica del sólido, además se debe tener en cuenta la limitación de transferencia de masa inherente a los procesos heterogéneos. Ésta en general implica una menor velocidad de degradación de los contaminantes respecto a los sistemas homogéneos [41].

Una variedad de sólidos catalíticos fueron desarrollados para estas técnicas. En la búsqueda de catalizadores de reacciones tipo Fenton que tengan baja lixiviación del hierro a pH 3-4 (cuando la oxidación con H_2O_2 es máxima), se ha estudiado la aplicación de las denominadas arcillas pilareadas de hierro (FePILC, por sus siglas en inglés). Estos catalizadores bidimensionales de estructura abierta resultan del intercambio de polihidroxidaciones inorgánicas en el espacio de interlámina de las arcillas naturales, para formar un material rígido reticulado de microporosidad permanente [40]. Debido a su gran área superficial, sumada a su carácter reutilizable y amigable con el ambiente, las FePILC constituyen sólidos muy atractivos para fines catalíticos.

El presente trabajo evaluará la aplicación de arcillas pilareadas como fuente de hierro en sistemas tipo Fenton y Foto Fenton para la degradación de un antibiótico como contaminante emergente.

3.6. Introducción a los minerales arcillosos: el material de partida.

Las arcillas, o minerales arcillosos, son compuestos naturales de pequeño tamaño de partícula (diámetro menor a $1\mu\text{m}$), que se originan en la erosión de formaciones rocosas, sedimentos y suelos. En general estos materiales consisten, químicamente, en silicatos o aluminosilicatos [43].

Entre la gran variedad de minerales de silicio que se hallan en la naturaleza, las arcillas forman parte del grupo más abundante: el de los *filosilicatos*. Del griego “*phyllon*”: hoja y “*sílex*”: sílice, su nombre responde a la estructura laminar de sus cristales, la cual es la principal responsable de las propiedades mecánicas que caracterizan a los minerales arcillosos. Según la AIPEA (Association Internationale pour l’Étude des Argiles) [44], se denomina arcilla a aquellos materiales naturales de grano fino que presentan alta plasticidad y ductilidad con el contenido de agua apropiado, mientras demuestran gran dureza y fragilidad al ser secados o calcinados.

Cada cristal de arcilla, de apariencia semejante a pequeños platos o escamas, consta de muchas hojas cristalinas de estructura atómica repetitiva. Particularmente, hay dos hojas cristalinas fundamentales: la hoja tetraédrica, y la octaédrica [45].

La hoja tetraédrica (T) es una combinación de unidades tetraédricas de silicatos. Cada unidad consiste en cuatro átomos de oxígeno rodeando un átomo de silicio ubicado en el centro del tetraedro (Figura 5(a)). Los átomos de oxígeno en la base de cada tetraedro se combinan entre sí para dar forma a la estructura laminar, dejando “agujeros” hexagonales como se muestra en la Figura 5 (b), denominada *cavidad siloxánica*.

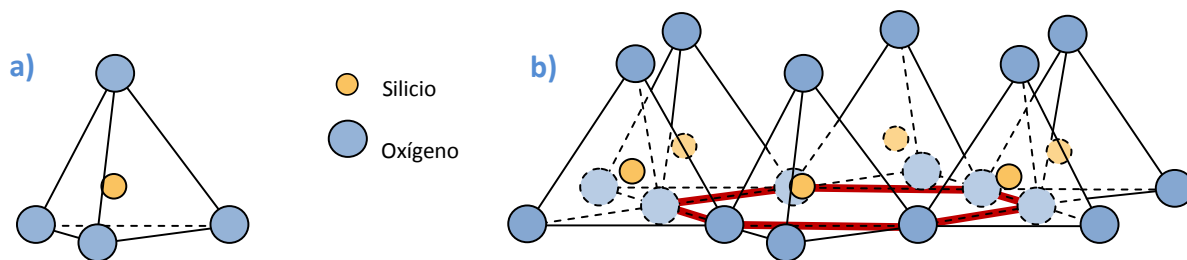


Figura 5. (a) Unidad tetraédrica de sílica; (b) Vista isométrica de hoja tetraédrica. Sobre su base está indicada en rojo la geometría hexagonal del “agujero” entre los silicatos enlazados. Adaptación de [45].

La hoja octaédrica (O) también es una red bidimensional, pero está conformada por una sucesión de octaedros constituidos por un catión central (que puede ser de aluminio, magnesio, hierro, entre otros) coordinando a seis átomos de oxígeno o hidroxilos en sus vértices (Figura 6 (a)). Éstos a su vez están unidos a octaedros adyacentes como se muestra en la Figura 6 (b).

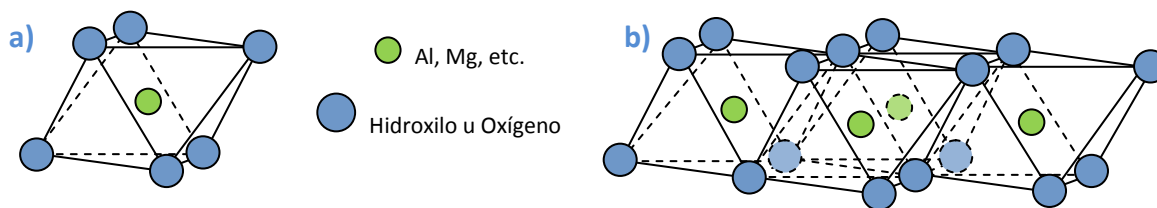


Figura 6. (a) Unidad octaédrica; (b) Vista isométrica de hoja octaédrica. Adaptación de [45].

Todos los minerales arcillosos consisten en las dos hojas básicas (T y O) unidas entre sí de diferentes maneras. La forma particular en la que estas hojas se combinan, junto con la variedad de iones metálicos presentes en su red cristalina, da lugar a los distintos grupos de arcillas.

La familia de las esmectitas posee láminas compuestas por dos hojas tetraédricas y una octaédrica, por lo que se consideran minerales tipo 2:1 o *T-O-T*. En esta configuración, las puntas de los tetraedros de las hojas T se combinan con los oxígenos de la hoja O para dar lugar a cada lámina de arcilla (Figura 7).

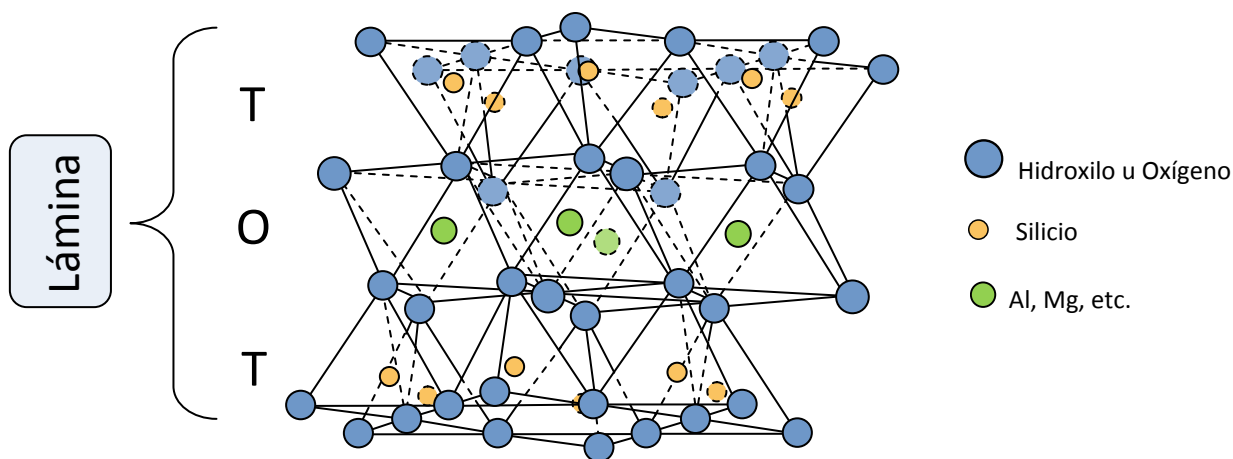


Figura 7. Estructura T-O-T de las esmectitas.

Las montmorillonitas son una especie de minerales arcillosos pertenecientes al grupo de las esmectitas. En sus hojas octaédricas presentan mayoritariamente cationes de aluminio trivalente (Al^{+3}), y por esta razón (y al estar cada uno de ellos coordinado con 6 átomos de oxígeno en cada celda unidad), sólo dos de cada tres posiciones octaédricas estarán ocupadas y la restante quedará vacante para respetar la estequiometría del compuesto (Figura 8). Debido a esto, las montmorillonitas se denominan también minerales dioctaédricos. Los oxígenos de la hoja octaédrica no enlazados a la tetraédrica, se enlazan con átomos de hidrógeno como se puede ver en la figura a continuación.

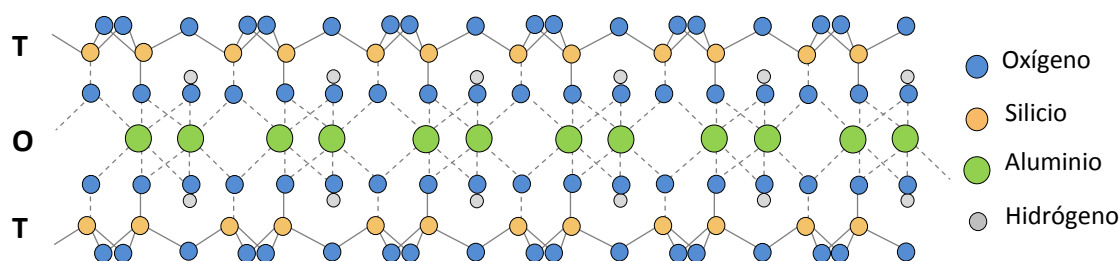


Figura 8. Vista lateral de estructura de la montmorillonita.

Si bien los cationes presentes en las hojas "O" y "T" de la montmorillonita son principalmente Si^{+4} y Al^{+3} como ya fue presentado, existen sustituciones de distintos cationes en la estructura. Al tratarse en general de cationes de tamaño similar al original, las sustituciones no distorsionan la geometría de la red, por lo que se denominan *sustituciones isomórficas* [45].

En las hojas tetraédricas estas sustituciones no son muy frecuentes, limitándose a menos del 10% de los sitios. Se tratan fundamentalmente de sustituciones de Al^{+3} , en reemplazo del Si^{+4} del sitio tetraédrico. Las hojas octaédricas, en cambio, pueden estar completamente sustituidas. Los cationes que sustituyen al Al^{+3} pueden ser de Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , entre otros, y esto es lo que da origen a las diferentes especies. La sustitución isomórfica de cationes de menor carga hace que las láminas de estos materiales presenten carga estructural negativa [46].

Las láminas de las arcillas se agrupan entre ellas a través de interacciones débiles de Van der Waals, que unen las caras de las hojas tetraédricas de dos láminas adyacentes. Como estos enlaces son débiles, y considerando la carga neta negativa que confieren las sustituciones de las hojas "O" a las láminas, estas últimas son muy susceptibles a ser separadas por moléculas de agua y por cationes intercambiables que se posicionan entre ellas y quedan retenidos a la estructura por fuerzas electrostáticas. El balance de carga de la arcilla se mantiene entonces por la presencia de iones individuales en el espacio interlamilar como muestra la Figura 9 [45,46].

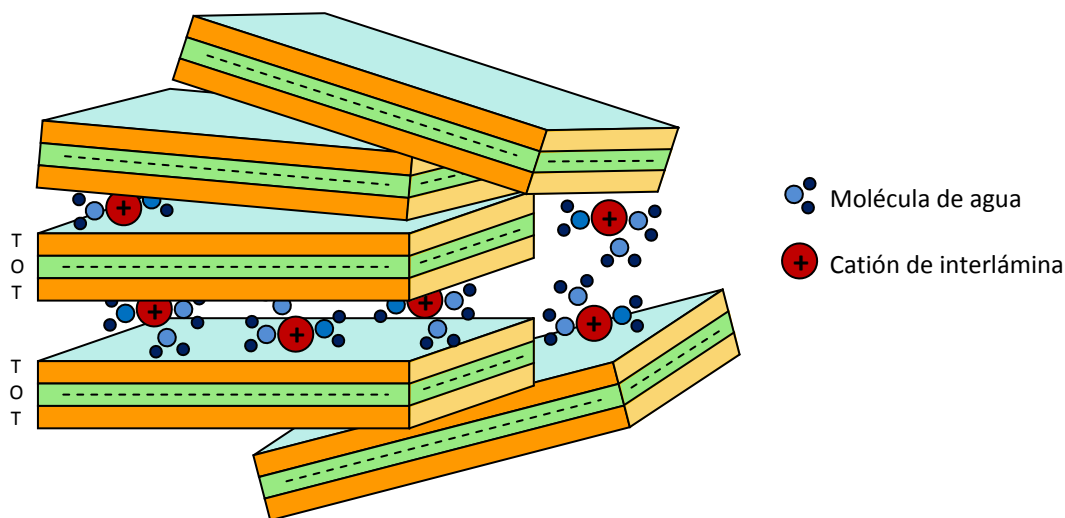


Figura 9. Representación esquemática de las láminas de arcilla. La línea punteada simboliza la carga negativa de la hoja octaédrica.

Las láminas pueden organizarse mediante diferentes interacciones que pueden ser cara-cara, borde-cara o borde-borde. Varias láminas se organizan en *tactoides*, que son las partículas primarias y cuyo tamaño dependerá del tipo de interacciones que prevalezcan

en el tactoide. Estas partículas primarias se agrupan a su vez en una organización mayor, conformando las partículas reales que para las montmorillonitas en general implican agrupamientos borde-bordeo cara-borde de tactoides, generando organizaciones con un tamaño máximo de 2 micrones (Figura 10). Finalmente, las partículas reales se organizan en agregados de partículas que conforman la estructura porosa final de los minerales, los espacios entre estas organizaciones se denominan espacios interpartícula, y son los responsables de la porosidad del sólido.

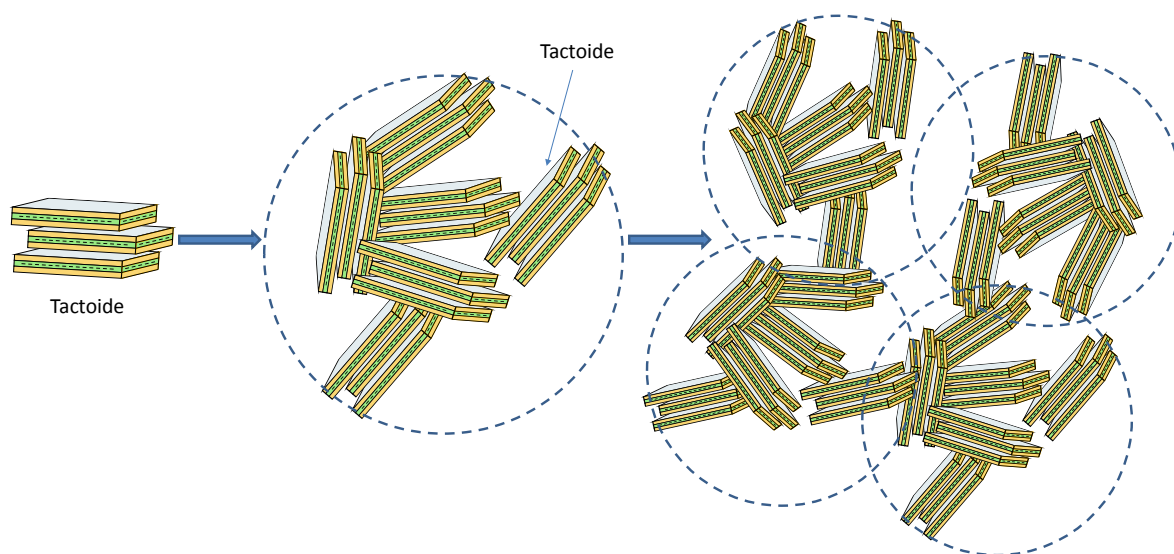


Figura 10. Formación de partículas primarias a partir de agrupamiento de tactoides, y arreglo tridimensional de las partículas primarias. Modificado de [47].

Las características de cada material, y por lo tanto, las propiedades micro y macroscópicas, dependerán tanto de su composición como de la naturaleza de los cationes presentes en el espacio interlamina.

Los cationes de interlámina son responsables del comportamiento coloidal de las montmorillonitas. Al estar en contacto con medios acuosos, estos cationes no se encuentran fijos sino que se hidratan aumentando la separación entre las láminas. Esto produce un incremento en el volumen de la partícula, y constituye una propiedad muy característica de los minerales arcillosos denominada *hinchamiento*. Dependiendo de la composición de cada mineral (sustituciones en la hoja octaédrica y naturaleza de los cationes en la interlámina), es posible el intercambio de estos cationes por otros cationes

o moléculas polares presentes en el medio. Así, una montmorillonita *sódica* (el Na^{+1} es el catión de cambio mayoritario) se intercambia con mayor facilidad que una montmorillonita *cálcica* (sus cationes de interlámina son principalmente Ca^{+2}), debido al potencial atractivo de cada ion hacia las láminas.

En la cuenca sedimentaria Neuquina existen grandes depósitos de un mineral llamado *bentonita*, que consiste principalmente en montmorillonita e impurezas como feldespatos, cuarzo, micas, yeso, calcita, entre otros. Estos depósitos constituyen, junto a los de las provincias cuyanas, los más importantes de este país, que a su vez representa uno de los principales productores de bentonita en Latinoamérica [46]. Debido a la alta pureza en montmorillonita sódica, y a las propiedades reológicas, ligantes y de sorción que han demostrado poseer las bentonitas de la zona, estas son muy utilizadas en la preparación de fluidos de inyección de pozos de petróleo, de arenas de moldeo para fundición, de pellets de minerales de hierro, y como impermeabilizantes en obras hidráulicas en la industria cerámica, entre otras [46].

Los altos niveles de producción de este mineral en la región generan especial interés en el estudio de sus posibles aplicaciones.

En el presente trabajo, se tomará como material de partida para la síntesis de la arcilla pilareada una bentonita denominada “DTV”, que fue extraída directamente de la cantera Don Tito, situada en la región del Lago Pellegrini en la provincia de Río Negro.

La identificación mineralógica y semi-cuantificación de la bentonita natural fue llevada a cabo en trabajos previos del grupo, donde se indicó que se trata de un material de altísima pureza en montmorillonita sódica (99.3%), acompañada de trazas de cuarzo y plagioclasa (alúmino silicato de sodio). La fórmula estructural de la montmorillonita resultó ser $(\text{Si}_{7,95}\text{Al}_{0,05})_{\text{IV}}(\text{Al}_{2,64}\text{Fe}_{0,54}\text{Mg}_{0,64}\text{Mn}_{0,02}\text{Ti}_{0,10})_{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4(\text{Na},\text{K},\text{Ca},\text{Mg})_{1,12}$, con una capacidad de intercambio catiónico de 122.5 meq/100g, donde el catión prioritario fue el sodio (86.2 meq/100g) [46].

3.7. Arcillas pilareadas

Las arcillas pilareadas (PILCs) hallan su origen en la década de 1970, donde fueron desarrolladas ante la necesidad de sólidos catalíticos que pudieran emplearse para el craqueo, sorteando los inconvenientes que presentaban los entonces utilizados materiales zeolíticos: su porosidad limitada, su inestabilidad térmica y su rápido envenenamiento ante las fracciones más pesadas del petróleo [48,49].

Estos materiales pueden ser descriptos como estructuras bidimensionales micro-mesoporas con forma de galerías de dimensiones moleculares, caracterizadas por la distancia entre las láminas de arcilla (espaciado basal d_{001}), el espaciado interlaminar, y la distancia entre los óxidos intercalados (Figura 11) [48].

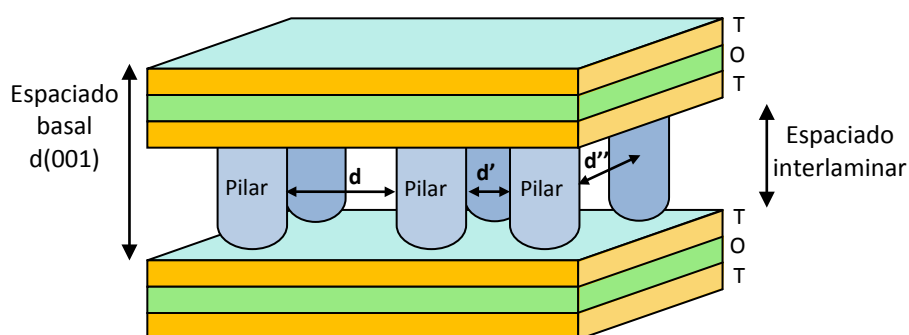


Figura 11. Representación esquemática de la microestructura de las arcillas pilareadas (PILCs), donde d , d' y d'' representan distancias entre los pilares.

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define como sólido laminar pilareado (grupo que engloba a los materiales arcillosos), a cualquier compuesto que cumple con las siguientes características: (i) las láminas están separadas verticalmente y no colapsan al eliminarse el solvente; (ii) el espaciado basal (d_{001}) se incrementa, como mínimo, el diámetro de una molécula de N_2 respecto al material natural; (iii) el agente pilareante (definido como “compuesto que separa dos láminas adyacentes manteniendo la distancia entre las mismas (...), y que induce una estructura porosa experimentalmente observable entre ellas” [50]), tiene dimensiones moleculares y está separado lateralmente entre sí por distancias de magnitud molecular; y (iv) el espacio interlaminar es poroso y

debe ser accesible para moléculas del tamaño de N_2 o menores, sin establecerse un límite superior para el tamaño de estos poros [50].

Asimismo, para poder afirmar que un material está pilareado, el reporte de IUPAC establece que se debe cumplir un criterio mínimo: el material debe poseer estabilidad térmica y química (sin mayores especificaciones sobre condiciones térmicas o químicas), la distribución de los pilares debe poseer un determinado ordenamiento laminar que permita determinar al menos un valor de espaciado basal (d_{001}); y por último, debe asegurarse la accesibilidad de moléculas al menos tan grandes como N_2 al espaciado interlaminar. Esto indica que debe llevarse a cabo el estudio de adsorción de N_2 , y que el mismo debe ser analizado de acuerdo a la distribución del tamaño de poros; sin embargo, no se requiere ordenamiento de los pilares ni, consecuentemente, de los poros [50].

A grandes rasgos, la síntesis de las arcillas pilareadas consiste en el intercambio de los cationes de interlámina que compensan las cargas negativas del mineral natural, por otros de mayor tamaño ("*agente pilareante*"). Esto provoca una expansión en las láminas e incrementa así la porosidad del material. Posteriormente, la arcilla intercambiada se calcina. En este proceso, los cationes insertados producen especies de óxido rígidas, térmicamente estables, que se unen covalentemente a las láminas originales del material natural, separándolas, evitando su colapso a altas temperaturas y su delaminación en medios acuosos diluidos. Es decir, cumpliendo la función de *pilares* de la estructura [48,49] (Figura 12).

La estructura resultante en este proceso, brinda a estos materiales propiedades interesantes para múltiples aplicaciones. Así, el material pilareado presenta porosidad permanente, mayor superficie específica aparente, mayor acidez superficial, y mayor resistencia térmica respecto al material natural de partida. Su estructura fija, en contraste con las láminas de las arcillas naturales, es especialmente atractiva para el empleo de las PILC en sistemas acuosos o polares: al no manifestarse el hinchamiento propio del mineral natural, estos materiales pueden utilizarse en altas concentraciones sin aglutinarse formando flóculos (lo que

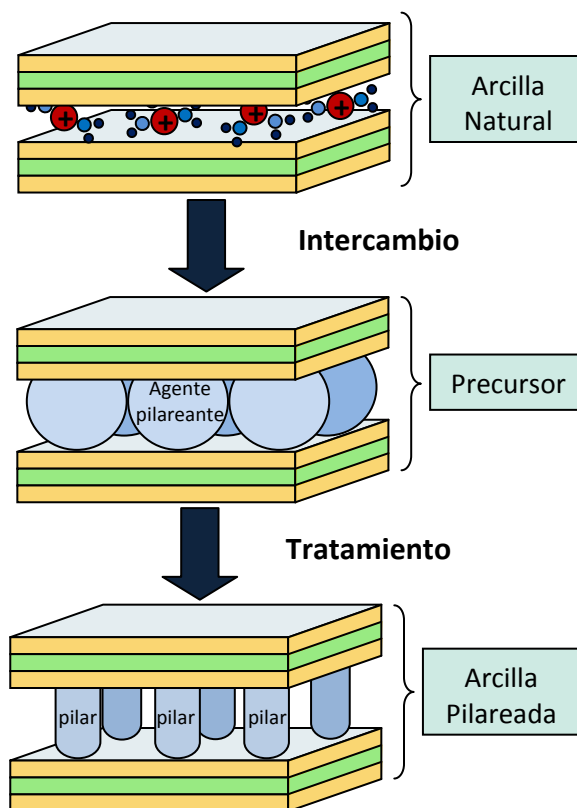


Figura 12. Esquema del procedimiento de síntesis de arcillas pilareadas.

disminuiría su área superficial disponible para adsorción). Por otro lado, también pueden emplearse en sistemas diluidos sin que se produzca su delaminación (que si bien aumentaría el número de sitios disponibles, puede dificultar y encarecer el proceso de separación del medio) [46]. Esto representa una gran ventaja respecto a las arcillas naturales, cuya principal limitación para ser aplicadas a niveles industriales como adsorbentes o catalizadores, radica en su comportamiento coloidal, que dificulta su reutilización y encarece su aplicación.

Un gran número de factores que intervienen en la síntesis afectan directamente a las propiedades del material obtenido. Así, la naturaleza y composición del mineral de partida, las condiciones de hidrólisis del oligocatión (concentración, tiempo y envejecimiento), el tiempo de intercambio, la temperatura de la síntesis, y, finalmente, los procesos de lavado, secado y calcinación, son factores determinantes a la hora de sintetizar el material pilareado [48]. Las distintas fuentes de variabilidad inherentes al

proceso de síntesis hacen que el mismo sea difícil de reproducir. Además, este suele ser largo, y, en relación con otros materiales, puede resultar costoso [40]. Sin embargo, muchos trabajos fueron publicados en los últimos años resaltando las potenciales aplicaciones y características útiles de las arcillas pilareadas, lo que motivó el estudio de nuevos métodos de síntesis, cada vez más prometedores, que apuntan a agilizar estos procesos [40,46,48,49,51–53].

4. Objetivos

Se propone la síntesis y caracterización fisicoquímica de una arcilla pilareada con alto contenido en hierro, y su posterior aplicación como catalizador en la aplicación de la técnica foto-Fenton empleando radiación solar simulada. Como contaminante modelo en los experimentos de degradación se utilizará amoxicilina, un antibiótico habitualmente encontrado en aguas superficiales debido a su masiva utilización en salud humana.

5. Materiales y métodos

5.1. Reactivos

Los reactivos y solventes utilizados durante este trabajo, se enlistan en la tabla a continuación.

Tabla 2. Reactivos y solventes

REACTIVO	MARCA
Hierro (III) nitrato nanohidrato ($\text{Fe}(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	Anedra
Etanol absoluto	Dorwil
Anhídrido acético	Cicarelli
Bentonita Natural DTV	Origen Local
KSCN 0.1 M	Merk
Amoxicilina. $3\text{H}_2\text{O}$	Parafarm
Peróxido de hidrógeno 35%	Anedra
Metanol	Sintorgan
Agua des-ionizada	-
Ácido clorhídrico (ajuste pH)	Cicarelli
Hidróxido de sodio (ajuste pH)	Merk
O-fenantrolina	Anedra
Fluoruro de sodio	Anedra
HAc/AcNa	Cicarelli
KSCN	Merk
H_2SO_4	Cicarelli

5.2. Amoxicilina como contaminante modelo

La amoxicilina es una droga semi sintética perteneciente una clase de antibióticos llamados penicilinas. Químicamente, la amoxicilina es el ácido (2S,5R,6R)-6-[(R)-2-amino-2-(4-hidroxifenil)acetamido]-3,3-dimetil-7-oxo-4-tio-1-azabicyclo [3.2.0] heptano-2-carboxílico, su fórmula química es $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ y tiene un peso molecular de 365.4 gr/mol (Figura 13) [54].

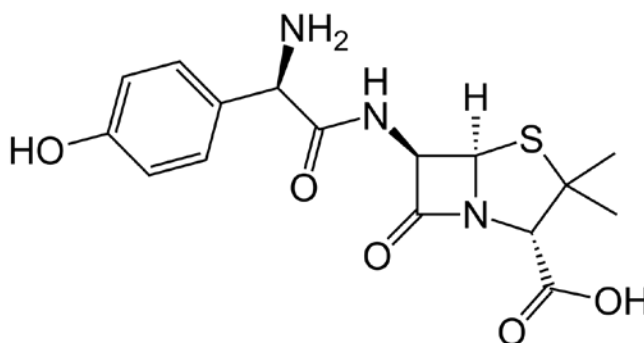


Figura 13. Estructura química de la amoxicilina.

Se han reportado valores de pKa de 2.67, 7.11 y 9.55 para este antibiótico que derivan en el diagrama de especiación mostrado en la Figura 14, obtenido aplicando el método reportado por Del Piero y *col.* [55]. Su solubilidad en agua, prácticamente independiente de la temperatura pero fuertemente dependiente del pH, presenta un mínimo sobre el punto isoeléctrico, donde posee una solubilidad de 6.42mM (2.346 g/L) a 25 °C [54,56].

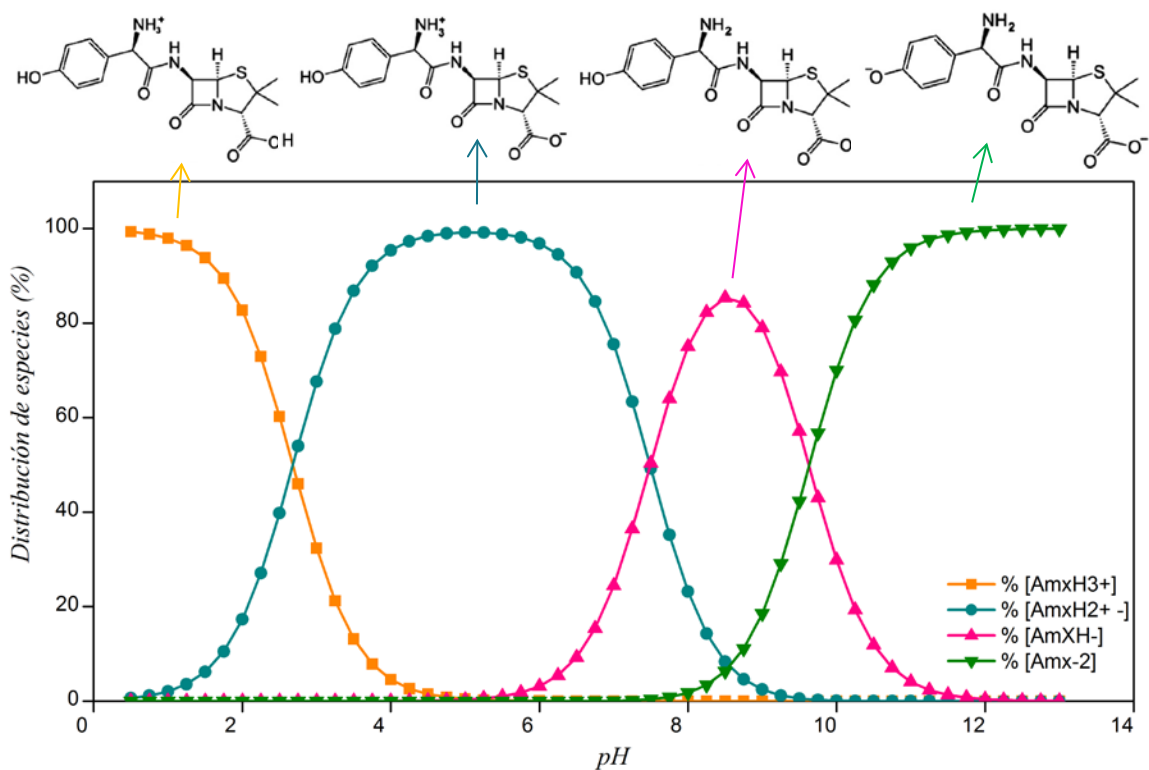


Figura 14. Diagrama de distribución de especies de Amoxicilina [55].

Las dimensiones encontradas en bibliografía para la molécula de amoxicilina son de $9.30 \text{ \AA} \times 4.2 \text{ \AA} \times 7.25 \text{ \AA}$ [57], y están representadas en la Figura 15.

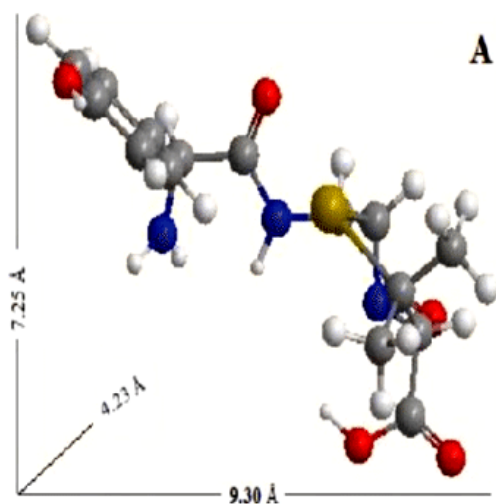


Figura 15. Tamaño de la molécula de Amoxicilina

Como antibiótico de amplio espectro, la amoxicilina demostró ser efectiva contra una gran variedad de bacterias tanto Gram-positivas como Gram-negativas y es muy utilizada en el

tratamiento de infecciones de diferente gravedad en medicina humana y en veterinaria [54]. Esta sustancia pertenece a la Lista Modelo de Medicinas Esenciales emitida por la OMS, que contiene a los medicamentos considerados más efectivos y seguros para satisfacer las necesidades más importantes en un sistema de salud. Dentro de esta lista, la amoxicilina está incluida en la categoría “Acceso”, donde se encuentran los antibióticos recomendados como terapia de primera o segunda línea para enfermedades infecciosas comunes, y que deberían estar disponibles en todos los países [58].

Dadas sus altas tasas de consumo, el efecto de la amoxicilina y sus metabolitos en el medio ambiente ha sido objeto de estudio de muchos trabajos a lo largo de estos años. El riesgo ambiental evaluado a través del cociente de riesgo (RQ) reportó valores mayores a la unidad en distintos estudios [20,59,60], valor sobre el cual una sustancia califica como peligrosa para el ambiente donde se encuentra. Esto sugiere la necesidad de realizar más investigaciones de seguimiento ambiental en curso y en el futuro, profundizando en el carácter toxicológico del fármaco [20].

La concentración de amoxicilina registrada en distintos ambientes acuáticos es muy variada [17,20,22,23,61]. Algunos registros se detallan en la tabla a continuación (Tabla 3).

Tabla 3: Presencia de amoxicilina en diferentes cuerpos de agua en el mundo [20]

PAÍS	CUERPO DE AGUA	CONCENTRACIÓN (ng/L)
Italia (Cagliani)	Efluentes de plantas convencionales de tratamiento de aguas cloacales	7.40
Italia (Cosenza)	“	1.80
Italia (Palermo)	“	120.35
Italia (Roma)	“	15.20
Italia (Napoli)	“	1.80
Italia (Torino)	“	4.74
Italia (Varese Olona)	“	4.68
Italia (Varese Lago)	“	4.68
Italia (Palermo)	“	120
Italia (Latina)	“	15
Italia (Varese Olona)	“	25
UK (Merthyl Tydfil)	Aguas superficiales	39-49
UK (Trefforest Estate)	“	198-245

UK (Cardiff)	"	56-60
Australia	Efluentes cloacales	280
Australia (Brisbane)	Efluentes de plantas tradicionales de tratamiento de aguas cloacales	30
Australia	Efluente de hospitales	900
Australia	Influente de planta de aguas residuales	6940
Australia	Efluente de planta de aguas residuales	50
Australia	Agua superficial	200
Italia	Agua residual de planta de tratamiento de aguas cloacales	622
España	Agua superficial	200
España	Efluente de Hospital	900
España	Efluente urbano	1670

Se ha reportado que la fracción del compuesto activo inalterado excretado tras el consumo humano, y que es vertido a las aguas residuales, tiene rangos que varían entre el 30 y el 60% para la amoxicilina [12,60]. El porcentaje en peso que resta, aparecerá en forma de los metabolitos de la droga en las aguas residuales. El destino de este fármaco en el medio ambiente estará también determinado por el efecto de su hidrólisis y fotólisis directa e indirecta, por lo que su aparición en los ecosistemas naturales será en gran parte en las formas degradadas del compuesto [17,23,54,62].

La degradación natural de la amoxicilina a través de los mecanismos de hidrólisis y fotólisis directa e indirecta, fue evaluada por Xu y *col.* [62] en condiciones naturales simuladas. En ese trabajo se obtuvo una constante de velocidad de hidrólisis (a pH 7 y temperatura ambiente) de $k_{\text{hidr}}=(4.45 \pm 0.24) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (o un tiempo de vida de 18 días), y una constante de pseudo-primer orden asociada a la fotólisis directa bajo simulador solar de $k_{\text{foto}}=(5.24 \pm 0.33) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ [62]. Además, otros estudios indican que estos fenómenos son fuertemente dependientes del pH, demostrando mayor estabilidad de la droga para valores de pH más bajos [54].

En el presente trabajo no se considerará el efecto de la degradación por estos mecanismos ya que los tiempos de ensayo serán muy cortos en relación la velocidad de degradación sugerida por estas constantes, y los valores de pH son más bajos que el

estudiado por Xu y *col.*, por lo que la droga será aún más estable. Toda la degradación observada será adjudicada al proceso Fenton.

5.3. Síntesis de arcillas pilareadas de hierro

Para sintetizar el material pilareado empleado en el presente trabajo se utilizó el método propuesto por Roca Jalil [46]. El mineral natural de partida fue la bentonita ya mencionada DTV, que demostró poseer alta pureza en montmorillonita sódica, con una capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 122,5 meq/100 g de arcilla. La arcilla pilareada de hierro (Fe-PILC) fue sintetizada mediante el intercambio catiónico de los iones de interlámina del mineral natural, por un complejo metálico de acetato trinuclear de hierro (ATNFe) utilizado como agente pilareante.

La obtención de dicho agente se realizó a partir de la disolución de nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (previamente molido) en etanol absoluto utilizando las relaciones estequiométricas propuestas por Yamanaka y *col.* [63]. Luego, se colocó esta solución en un baño de hielo, donde se adicionó gota a gota anhídrido acético mediante agitación vigorosa (Figura 16).



Figura 16. Obtención del agente pilareante ATNFe.

Finalizado el agregado, el sistema se dejó decantar durante una noche. Posteriormente, se descartó el sobrenadante filtrándolo previamente para una mayor recuperación del sólido. El material obtenido se secó en estufa a 60 °C durante 24 hs, tras lo cual fue molido con mortero y pesado, obteniéndose una eficiencia experimental del 91,3% respecto a la masa teórica calculada.

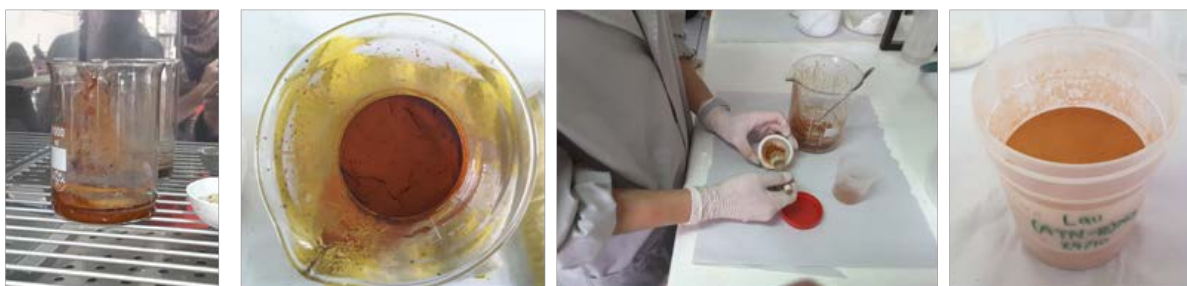


Figura 17. Obtención del Agente Pilareante ATNFe.

Durante este proceso se obtuvo el ATNFe, cuya fórmula estructural es: $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{CH}_3\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$. La Figura 18 muestra una representación esquemática de la estructura propuesta por Yamanaka y *col.* para este complejo [64]. Nótese que en este caso se encuentra representado el catión de la fórmula: $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{CH}_3\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.

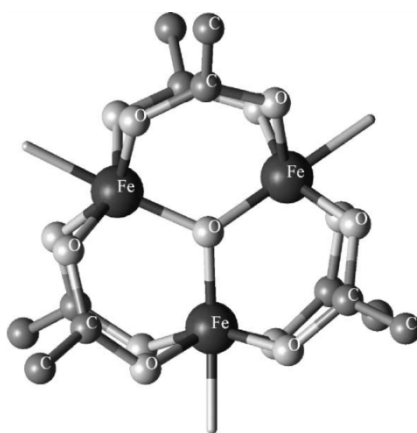


Figura 18. Estructura propuesta para el complejo ATNFe [64].

Para la síntesis del material pilareado, se estableció una relación agente pilareante/ arcilla natural, de tal modo que el catión a intercalar superase 5 veces la capacidad de intercambio CIC de la arcilla DTV, siguiendo la relación propuesta por

Yamanaka y col. [63]. Se preparó entonces una solución 0.04 M del complejo ATNFeNO_3 , que fue luego agregada gota a gota a una suspensión de bentonita DTV preparada al 1% p/v en agua y dejada previamente en agitación durante 1 h. El goteo se efectuó bajo agitación constante y a 35 °C. Finalizado el mismo, la mezcla obtenida se dejó envejecer bajo agitación durante 3 h a temperatura ambiente para dar lugar al intercambio catiónico (Figura 19).



Figura 19. Intercambio catiónico.

Transcurrido el tiempo indicado, el material ya intercalado fue separado por centrifugación (Figura 20), y luego lavado un total de 5 veces, hasta que se comprobó que el sobrenadante estuviese libre de Fe^{+3} . Cada lavado consistió en la centrifugación del material intercambiado (con rotor GSA, código 10; a 8000 rpm, duración de 15 minutos), seguida por la re-dispersión del sólido en agua destilada y con agitación magnética durante 30 minutos. La presencia de Fe^{+3} en el sobrenadante se evaluó mediante una prueba colorimétrica cualitativa con KSCN, repitiendo el procedimiento hasta obtener una prueba negativa.

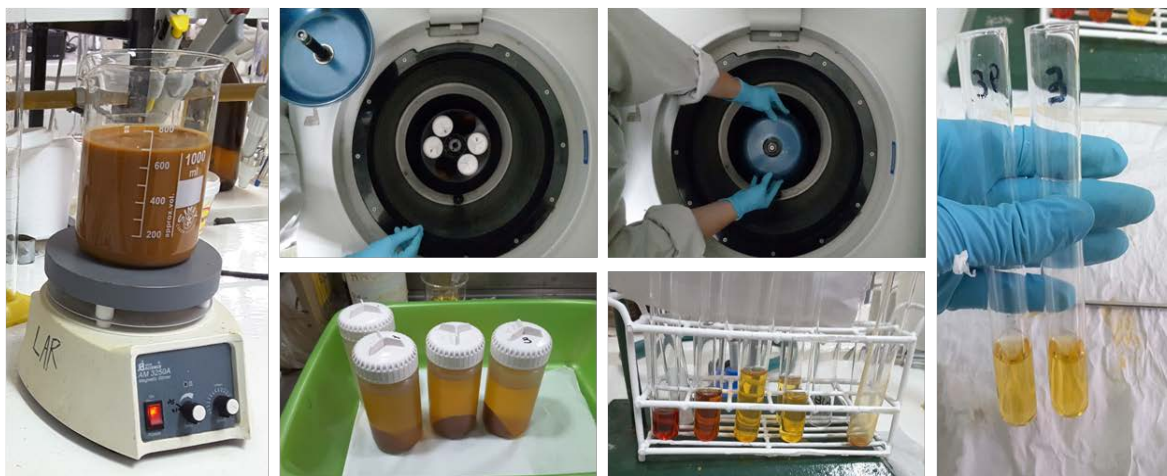


Figura 20. Lavado de la arcilla intercambiada.

El sólido obtenido fue redispersado en 50 mL de agua destilada y secado en estufa a 60 °C durante 48 h. El resultado de este proceso es el *precursor* de la arcilla pilareada. Éste fue posteriormente molido y tamizado, utilizando una malla de 75 micrones.

Finalmente, dicho precursor fue calcinado a 500 °C durante 1 hora, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min obteniéndose la Fe-PILC deseada.

El material fue luego lavado magnéticamente tres veces. Procedimiento que consistió en la suspensión del sólido en agua y en la separación de su fracción magnética con un imán de neodimio durante 15 minutos.

5.4. Técnicas de caracterización de sólidos

La caracterización de los materiales arcillosos y de sus derivados sólidos pilareados, requiere de diversas técnicas que permiten describir correctamente su estructura. En este capítulo se presentarán los fundamentos, las metodologías y las condiciones en las que se emplearon las técnicas utilizadas para la caracterización del material sintetizado.

5.4.1. Difracción de Rayos X (DRX) de polvos

Entre las técnicas más utilizadas para la caracterización de materiales arcillosos se encuentra la difracción de rayos X, que brinda información referida a la estructura cristalina del sólido. A través de esta técnica se pueden obtener las dimensiones de la red cristalina, la secuencia de las láminas de arcilla, e incluso da indicios de la heterogeneidad de las fases presentes en el sólido en estudio. El análisis de las muestras de FePILC mediante DRX tiene varios propósitos en este trabajo. Por un lado se pretende analizar los cambios producidos en la estructura del material pilareado respecto a la arcilla natural de partida, y por el otro, identificar las fases presentes en la muestra a partir un análisis cualitativo del difractograma.

Los rayos X (RX) son una forma de radiación electromagnética de alta energía y de longitud de onda muy corta, del orden del espaciamiento atómico de los sólidos (0.5 a 2.5 Å) [66]. Son producidos por el frenado de electrones acelerados o por transiciones electrónicas generadas en los orbitales internos de los átomos [46].

Cuando una onda electromagnética encuentra una serie de obstáculos espaciados regularmente que (i) son capaces de dispersar la onda y (ii) tienen espaciamientos de magnitud comparable a la longitud de la onda, ocurre el fenómeno de *difracción*. Además, la difracción es consecuencia de las relaciones de fase entre dos o más ondas que han sido dispersadas por esos obstáculos (y que por lo tanto, tienen la misma longitud de onda) [67].

Las relaciones de fase mencionadas pueden resultar en interferencias constructivas, o destructivas, según las diferencias de camino recorrido por esas ondas. Si la diferencia entre la distancia recorrida por dos ondas difractadas es un múltiplo entero de su longitud de onda, las ondas estarán en fase y la amplitud de la onda resultante será la suma de las amplitudes de las ondas individuales. Esta es una manifestación de difracción, y nos referimos a un haz difractado como a aquel compuesto por una gran cantidad de ondas dispersas que se refuerzan mutuamente, Figura 21. Son también posibles otras relaciones de fase entre ondas dispersadas que no conducirán a este refuerzo mutuo. En el extremo opuesto, las ondas tendrán un desfase de media longitud de onda, y al interactuar entre ellas se anularán por completo (interfieren destructivamente y la onda resultante tendrá amplitud cero). Las relaciones de fase intermedias entre estos dos extremos, darán como resultado solo un refuerzo parcial [67].

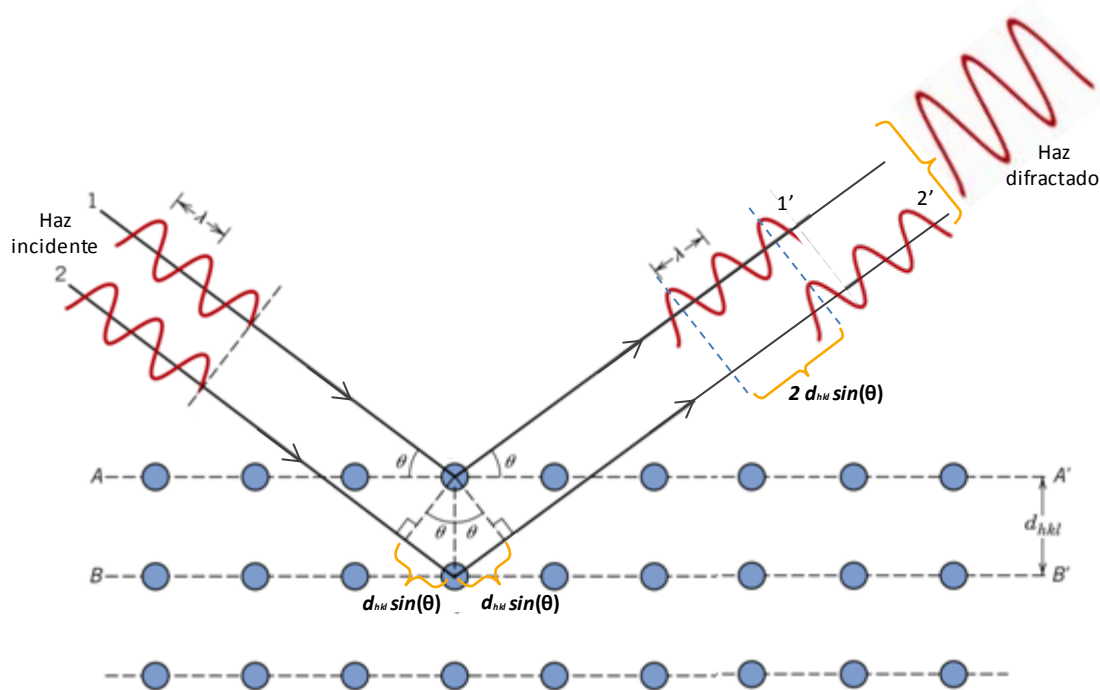


Figura 21. Fenómeno de difracción. Adaptación de [67].

De la relación trigonométrica entre el camino recorrido y el ángulo del haz incidente surge la ley de Bragg, que establece una expresión sencilla entre la distancia interatómica (entre los “objetos”), la longitud de onda del haz incidente (RX), y el ángulo que forma éste con la superficie del material (Ecuación 1). De esta manera, para que se produzca una

interferencia constructiva entre dos haces dispersados y la dispersión resultante sea de alta intensidad, la relación entre las variables mencionadas debe cumplir la siguiente igualdad:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde n es el orden de reflexión, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia entre dos planos reticulares paralelos (con los mismos índices de miller h,k,l), y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano reticular [67].

La ley de Bragg, (Ecuación 1), es una condición necesaria pero no suficiente para la difracción de cristales reales. Especifica cuándo ocurrirá la difracción para las celdas unitarias de la red que tienen átomos colocados sólo en las esquinas de la celda. Sin embargo, los átomos situados en otros sitios de la red actúan como centros de dispersión adicionales, que pueden producir una dispersión fuera de fase para ciertos ángulos del haz. El resultado neto es la ausencia de algunos haces difractados que, según la (Ecuación 1), deberían estar presentes [67].

Al irradiar la superficie de un material con RX a distintos ángulos de incidencia, se obtienen señales de difracción con intensidades relativas muy específicas. Así, el patrón de difracción resultante constituye una “huella dactilar” para el material. A través del mismo, y mediante su comparación con bases de datos cristalográficas para materiales ya analizados, se pueden identificar los compuestos o fases cristalinas que constituyen al sólido en estudio.

Para materiales policristalinos, se utiliza el método de polvos para la difracción de rayos X. En este, una muestra finamente molida y orientada al azar, es expuesta a rayos X monocromáticos. Procurar la “estadística” de la orientación del polvo es muy importante para que todos los planos cristalinos presentes en el material estén correctamente orientados, y así lograr la mayor intensidad de los haces difractados [66].

El difractómetro está constituido esencialmente por un tubo de RX, un portamuestras plano que contiene al material estudiado, y un detector, que recibe y traduce las señales

de los haces difractados. Para efectuar el barrido angular de la muestra, el portamuestras es capaz de girar sobre sí mismo y de ese modo ser incidido por el haz de RX desde distintas direcciones. El detector, por su parte, también es capaz de girar, esta vez alrededor de la muestra, para lograr una geometría óptica que optimiza la focalización del haz difractado. En la Figura 22, puede observarse un esquema simplificado de la disposición del equipo. El detector en este esquema, rota sobre un goniómetro que permite medir ángulos de difracción, y está centrado en el mismo eje que el portamuestras.

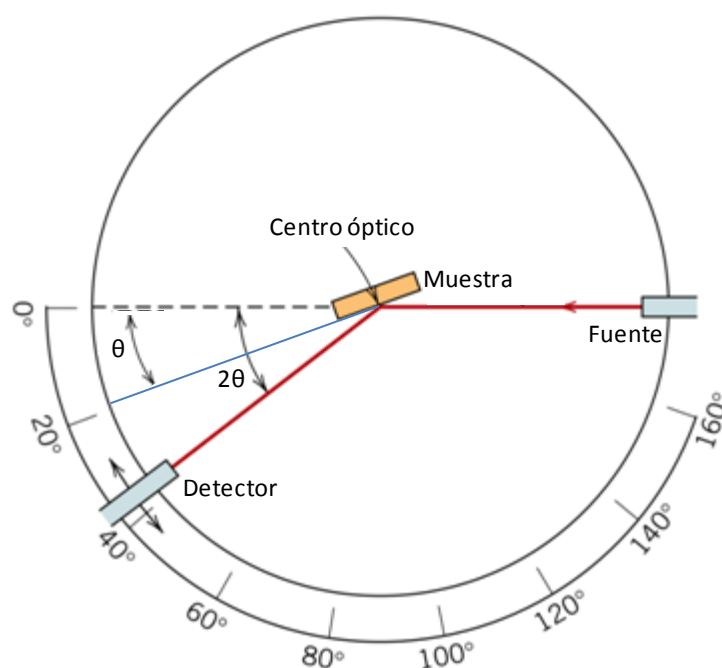


Figura 22. Esquema simplificado de un difractómetro [67].

En el presente trabajo, para llevar a cabo este análisis se utilizó un difractómetro de rayos X de marca *Malvern Panalytical (Empyrean Diffractometer)*, equipado con una fuente de RX con ánodo de cobre (45 kV, 40mA) y un monocromador de grafito. Las condiciones de análisis utilizadas para las muestras fueron: un barrido de 2θ desde 10° hasta 80° , con pasos de 0.02° y a una velocidad de 3° por minuto.

5.4.2. Isoterma de adsorción de Nitrógeno

Para poder explicar cómo se comporta un sólido cuando es utilizado en procesos catalíticos o como adsorbente, es de gran utilidad conocer las propiedades texturales del mismo. Estas también permiten, en el estudio de materiales pilareados, determinar si el proceso de pilarización fue desarrollado con éxito, ya que los pilares correctamente incorporados en la estructura conferirán al mineral características microporosas que no son propias de las arcillas naturales [68].

Si se desea obtener un esquema definido de lo que ocurre en la superficie de un adsorbente, será de interés estimar de alguna manera el valor de la extensión de su superficie. En los materiales porosos e irregulares, el valor del área superficial no puede medirse directamente, por lo que suele recurrirse al modelo de BET (Brunauer, Emmett y Teller) que propone, a partir del estudio de isotermas de adsorción de nitrógeno, un método para encontrar los parámetros que describen la superficie del sólido poroso.

A grandes rasgos, el método de BET se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso nitrógeno (N_2), adsorbidas en la monocapa, es decir, el número de moléculas necesarias para cubrir la superficie del sólido con una única capa [68].

Cuando se ponen en contacto un gas con la superficie de un sólido en un espacio cerrado, se produce un equilibrio entre las moléculas en la fase gaseosa y aquellas que serán adsorbidas por el sólido. Este equilibrio dependerá de la presión a la que se encuentre el gas, de su temperatura, y de la naturaleza del sólido y del gas. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante, se describe en una *isoterma de adsorción*. Estas isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular, a través del método de BET, el área superficial del sólido, el tamaño y su distribución, los calores de adsorción, y otros parámetros texturales de interés [68].

Las isotermas de adsorción se obtienen midiendo, a temperatura constante, la cantidad de gas adsorbida a diferentes presiones y son curvas que se construyen representando esta

cantidad, comúnmente expresada como volumen de gas en CSTP (condiciones estándar de temperatura y presión, a 273 K y 1 atm), por gramo de sólido en función de la presión relativa del gas p/p_0 , donde p es la presión parcial (o absoluta) y p_0 es la presión de saturación a la temperatura a la que se realiza el análisis [46].

Dado que la forma de la isoterma de adsorción depende del sistema gas-sólido y de la textura de los materiales, es de esperar que exista para los diferentes sólidos porosos, una gran variedad de isothermas de adsorción-desorción de un adsorbible. No obstante, la mayoría de ellas podrá ser representada por alguno de los seis tipos propuestos por la IUPAC [69,70], o bien por una combinación entre ellos [46].

La Figura 23 muestra los seis tipos diferentes de isothermas propuestos por la IUPAC. Cada uno de ellos está relacionado con un tipo característico de sólido. Antes de describir a los distintos tipos de sólidos porosos, es conveniente enunciar la clasificación propuesta por IUPAC para los poros de acuerdo a su tamaño (referido al *diámetro* de un poro cilíndrico y a la *distancia* entre paredes de un poro tipo placas). Así, denominamos *microporos* a aquellos cuyo tamaño sea menor a 20 Å, *mesoporos* a los que se encuentran entre 20 y 500 Å, y *macroporos* a poros de tamaño mayor a 500 Å.

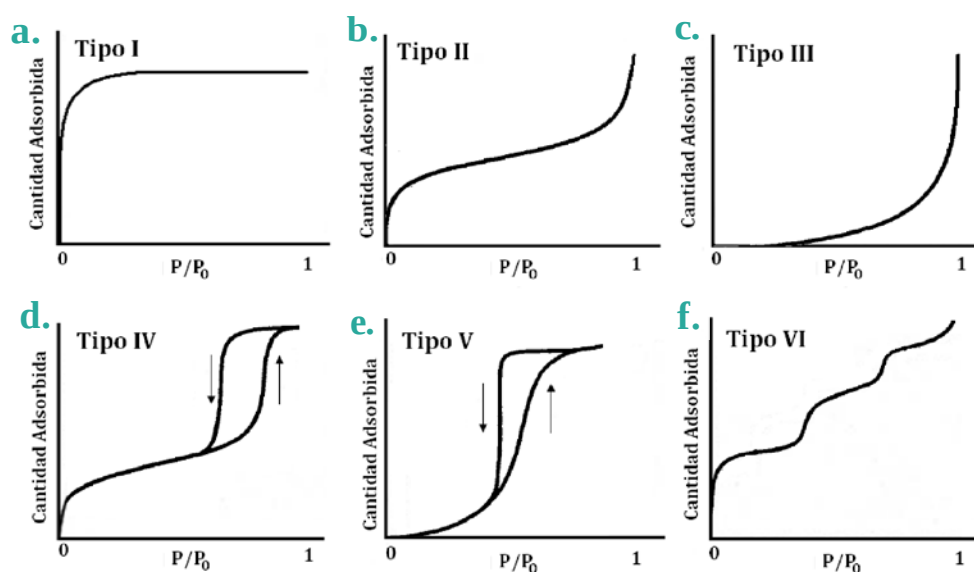


Figura 23. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de fisisorción de vapores de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. (Adaptado de [70])

Las isothermas *Tipo I* (Figura 23 (a)) son características de materiales principalmente microporosos. Las isothermas *Tipo II* (Figura 23 (b)) son propias de materiales no porosos o macroporosos en los cuales la adsorción a bajas presiones relativas es muy baja, y en general presenta una adsorción de mono-multicapa. Las isothermas *Tipo III* (Figura 23 (c)) son de forma convexa al eje de presión relativa en todo el rango de presiones. Este tipo de isothermas es poco común y sugiere que las interacciones adsorbato-adsorbato son más importantes que la interacción entre éste y el sólido. La principal característica de las isothermas *Tipo IV* (Figura 23 (d)) es su ciclo de histéresis, asociado a la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos del sólido. El comportamiento observado a bajas presiones relativas en estas isothermas es similar al observado para isothermas *Tipo II* de materiales no porosos. En consecuencia, las isothermas *Tipo IV* se asocian a materiales mesoporosos. El *Tipo V* (Figura 23 (e)) es también una isoterma poco común, y en general ha sido observada para ciertos adsorbentes porosos en los que, de forma similar a las *Tipo III*, la interacción adsorbato-adsorbente es débil. Finalmente, las isothermas *Tipo VI* (Figura 23 (d)) pueden considerarse como el resultado de distintas etapas de adsorción, donde cada una implica una adsorción multicapa sobre una superficie no porosa.

Es común que materiales mesoporosos presenten isothermas del *Tipo IV* o del *Tipo V*, en las que la desorción no es idéntica a la adsorción, observándose un bucle que se denomina *ciclo de histéresis*. La histéresis aparece debido a que el mecanismo de llenado de los mesoporos (en la adsorción, por *condensación capilar*) es diferente al vaciado de los mismos (en la desorción, por *evaporación capilar*). Los ciclos de histéresis pueden mostrar diferentes formas, que estarán definidas por (i) el tamaño y el número de poros; (ii) el grado de conexión que presentan los poros entre sí; y (iii) el tipo de fenómeno ocurrido durante la condensación/evaporación capilar. La forma del ciclo de histéresis obtenido puede ser relacionada también con la estructura porosa del sólido en cuestión [69,70].

En el presente trabajo, los experimentos de adsorción-desorción de N_2 a 77K de la arcilla natural y de la pilareada de hierro, se llevaron a cabo en un equipo manométrico comercial *Autosorb-iQ* (*Quantachrome Instruments*). Las muestras fueron previamente

desgasadas a 200 °C durante 12 h. Los cálculos de la superficie específica aparente (S_{BET}) fueron realizados mediante la aplicación del método BET en rangos de presiones relativas apropiadas para cada material. El volumen de microporos ($V_{\mu p}$) fue obtenido mediante aplicación del método de α_s -plot donde para cada material se obtuvo su isoterma estándar utilizando como material de referencia el material de partida calcinado a 1000 °C. El volumen total de poros (V_T) fue calculado mediante aplicación de la regla de Gurvich a una presión relativa de 0.97 y el volumen de mesoporos (V_{mp}) fue calculado como la diferencia entre el volumen total y el correspondiente a los microporos.

5.4.3. Análisis químico

El análisis químico mediante espectroscopia atómica es una de las técnicas más utilizadas para determinar cualitativa y cuantitativamente especies químicas presentes en una muestra. Es capaz de identificar más de 70 elementos, y puede detectar cantidades entre ppm y ppb. En este trabajo se pretende, a partir de esta técnica, cuantificar la cantidad de hierro que contiene la estructura del material sintetizado.

La espectroscopia de absorción atómica (por sus siglas en inglés AAS), al igual que el resto de las técnicas espectroscópicas, se basa en la excitación de la muestra desde el estado basal de sus átomos hasta un estado excitado, como consecuencia de la radiación con alguna fuente de energía.

Para la determinación de especies atómicas, el ensayo debe realizarse en un medio gaseoso, de manera que los átomos individuales se encuentren bien separados unos de otros. Con átomos o iones en fase gaseosa, no hay estados de energía vibracional ni rotacional, por lo que solo serán posibles las transiciones electrónicas ante la excitación del analito. Esto determina que sólo si la fuente de energía posee la frecuencia adecuada, será capaz de excitar a cada elemento, y que los espectros de absorción resultantes estarán conformados por un número limitado de líneas espectrales.

En un atomizador de llama, la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante mezclado con gas combustible. Se induce la ignición de esta mezcla de gases generando una llama donde se produce la atomización de la muestra. Una fuente externa de radiación electromagnética incide entonces sobre el analito en forma de vapor. Si la radiación de la fuente posee la frecuencia adecuada, su energía puede ser absorbida por electrones de los átomos del analito, que se promueven hacia su estado de excitación. Después de unos nanosegundos, los átomos excitados se relajan a su estado basal al transferir su exceso de energía hacia otros átomos o moléculas en el medio. Se mide entonces la cantidad de luz absorbida por la muestra como función de su longitud de onda, y se determina a partir de ésta la cantidad de analito presente. La Figura 24 muestra un esquema de este proceso [71].

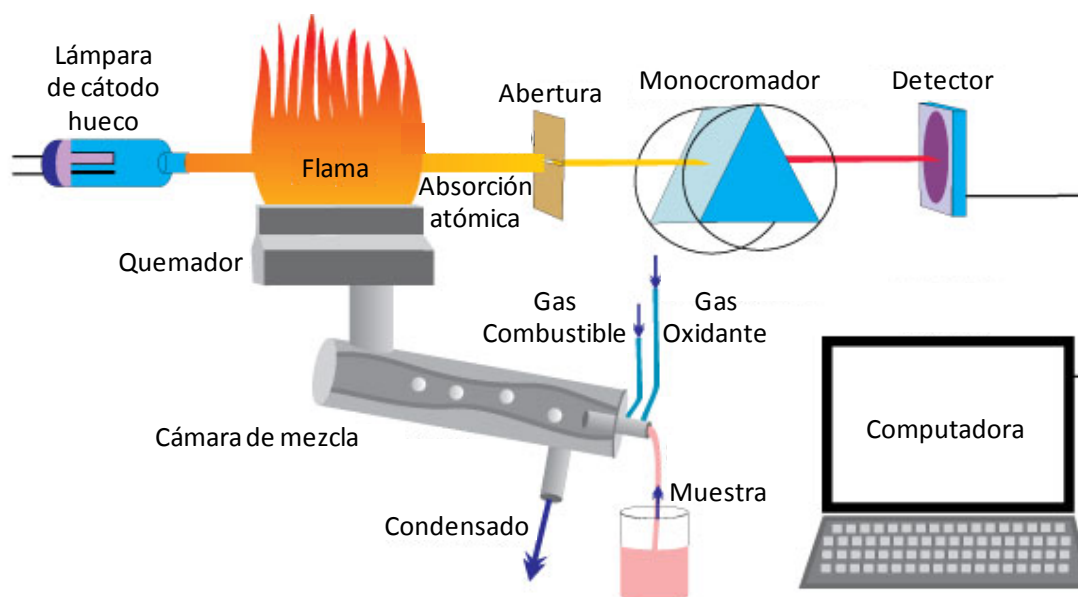


Figura 24. Diagrama de composición de un espectrofotómetro de absorción atómica.

Ningún monocromador ordinario es capaz de producir una banda de radiación tan estrecha como el ancho de una línea de absorción atómica (de 0.002 a 0.005 nm), capaz excitar correctamente a la especie buscada. Este problema se supera al utilizar radiación de una fuente que emite una *línea de la misma longitud de onda* que la seleccionada para la medición de la absorción. En la determinación de hierro por ejemplo, una lámpara de cátodo hueco es seleccionada como fuente de radiación externa: los átomos de la fuente son excitados eléctricamente, y regresan al estado basal emitiendo radiación con líneas

muy estrechas. Entre ellas, aquella capaz de excitar al analito será aislada luego con un monocromador, de manera que la energía que llega a la muestra poseerá una longitud de onda idéntica a la longitud de onda capaz de ser absorbida por los átomos de hierro de la muestra en la flama (Figura 25) [71].

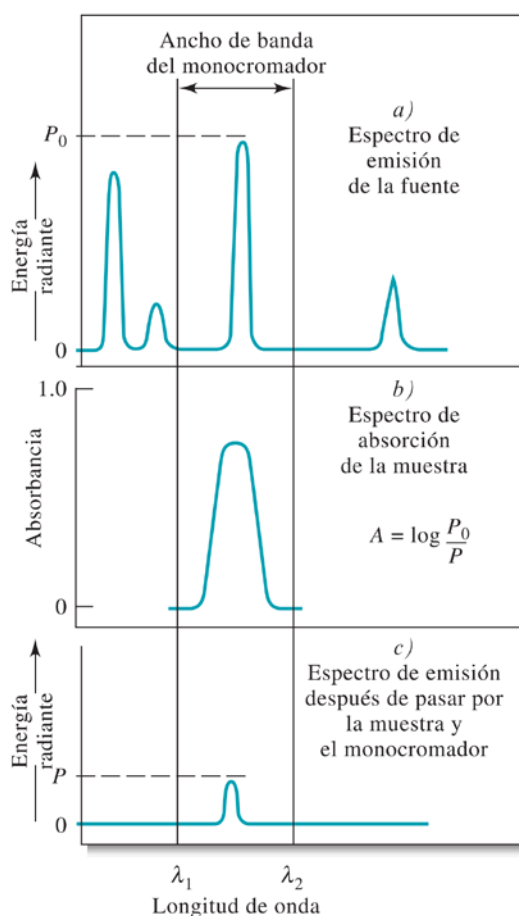


Figura 25. Absorción atómica en una línea de emisión estrecha. En a) una de las líneas de la fuente es aislada mediante un monocromador. La línea es absorbida por la línea de absorción del analito en la flama b), resultando en una atenuación c) de la radiación de la fuente. SKOOG



Figura 26. Espectrofotómetro de absorción atómica AAAnalyst 200 (PerkinElmer)

La cuantificación del analito se realiza a partir de la longitud de onda del haz que atraviesa la fuente. Se utilizan para esto curvas de calibración basadas en la ley de Beer, que establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente y a la longitud de la trayectoria.

Como ya fue mencionado, en el presente trabajo la AAS fue utilizada para determinar la presencia total de Fe en el material sintetizado. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de absorción atómica “AAAnalyst 200, (PerkinElmer)”.

Antes de ingresar al atomizador, el analito ya debe estar en disolución para poder ser ionizado. Es por eso que previo al análisis de AAS, se debe realizar una disolución de la muestra. En el presente trabajo se realizó una digestión ácida para disolver el hierro presente en la estructura del material sintetizado.

Para destruir la estructura de los silicatos se requieren reactivos fuertes y tratamientos rigurosos. La técnica desarrollada involucró tres especies ácidas para descomponer efectivamente al sólido sintetizado: *(i)* Se utilizó ácido fluorhídrico para poder disolver la estructura de la sílice; *(ii)* se trabajó con ácido perclórico concentrado y caliente, que es un potente agente oxidante que ataca un número de aleaciones de hierro y aceros inoxidables que no son afectados por otros ácidos; y por último, *(iii)* se empleó ácido nítrico concentrado y caliente como oxidante fuerte, ya que capaz de disolver todos los metales comunes [71].

En condiciones normales, la suspensión de la muestra en la mezcla ácida se calienta con una flama o con una platina caliente hasta que se juzga que la disolución está completa por la ausencia de una fase sólida [71]. La técnica se desarrolló bajo campana, en baño de arena y en frascos de teflón.

5.4.4. Espectroscopia de absorción de infrarrojo (IR)

Otra técnica espectroscópica de absorción propuesta para la caracterización del sólido sintetizado, es la espectroscopia de infrarrojo (IR). Al igual que en la ya presentada técnica de difracción de polvos con RX, un espectro IR puede servir tanto como “huella digital” para identificar un mineral, como también puede dar información acerca de su estructura. Sin embargo, como toda técnica analítica, es incapaz por sí misma de dar una descripción completa de la muestra estudiada, sino que debe ser complementada con otras técnicas.

En este trabajo, la espectroscopia de infrarrojo se empleará como método complementario en la caracterización de la arcilla pilareada: tendrá el fin de identificar

posibles cambios en la estructura del material de síntesis respecto al mineral natural de partida.

Dentro del espectro electromagnético, la región del infrarrojo corresponde a frecuencias que se encuentran por debajo del espectro visible, es decir, números de onda entre 12800 y 0.1 cm^{-1} . En ese intervalo, la zona utilizada habitualmente para los análisis espectroscópicos es la de números de onda del rango de 4000 a 200 cm^{-1} , denominada *infrarrojo mediano*.

La radiación en el infrarrojo (IR) no es lo suficientemente energética para producir transiciones electrónicas, sino que solo es capaz de generar vibraciones moleculares provocando el movimiento de los enlaces entre los átomos. Entre los posibles modos de vibración que tienen las moléculas, solo aquellos que generen vibraciones en el momento bipolar eléctrico presentarán absorción en el espectro IR. Las transiciones observadas por esta técnica podrán ser entonces de *rotación* o de *vibración*. Estas últimas, a su vez, pueden ser de *tensión* (cuando se modifica la distancia interatómica en el eje de enlace), o de *flexión* (ante cambios en el ángulo entre dos enlaces). Las transiciones vibracionales ocurren como consecuencia de los niveles de energía cuantizados asociados a los enlaces, y por tanto, la variación de energía que se produce se explica a partir de las reglas de selección mecánico-cuántica, y puede describirse mediante la (Ecuación 2).

$$\Delta E = h\nu \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde ΔE es la variación de energía, h es la constante de Planck, y ν es la frecuencia de la radiación incidente. La energía involucrada en la vibración ocurrida dependerá de las posiciones relativas de los átomos, las masas de los mismos y la rigidez del enlace. Los átomos más pesados vibran más lentamente y los enlaces más fuertes son más rígidos y requieren mayor energía [71].

El espectro de infrarrojo se puede registrar utilizando muestras sólidas, líquidas o gaseosas. En el caso de las muestras sólidas (como minerales arcillosos y sus derivados

pilareados), debe realizarse antes un tratamiento previo en el que el material en estudio es transformado en una pastilla, capaz de ser analizada por el equipo.

El procedimiento para armar la pastilla consiste en triturar y dispersar el material en bromuro de plata (transparente al infrarrojo) hasta conseguir una mezcla homogénea a una concentración de la muestra del 1%p/p. La mezcla obtenida se coloca entonces en un molde, y se la somete a una presión de 8 Tcm^{-2} con ayuda de una prensa que permite obtener un disco translúcido: pastilla que posteriormente se coloca en el portamuestras propio del equipo.

Finalmente, la pastilla es irradiada por una fuente de radiación IR que utiliza 2 haces: uno pasa por la muestra, y el otro es el haz de referencia. La frecuencia absorbida por la muestra es medida mediante un detector.

En los espectros de infrarrojo se representa el porcentaje de transmitancia (%T) en función de la frecuencia irradiada (ν). Dicho porcentaje es calculado a partir de la intensidad relativa del haz que atraviesa la muestra, según indica la (Ecuación 3).

$$\%T = 100 \cdot \left(I_m / I_0 \right) \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Donde I_m es la intensidad medida a través de la muestra e I_0 es la intensidad de la radiación de referencia.

En este trabajo los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para los materiales fueron obtenidos utilizando un espectrómetro de FTIR *Infracum FT-08*, el espectro analizado fue de $300\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ y la muestra fue examinada en pastilla de KBr.

5.4.5. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

En la microscopía electrónica, un haz de electrones de alta energía es bombardeado a través la muestra para formar una imagen. El principio de funcionamiento es similar al de los microscopios ópticos de campo claro, en donde es la radiación electromagnética

visible la que atraviesa la muestra semi-transparente. Este tipo de radiación electromagnética limita el poder de resolución del instrumento óptico, ya que la máxima distancia que se puede resolver en la microscopía óptica (δ) está restringida por el fenómeno de difracción, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\delta = \frac{\lambda}{2 \cdot A_N} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, y A_N es la apertura óptica del microscopio (si el medio es aire, no supera el valor de 0.95).

La microscopía electrónica por su parte, salva este impedimento ya que utiliza electrones en lugar de fotones para incidir en la materia. De acuerdo al principio de De Broglie, la naturaleza onda partícula confiere a los electrones longitudes de onda asociadas, que serán mucho menores a aquellas propias de la luz visible. Cuando se aceleran electrones utilizando grandes voltajes, sus longitudes de onda pueden tomar dimensiones del orden de los 0.003 nm. Esto permite al instrumento capturar detalles finos de la materia, incluso tan pequeños como una sola columna de átomos, que es miles de veces más pequeña que un objeto resoluble por un microscopio óptico.

Luego de atravesar la muestra, el haz de electrones se enfoca, y la imagen se forma con lentes magnéticos; más allá de estas diferencias, la geometría de los componentes del microscopio electrónico es esencialmente la misma que la de los sistemas ópticos. También son posibles para los microscopios electrónicos los modos de funcionamiento de haz de transmisión y de reflexión [67].

En el presente trabajo se utilizó la técnica de microscopía de transmisión electrónica (TEM) para evaluar los cambios estructurales en la arcilla pilareada, siempre en contraste con la arcilla natural.

La imagen que se ve con un microscopio electrónico de transmisión está formada por un haz de electrones que atraviesa la muestra. Los contrastes en la imagen son producidos por diferencias en la dispersión o la difracción del haz, producidas entre varios elementos

de la microestructura de la muestra. Dado que los electrones son fuertemente detenidos por materiales sólidos, la muestra a examinar debe estar presentada en una película muy delgada; esto asegura una transmisión apreciable del haz a través de la muestra. El haz transmitido incide sobre una pantalla fluorescente, una película fotográfica o un detector electrónico para obtener la imagen [67].

Se realizaron en este trabajo microscopías TEM de muestras de la arcilla pilareada FePILC, y de la bentonita natural de partida. Las imágenes fueron tomadas por un *TEM JEOL 100 CX-2* equipado con un filamento de LaB6. Para preparar las muestras, se dispersaron soluciones acuosas de FePILC y A.N. con ultrasonido, y se colocaron algunas gotas de estas suspensiones sobre grillas agujereadas de cobre recubiertas en carbono. Luego estas se dejaron secar antes del análisis.

5.4.6. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

La magnetometría de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés) es una técnica muy versátil para medir el momento magnético de una muestra cuando se la hace vibrar perpendicularmente en un campo de magnetización uniforme.

La técnica VSM se puede utilizar para obtener información sobre las propiedades magnéticas de un material basándose en la ley de inducción magnética de Faraday, que predice cómo la interacción de un campo magnético con un circuito eléctrico produce una fuerza electromotriz, según la (Ecuación 5):

$$\varepsilon = - \frac{d\phi}{dt} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

Donde ε es el voltaje inducido, $\Delta\Phi$ es el cambio en el flujo magnético, y Δt representa el cambio en el tiempo. La dirección de la fuerza electromotriz está dada por la ley de Lenz.

A diferencia de otras técnicas similares, VSM mide el momento magnético de una muestra completa. En esta técnica se monta una muestra magnética en el portamuestras y se la

coloca entre los polos de un electroimán, normalmente orientados horizontalmente (Figura 27 (a)). Existen distintos tipos de portamuestras, como se muestra en la Figura 27 (b); dependiendo de los tipos de medición a realizar, existen portamuestras *en el plano* y/o *fuera del plano*. La posición óptima de la muestra se denomina “*punto de silla*” y debe determinarse calibrando el posicionamiento de la muestra antes de realizar las mediciones [72].

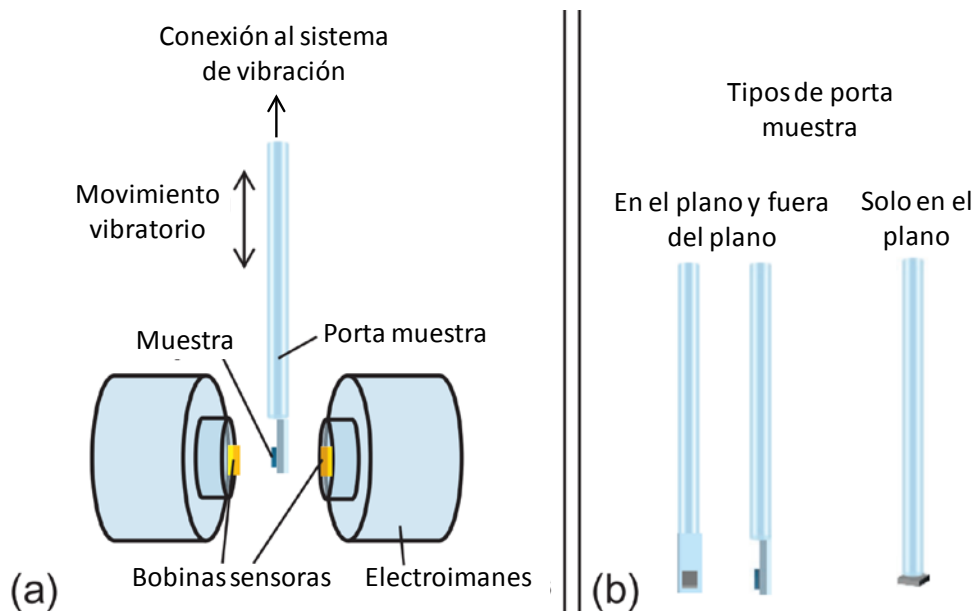


Figura 27. Diagrama esquemático de: (a) parte de la configuración del VSM. (b) tipos de soportes para muestra utilizados para VSM. [72].

Durante la medición, la muestra se somete a una vibración vertical constante a una frecuencia fija ω . El flujo magnético cambiante, que es proporcional al momento magnético de la muestra, hace que la inducción de voltaje de CA sea detectada por un conjunto de bobinas captadoras colocadas cerca de los polos electromagnéticos. Se detectará entonces un cambio de flujo cuando se cambie el campo magnético aplicado, la posición de la bobina o la posición de la muestra [72].

Luego, el voltaje inducido se alimenta a un amplificador de bloqueo para obtener la información del momento magnético de la muestra. Con este método se pueden detectar cambios tan pequeños como del rango de los μemu , que correspondería aproximadamente a 10^{-9} g de hierro.

La curva de magnetización resultante representa el momento magnético de la muestra en función de campo magnético aplicado. De ella se pueden obtener otros parámetros magnéticos de gran importancia a la hora de caracterizar magnéticamente a un material, como son la fuerza coercitiva, la remanencia, y la magnetización de saturación [72].

La curva de magnetización de la muestra se obtuvo en un magnetómetro de muestra vibrante LakeShore 7300, a 300 K y aplicando un campo magnético entre -20000 y 20000 Oe.

5.5. Cuantificación del Contaminante Emergente: técnicas de determinación de amoxicilina.

La concentración de amoxicilina fue determinada empleando las técnicas espectrofotometría UV-Vis y cromatografía HPLC. A continuación se describen ambas técnicas.

5.5.1. Espectroscopia de absorción UV-Vis

Al igual que en las otras técnicas espectroscópicas de absorción ya mencionadas, en la espectroscopia UV-Vis la muestra es irradiada por una fuente de energía electromagnética, mientras un detector mide la fracción de esa energía que es absorbida por el sustrato como se muestra en la Figura 28.

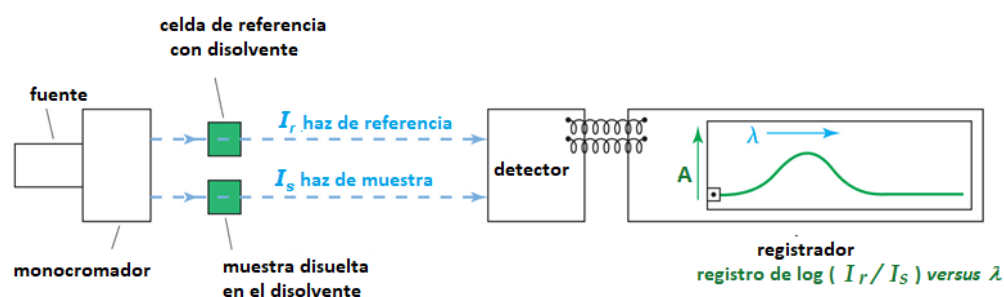


Figura 28. En el espectrómetro ultravioleta, un monocromador selecciona una longitud de onda de luz, que se divide en dos haces. Un haz pasa a través de la celda de muestra, mientras que el otro pasa a través de la celda de referencia. El detector mide la relación entre los dos haces y el registrador hace el gráfico de esta relación como una función de la longitud de onda [72].

La radiación UV-Vis comprende las longitudes de onda que van desde los 200 a los 400 nm (radiación *ultravioleta*, “UV”), y aquellas que van desde los 400 a los 700 nm (radiación *visible*, “Vis”). Estas energías son capaces de producir excitaciones en los orbitales moleculares (OM) de la muestra, ocasionando transiciones electrónicas desde un OM basal a otro con un estado superior de energía.

La cantidad de energía UV-Vis absorbida por una molécula depende de los diferentes estados energéticos que pueden asumir los electrones de sus enlaces. Los enlaces σ son

muy estables y los electrones de estos enlaces generalmente no son afectados por radiaciones con longitudes de onda superiores a 200 nm. Los enlaces π por su parte, tienen electrones que pueden ser excitados más fácilmente y promovidos a orbitales de energía más altos. Los sistemas conjugados normalmente tienen orbitales vacantes de baja energía, por lo que las transiciones electrónicas hacia estos orbitales dan lugar a absorciones características en la región UV [72].

Por poseer sistemas de electrones π conjugados, la amoxicilina presenta absorción en la región UV. Por lo tanto, es posible usar la ley de Lamber y Beer (Ecuación 6) para determinar la concentración de amoxicilina en el medio. Esta ley establece que la energía absorbida por una muestra es proporcional a la concentración de la especie absorbente y a la longitud de onda del camino recorrido por el haz [72].

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_m} \right)_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} c l \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz monocromática (λ) que incide sobre la muestra, I_m es la intensidad de la luz luego de atravesar la muestra, A es la absorbancia, ε es el coeficiente de extinción molar de la especie para esa longitud de onda, c es la concentración de la solución (mol/L) y l es el camino óptico que atraviesa el haz de luz (cm).

Si la muestra absorbe luz a determinada longitud de onda, el haz que la atraviesa será menos intenso que el haz que incide sobre ella. Así, el valor de I_0/I_m será mayor a 1 y la absorbancia será mayor a 0. Midiendo la absorbancia de una muestra es posible calcular los valores de concentración si se conocen los valores de ε y l .

Un espectro UV-Vis representa los valores de absorbancia para cada longitud de onda barrida por el equipo. La amoxicilina demostró tener un máximo de absorción a 230 nm. Para esa longitud de onda, se realizaron curvas de calibración en donde se determinaron los parámetros de la relación lineal entre la absorbancia y la concentración del sustrato en las condiciones de cada sistema. Utilizando estas curvas, se determinó la concentración de amoxicilina en los ensayos de adsorción de este trabajo.

En el presente trabajo se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible *PG-Instruments T60* y los espectros se obtuvieron en un rango de 800 a 200 nm con velocidad de barrido intermedia. La muestra se colocó en cubeta de cuarzo con 1 cm de espesor. Previo a cada experiencia se realizó una línea de base con agua destilada.

5.5.2. Cromatografía líquida de alta presión (HPLC)

La cromatografía líquida de alta presión (por sus siglas en inglés HPLC) es una técnica de química analítica utilizada para separar, identificar y cuantificar componentes de una mezcla líquida. Como toda técnica cromatográfica, consiste en una fase móvil que contiene al analito, que pasa a través de una fase fija. Cada componente de la muestra interactúa de forma ligeramente diferente con la fase fija, provocando diferentes velocidades de flujo para los distintos componentes, y permitiendo así la separación de los mismos a medida que eluyen uno a uno fuera de la columna.

En el este trabajo se empleó la técnica de HPLC para determinar la concentración de amoxicilina en las muestras experimentales. Como la amoxicilina es capaz de absorber radiación UV, se utilizó un cromatógrafo de HPLC equipado con un espectrofotómetro UV como detector. De esta manera, los cromatogramas muestran diagramas de absorbancia en función del tiempo. Si bien el detector utilizado posee un fotomultiplicador (arreglo de diodos) que le permite analizar absorbancias de muchas longitudes de onda a la vez, se consideró sólo aquella en la que la amoxicilina presenta un máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}=230$ nm). Así, conocido el tiempo de elución de la amoxicilina, y desarrollado un método capaz de distinguirla de sus posibles productos de degradación (que salen de la columna a tiempos diferentes), se pudo calcular la concentración de este antibiótico a partir de los cromatogramas en cada corrida. El pico correspondiente a esta droga fue integrado manualmente, y la concentración fue determinada a partir de curvas de calibración elaboradas para cada método utilizado.

La cromatografía líquida de alta presión es, conceptualmente, similar a la cromatografía líquida tradicional. La diferencia fundamental radica en que el soporte sobre el que se deposita la película de fase fija es de un material especialmente pulverizado, cuyas partículas tienen un tamaño homogéneo que puede ser de hasta solo 5-10 micrones de diámetro. Este tipo de fase fija es muy eficaz, pero por estar muy densamente empaquetada, ofrece gran resistencia al flujo de la fase móvil, es decir que se requiere mucha presión (hasta 400 atm) para que el solvente fluya a una velocidad razonable a través de la columna (generalmente entre 0.1 a 5 cm/s de flujo lineal) [73].

La concentración de amoxicilina fue determinada mediante HPLC en un equipo *Agilent1260* (Figura 29) constituido por una bomba cuaternaria, un autosampler, un compartimiento estabilizador de temperatura para columna y un detector de arreglo de diodos (DAD). Se utilizó una columna *LiChrospher RP-C18* de 5 μm de diámetro



Figura 29. Cromatógrafo Agilent1260

interno y 12.5 cm de longitud. El flujo de la fase móvil fue de 1 mL/min y la temperatura de la columna se mantuvo constante a 25 °C. El volumen de inyección fue de 30 μL , y la longitud de onda del detector fue ajustada a 230 nm. El tiempo de retención fue de 5.5 min. Se utilizaron dos métodos con gradiente isocrático: 80% ácido fórmico al 0.1% en agua/ 20% acetonitrilo.

5.6. Técnicas de cuantificación de Fe^{+2} y Fe^{+3} .

Para determinar las concentraciones de Fe^{+2} y Fe^{+3} en solución, se emplearon técnicas colorimétricas que involucran la formación de un complejo coloreado capaz de ser medido por la técnica espectroscópica de UV-Vis desarrollada en la Sección 5.5.1.

5.6.1. Determinación colorimétrica de Fe^{+2}

Se utilizó una modificación del método de la O-Fenantrolina [74,75] para la determinación de la especie Fe^{+2} . Este se basa en la formación de un complejo estable de color rojo-anaranjado ($\lambda_{\text{máx}}=510 \text{ nm}$) entre el Fe^{+2} y la O-Fenantrolina, que permite cuantificar al catión de hierro en un rango de pH comprendido entre 2 y 9. En la aplicación del método, se utilizó un buffer de acetato para trabajar a un pH de 4.75. Para evitar posibles interferencias de Fe^{+3} en la determinación del catión ferroso, se agregó NaF a la mezcla de reacción. A la solución acomplejante del Fe^{+2} la llamaremos “Kit Fe^{+2} ” de ahora en adelante. Esta consiste en una parte de O-Fenantrolina 0.018 M, una parte de buffer de acetato 1.4 M (pH 4.75) y una parte de NaF 0.02M. Para cuantificar el hierro en la muestra, se mezcla una parte del Kit Fe^{+2} con dos partes de la muestra a analizar, y se mide la absorbancia por espectrofotometría UV-Vis a 510 nm, con línea de base de 2 mL de agua destilada en 1 mL de Kit Fe^{+2} . El valor de la absorbancia obtenida se correlaciona luego con la concentración de Fe^{+2} utilizando una curva de calibración realizada con $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5.6.2. Determinación colorimétrica de Fe^{+3}

La concentración del catión de Fe^{+3} en solución fue medida a partir del método que emplea SCN^- en medio ácido para formar un complejo coloreado rojo con el Fe^{+3} ($\lambda_{\text{máx}}=480 \text{ nm}$) [75]. La solución acomplejante, a la que llamaremos “Kit Fe^{+3} ”, consiste en una parte de KSCN 1M, y una parte de H_2SO_4 1M. Para determinar catión de Fe^{+3} en la

muestra, se mezcla una parte de muestra con una de "Kit Fe^{+3} ", y se procede -al igual que en la determinación de Fe^{+2} - a medir la absorbancia del complejo a su $\lambda_{\text{máx}}$ de 480 nm, para correlacionarla con una curva de calibración elaborada con $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5.7. Simulador solar

Los experimentos fotoquímicos fueron realizados empleando un simulador solar *Abet Technologies* modelo 11002 *SunLite* (Figura 30) como fuente de irradiación. Este simulador utiliza una lámpara de arco de Xenón de 100 W. El haz de luz de la lámpara pasa a través de un filtro AM 1.5G, un lente obturador, un homogeneizador y un lente condensador y al ser redireccionado por espejos llega a la muestra. La distribución espectral que llega al reactor tiene la forma AM 1.5G. El termino AM (coeficiente de masa de aire) es la longitud del camino tomado por la luz a través de la atmósfera normalizado a la ruta más corta posible, denominada *zenith*.

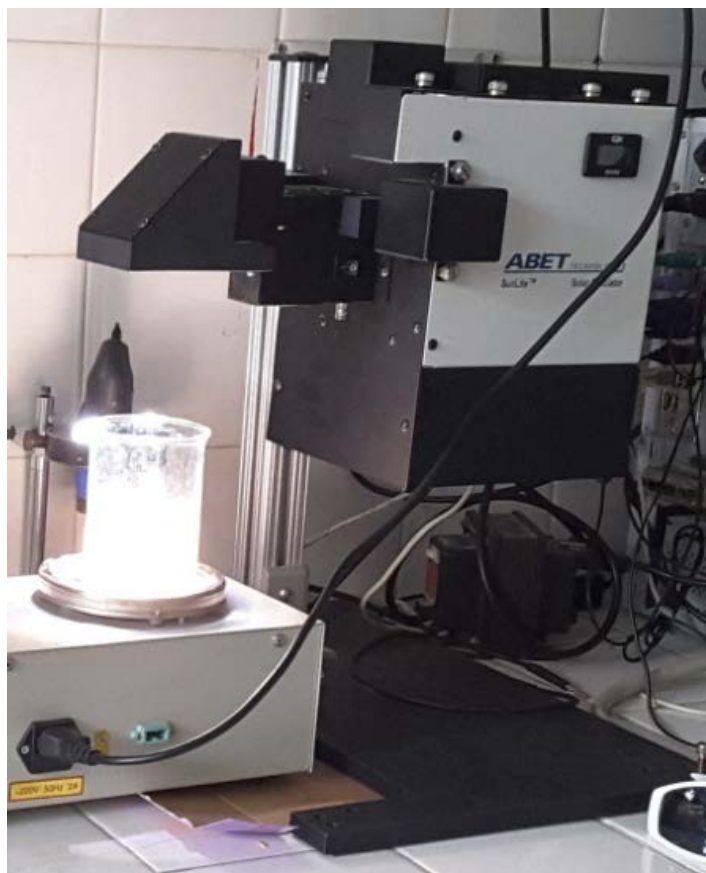


Figura 30. Simulador solar *Abet Technologies*

6. Resultados

6.1. Caracterización del sólido

Se mencionó en la introducción de los materiales arcillosos que IUPAC establece tres condiciones como criterio mínimo para asegurar que un material está pilareado: que se pueda verificar su estabilidad térmica y química, que se observe un aumento en el espaciado de interlámina respecto al material natural de partida, y que pueda garantizarse la accesibilidad de moléculas al menos tan grandes como N_2 a dicho espaciado (por lo que debería observarse un aumento en la superficie específica aparente respecto a la arcilla de origen) [50].

Específicamente se requiere, al menos, de los siguientes procedimientos para la caracterización del material [49,50]: (i) la *caracterización estructural* mediante DRX, para evaluar el aumento del espaciado basal (d_{001}) y la estabilidad térmica y química del material sintetizado; y (ii), la *caracterización textural* a partir de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, donde se verifica el aumento en la superficie específica aparente del material con el método de BET, relacionado con la presencia de microporos en la estructura.

Estos procedimientos pueden ser luego complementados con otras técnicas que aporten información para la caracterización estructural y mayor descripción del sólido poroso [69]. En el presente trabajo se incluyen como técnicas adicionales la espectroscopia de FTIR, la microscopía TEM, el análisis de magnetización y la cuantificación del contenido de hierro mediante absorción atómica.

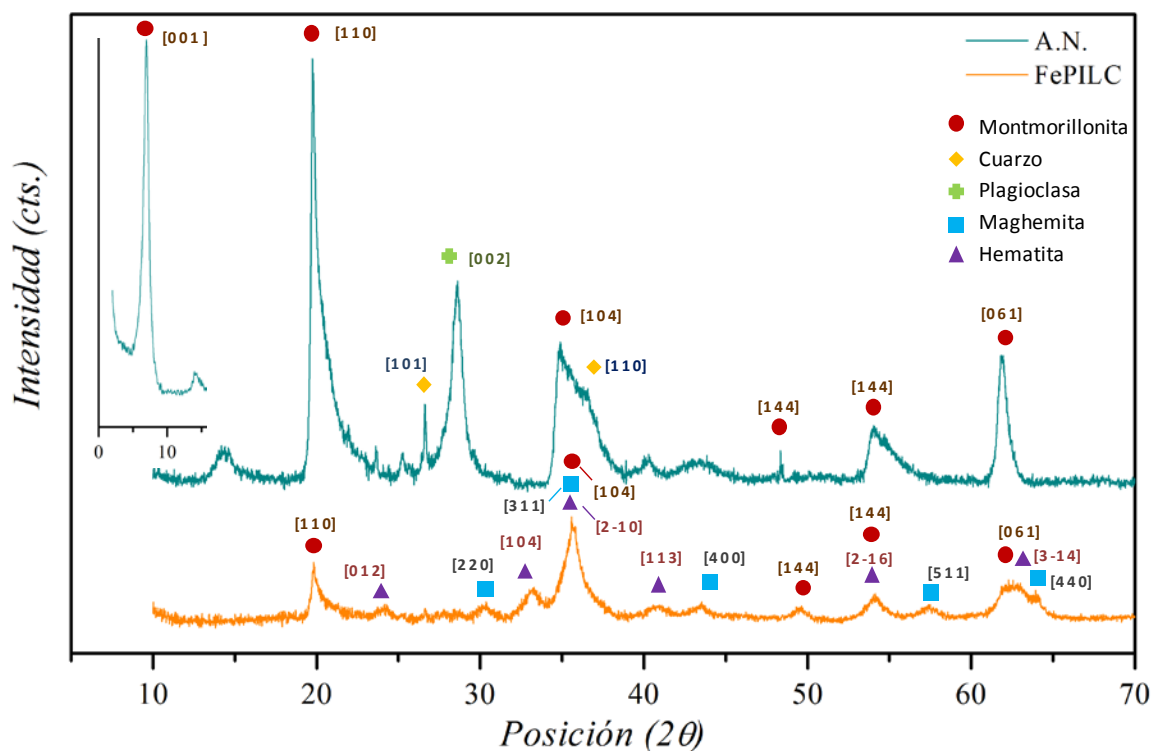


Figura 31. Difractogramas de RX de arcilla pilareada FePILC y de bentonita natural (A.N.). Los picos correspondientes a las fases identificadas están señalados sobre la figura.

La Figura 31 muestra los difractogramas de rayos X para la arcilla pilareada y su precursora natural a partir de 10° de 2θ , y una fracción de 2 a 10° de 2θ para la A.N. El pico observado para la A.N. a 9.5° de 2θ confirma que se trata de una montmorillonita sódica, tal como fue caracterizada en trabajos anteriores del grupo [46]. Si bien el criterio de IUPAC exige que se identifique un aumento en el espaciado basal para garantizar la pilarización de la arcilla, los resultados del DRX para ángulos menores a 10° de 2θ quedaron pendientes para ser evaluados luego de la reapertura de los laboratorios, cerrados ante la actual pandemia. Sin embargo, trabajos previos del grupo ya han podido confirmar la pilarización de este material natural con hierro, mostrando aumentos en el espaciado basal de hasta $16 \text{ \AA}$, mediante DRX con lámpara de Cr [46].

Los picos ubicados en las posiciones 34.35, 49.44, 54.21 y 61.90 de 2θ corresponden a distintas fases cristalinas de la montmorillonita sódica (ICDD 000020037). Estos picos están presentes en los difractogramas de ambos materiales, comprobándose que la estructura del mineral de partida se mantuvo tras el proceso de pilarización, incluso luego

de la calcinación de la muestra. Este resultado verifica la estabilidad térmica y química del material pilareado. Además, puede observarse la desaparición de los picos propios del cuarzo (en 2θ 26.4 y 35.8, [46]) y de la plagioclasa (en 2θ 28.3, [46]), minerales presentes en la bentonita natural y perdidos durante la síntesis de la FePILC.

El difractograma también permite identificar la presencia de los óxidos de hierro maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cuyos picos característicos principales están indicados en la Figura 31 ([76], COD 9006316 y [77], COD 9002162 respectivamente). Es de especial interés la presencia del primero, ya que otorga características magnéticas a la arcilla pilareada. Además, resulta relevante para el empleo de la FePILC como catalizadora del proceso Fenton, observar que ambos óxidos presentan al Fe en estado de oxidación +3, lo que es esperable considerando que el oligocatión utilizado como agente pilareante ya contenía al catión metálico en ese estado, y que la síntesis se desarrolló en condiciones oxidantes.

La presencia de estos óxidos también puede ser identificada en el espectro FTIR que se muestra en la Figura 33. Si bien las bandas asociadas a las vibraciones de los enlaces Si-O y Si-OH (a 466 y 1040 cm^{-1} respectivamente) se superponen con las correspondientes a los enlaces Fe-O y Fe-OH (470 cm^{-1} y 1000 cm^{-1}), en el espectro de la FePILC es posible identificar un ensanchamiento en el pico de la región de 470 cm^{-1} respecto a la A.N., que indicaría la formación de nuevos enlaces correspondientes a los óxidos de hierro mencionados.



Figura 32. Pastilla de FePILC para medición de espectro IR

Los números de onda asociados a los modos de vibración observados, tanto para la arcilla natural como para la FePILC, están enlistados en la Tabla 4. Dichos valores están basados en reportes previos de muestras de montmorillonita [46,78,79] y de óxidos de hierro [78].

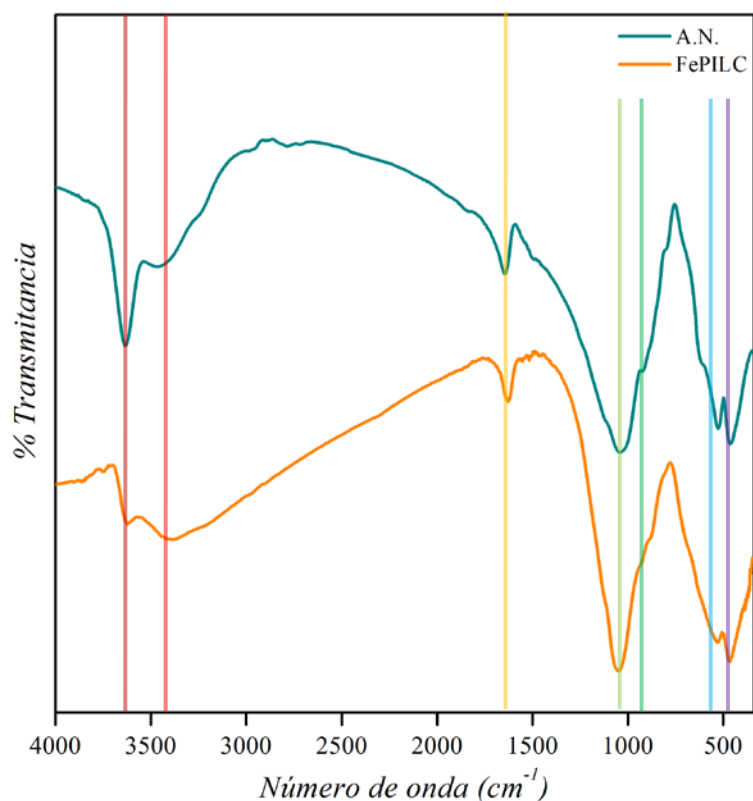


Tabla 4. Bandas características del espectro FTIR de A.N y FePILC

Banda (cm ⁻¹)	Enlace asociado
3644	O-H estructural de montmorillonita
3450	O-H de agua fisisorbida
1658	H-O-H, agua fisisorbida
1057	Si-OH estructural de montmorillonita
1000	Fe-OH
900-800	Grupos Al-Al-OH, Al-Fe-OH y Al-Mg-OH
524	Al-O-Si
466	Si-O-Si
470	Fe-O

Figura 33. Espectroscopia FTIR de la Arcilla Pilareada de Hierro y de la bentonita natural.

La espectroscopia infrarroja brinda información acerca de la estructura de las arcillas: permite identificar sustituciones isomórficas, presencia de grupos superficiales, y agua constitucional. Al analizar comparativamente las bandas para la A.N. y para la FePILC, se observa un comportamiento similar en ambos espectros, confirmando que la estructura del mineral de partida se mantuvo durante el proceso de pilarización. La banda de 3644 cm^{-1} , presente en ambos espectros, corresponde al estiramiento del enlace O-H relacionado con los hidroxilos estructurales de la arcilla. La banda a 3450 cm^{-1} se asocia al estiramiento O-H de los hidroxilos asociados al Al. Luego, a 1658 cm^{-1} , aparece para ambos materiales la banda correspondiente a la deformación del enlace O-H del agua, que presenta un pico considerablemente menos intenso en la arcilla pilareada respecto a la natural. Esto se debe a que el agua de la estructura es en general agua de hidratación, que es en gran parte perdida durante la síntesis de la FePILC. Las bandas que siguen también se identifican en ambos espectros: se trata de las deformaciones de los enlaces Al-Al-OH,

Al-Fe-OH y Al-Mg-OH (entre 900 y 800 cm^{-1}) y Al-O-Si (524 cm^{-1}), y las ya mencionadas deformaciones de los enlaces Si-OH (1057 cm^{-1}) y Si-O-Si (466 cm^{-1}), superpuestas con las tensiones de deformación de los enlaces Fe-O y Fe-OH en el espectro de las Fe-PILC.

La caracterización textural de la arcilla pilareada se realizó a partir del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, tanto para la FePILC como para la arcilla natural (A.N.), ambas representadas en la Figura 34.

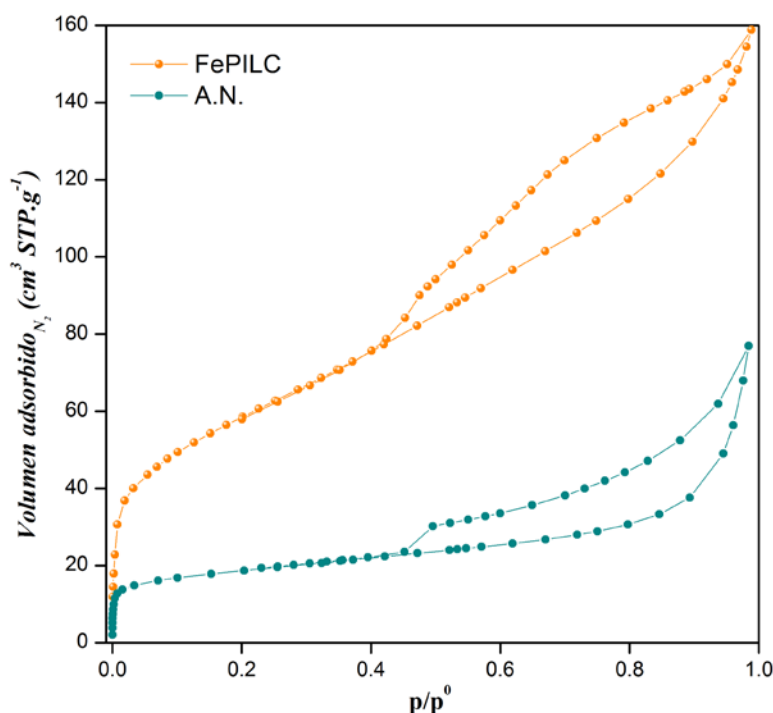


Figura 34. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno.

La isoterma de adsorción de la A.N. puede clasificarse como isoterma *tipo IIb* según IUPAC, que corresponde a materiales con estructura laminar. Por otro lado, su ciclo de histéresis puede clasificarse como *tipo H3*, asociado a agregados de partículas laminares [70,80]. Dicha isoterma es consistente con la estructura ya presentada para el mineral arcilloso: a bajas presiones relativas, la arcilla natural presenta relativamente baja adsorción, lo que sugiere que existe una baja contribución de microporos a la estructura. La presencia del ciclo de histéresis, por su parte, evidencia la existencia de mesoporos en la estructura, asociados a los espacios interpartícula. Finalmente, el aumento de la adsorción a altas

presiones relativas sugiere la presencia de poros de mayor tamaño, posiblemente relacionados con espacios generados en los agregados de partículas.

Por otro lado, en la isoterma de la PILC sintetizada puede observarse un abrupto incremento de volumen adsorbido a bajas presiones relativas, considerablemente mayor al observado en la A.N. Éste es indicativo de una mayor contribución de microporosidad en la estructura. Aún más significativo resulta el aumento en la adsorción en la región de multicapas. Este crecimiento a lo largo de distintos valores de presiones relativas, sugiere la existencia de mesoporos de diferentes tamaños, capaces de adsorber el N_2 a las distintas condiciones de presión [78].

La clasificación de la isoterma de adsorción de la FePILC según IUPAC corresponde a la combinación del *tipo I* y *II b* [80]. El *tipo I* se relaciona con el incremento de volumen adsorbido a bajas presiones relativas, que evidencia la presencia de microporos. El *tipo II b* en cambio, está relacionado con la adsorción creciente y gradual ante el aumento de la presión relativa en la región de multicapas. Esto sugiere la presencia de poros entre las partículas de arcilla pilareada, reflejando un comportamiento similar a la A.N. De este resultado se concluye nuevamente que la estructura externa del material natural no fue afectada considerablemente durante el proceso de pilarización.

Al igual que el material natural, la FePILC presenta un ciclo de histéresis en su isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, que evidencia la existencia de mesoporos en la estructura. La clasificación de este ciclo también resulta del *tipo H3*, que podría asociarse a la existencia de agregados entre partículas con poros del tipo placas paralelas y cuya estructura no se encuentra definida, como es esperado para este material [70].

En la Tabla 5 se resumen las propiedades texturales calculadas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K para ambos materiales. Se incluyen en esta tabla: la superficie específica aparente (S_{BET}), obtenida con el método de BET en un rango de presiones relativas entre 0.004-0.07; el volumen de poro total (V_T) calculado para una presión relativa de 0.97 aplicando la regla de Gurvich; el volumen de microporos ($V_{\mu p}$), obtenido mediante la aplicación del método α_s -plot utilizando como material de

referencia la A.N. y la FePILC según el caso, ambas calcinadas a 1000 °C; y finalmente, el volumen de mesoporos (V_{mp}) que fue estimado mediante la diferencia entre el volumen total y el de microporos.

Tabla 5. Propiedades texturales de la A.N. y de FePILC.

	$S_{BET} (m^2.g^{-1})$	$V_T (cm^3.g^{-1})$	$V_{\mu p} (cm^3.g^{-1})$	$V_{mp} (cm^3.g^{-1})$
<i>A.N.</i>	67	0.10	0.02	0.08
<i>Fe-PILC</i>	213	0.23	0.03	0.205

El fuerte incremento en el volumen de mesoporos que presenta la FePILC frente a su precursora natural, junto con la heterogeneidad de los mismos, indicaría la presencia de nuevos espacios en el material que podrían atribuirse al aporte a la porosidad que realizan los óxidos incorporados. Esto sugiere que parte del complejo agregado en la síntesis puede no haber ingresado a la interlámina de la arcilla natural, quedando fuera de la misma, generando clusters de óxido de hierro con estructura mesoporosa entre sus partículas. Esto es concordante con la presencia de los óxidos de hierro identificados en los ensayos de DRX y FTIR.

Ya fue propuesta en trabajos anteriores una estructura que se ajusta a los resultados de las técnicas analizadas hasta ahora para la caracterización de la arcilla pilareada [46,78]. Se propone en ellos la existencia de una estructura secundaria conformada por nanopartículas de óxidos de hierro coagregados a las láminas de arcilla pilareada formando una estructura del tipo “*casa de cartas*”, esquematizada en la Figura 35. Estos agregados generarían los mesoporos de distintos tamaños y serían los responsables del abrupto incremento en la rama de adsorción.

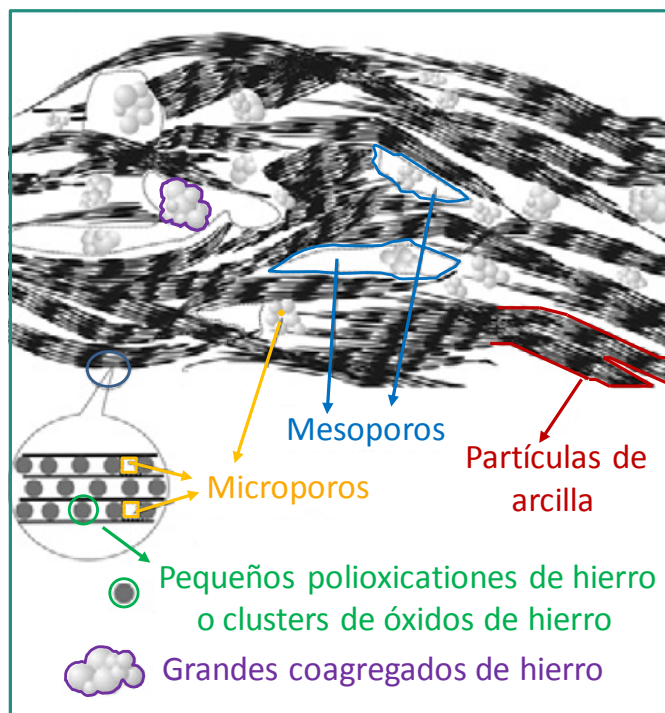


Figura 35. Estructura porosa de FePILC (Extraído de Yuan y col. 2008 [78])

En esta estructura, los mesoporos observados en el material resultan principalmente de espacios entre los agregados de nanopartículas de óxidos de hierro y las partículas de arcilla. Los microporos en cambio, responden al espacio entre las láminas pero también al intersticio microporoso que existe entre los agregados de hierro [78].

Los resultados mostrados para la caracterización textural de la FePILC (Tabla 5) verifican que efectivamente el material presenta mayor superficie aparente y mayor proporción de micro y mesoporos, lo que sugiere que el proceso de pilarización fue desarrollado con éxito.

Las imágenes obtenidas a partir de la microscopía TEM se presentan en la Figura 36 a continuación.

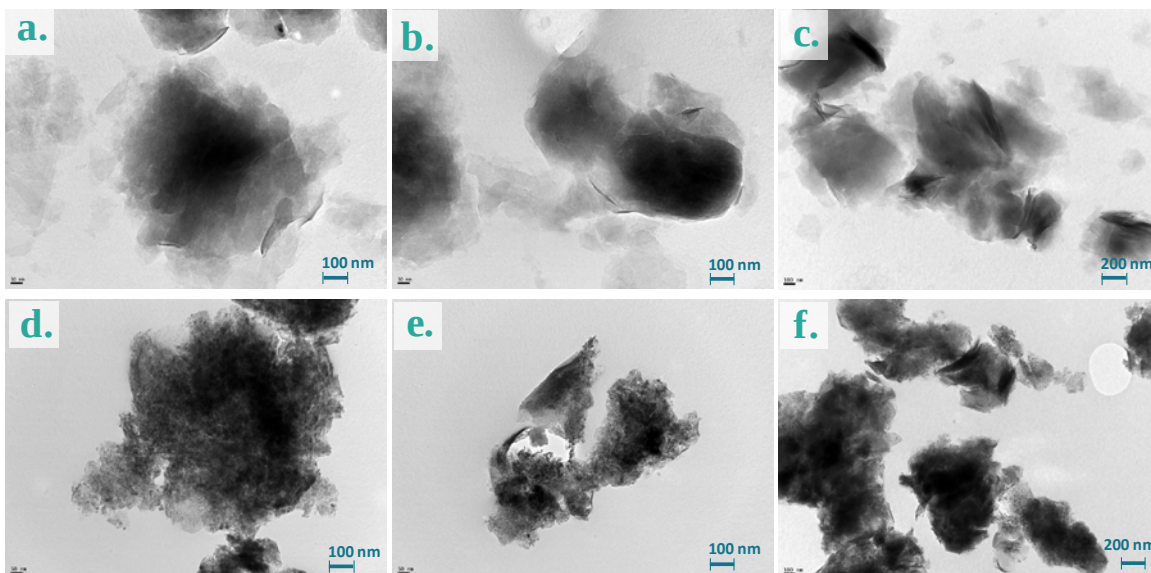


Figura 36. Microscopía TEM de la A.N. (a,b,c), y de la FePILC (d,e,f).

Se observa cómo, a pesar de haberse comprobado que la estructura del mineral arcilloso permanece intacta tras la pilarización, el ordenamiento secundario del mismo presenta cambios considerables: por un lado, en la FePILC ya no se identifican agregados pequeños de material laminado, y por otro, aparecen en las partículas del material pequeños puntos que se pueden asociar a la presencia de los óxidos identificados [81]. Puede notarse también que dichos óxidos están distribuidos en forma homogénea sobre el material, sin observarse formaciones de grandes aglomerados.

El análisis químico del material sintetizado se realizó mediante absorción atómica AAS. Para ello, se llevó a cabo una digestión ácida de muestras duplicadas de las arcillas A.N. y FePILC durante 11 hs, hasta alcanzar una consistencia tipo gel (Figura 37 (e)). Se utilizó aquí una técnica de disgregación con ácido fluorhídrico basada en el trabajo de *F.J. Langmyhr y col.* [82] y en trabajos previos del grupo [83] (Figura 37 (a-d)). Se trabajó sobre muestras previamente secadas en estufa hasta observar que su peso no variaba (Figura 37 (a)).



Figura 37. Digestión ácida de FePILC y de A.N.

A partir de los resultados arrojados en el análisis, se obtuvo un porcentaje de hierro de $3.56 \pm 0.07 \%$ para la A.N., que es coherente con el publicado en trabajos previos del grupo, donde se observó un 2.67% aplicando la técnica de fluorescencia al mismo material [46].

El material pilareado, por su parte, arrojó un porcentaje de $41.79 \pm 0.625 \%$. Teniendo en cuenta la masa del hierro incorporado en el proceso de síntesis (el propio de la A.N. y el agregado a través del agente pilareante), se puede ver que gran porcentaje del mismo fue efectivamente anclado a la estructura del material sintetizado, ya sea como óxido externo o en forma de pilar. De hecho, el porcentaje de hierro máximo teórico (calculado como masa del hierro total incorporado con el complejo ATNFe, respecto al peso total que tendría el material de haber capturado toda esa masa), es de 54.47%. El resultado del ensayo de absorción atómica es considerablemente cercano a este valor, y mucho mayor al calculado si el hierro incorporado en la estructura solo fuera resultado de la compensación de la CIC (6,84 % m/m Fe/AN).

El proceso de secado llevado a cabo para la digestión ácida de las muestras, permitió adicionalmente calcular el porcentaje de humedad de las mismas, y arrojó como resultado un 9.84% de agua para la A.N. y un 2.63% para la FePILC. Esta es una evidencia más de que la arcilla pilareada es más hidrofóbica que el material natural.

Adicionalmente, se analizó el material sintetizado mediante un ensayo de magnetización-desmagnetización por VSM aplicando un campo magnético oscilante entre -20.000 y 20.000 Oe a 300 K Figura 38:

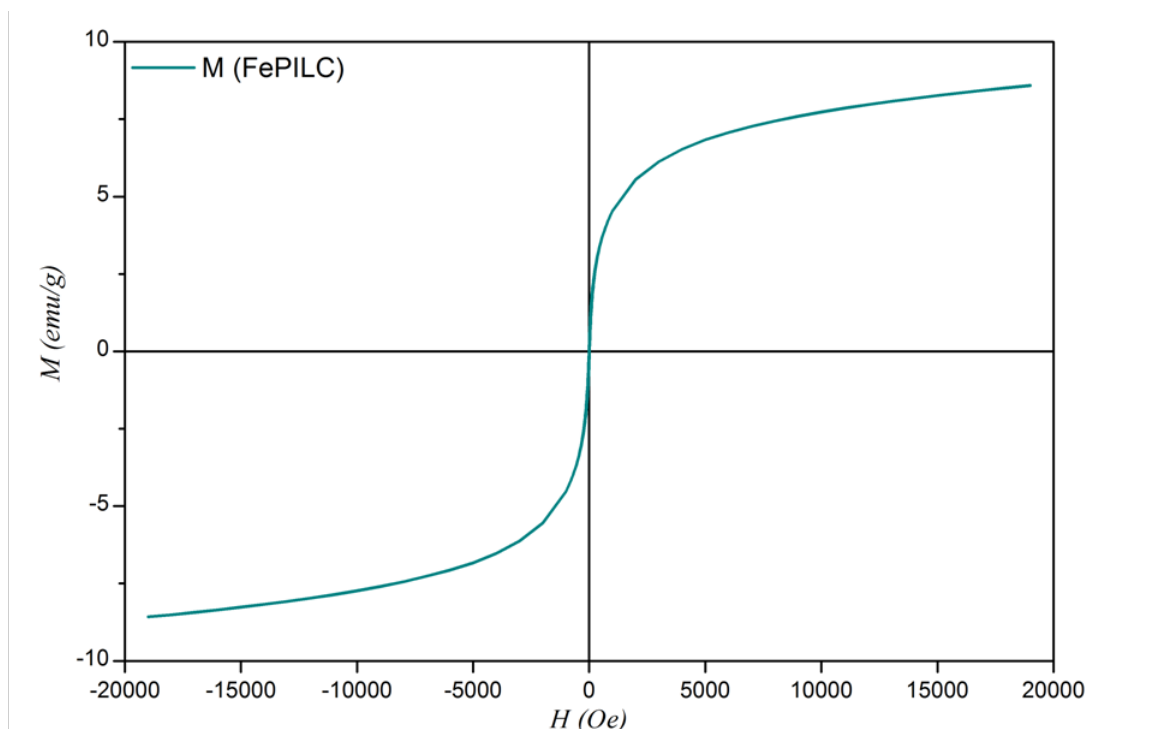


Figura 38. Curva de magnetización-des magnetización.

Se puede observar de este gráfico que la muestra presenta características superparamagnéticas, que incluyen coercitividad y remanencia cercanas a cero. El comportamiento superparamagnético de la maghemita indicaría que las nanopartículas de este óxido de hierro presentan un tamaño menor a las 30 nm [84]. Si bien se observa que la magnetización no logra saturarse a 20000 Oe, el valor máximo de magnetización observado de la FePILC fue de 8.6 emu/g. A partir de este resultado y considerando que las nanopartículas de maghemita presentan un valor de magnetización de saturación de 78 emu/g [85] se puede estimar que la cantidad de maghemita presente en la FePILC constituye un 11% del material. Por otro lado, estos resultados indican que la FePILC es fácilmente separable del medio con la aplicación de un campo magnético externo. Este resultado es de especial interés ya que podría resolver uno de los problemas más

relevantes en la aplicación de catalizadores heterogéneos en los PAOs que es la separación del medio.

6.2. Remoción de amoxicilina con FePILC

Se evaluó la capacidad de la arcilla para remover al contaminante mediante ensayos cinéticos de tipo *batch*. Para esto, se realizaron cinéticas de adsorción y de degradación tipo Fenton y Foto-Fenton, variando distintos parámetros como la concentración de arcilla, la concentración de reactivos, el pH y la presencia de luz. En todos los casos, la concentración del contaminante fue de 5 ppm, considerando las bajas concentraciones de la droga reportadas en el medio ambiente, y las limitaciones en la sensibilidad del equipamiento disponible para seguir la concentración del sustrato.

6.2.1. Adsorción

Para evaluar la capacidad adsorbente del material, se pusieron en contacto las arcillas sintetizadas con concentraciones conocidas de amoxicilina y se midió la concentración de la droga a lo largo del tiempo. La adsorción se llevó a cabo en sistemas de 50 mL bajo agitación magnética constante. Se evaluó el efecto de la dosis de arcilla y del pH. Para esto, se prepararon soluciones de agua desionizada a pH 3, 5 y 7 mediante la adición de pequeños volúmenes de NaOH o HCl según corresponda. Estas soluciones se utilizaron para el preparado de sistemas a 100 y 500 mg/L de FePILC, como se describe a continuación.



Figura 39. Mesada de trabajo de ensayos de adsorción.

Se pesaron muestras de 5 mg y de 25 mg de FePILC en Erlenmeyer, se llevaron a volumen de 47.5 mL con agua al pH deseado y se dejaron en agitación durante algunos minutos para asegurar una buena dispersión del material en el medio. Luego se agregó a las suspensiones 2.5 mL de solución 100 ppm de amoxicilina en agua desionizada (al pH correspondiente) para lograr la concentración de antibiótico propuesta de 5 mg/L. Por otro lado, se llevaron a un volumen de 50 mL otros 2.5 mL de la solución 100 ppm de amoxicilina. Esta última muestra fue medida y considerada como valor inicial de referencia para el seguimiento cinético de la adsorción.

A continuación, se fueron tomando muestras cada media hora y luego cada una hora hasta completar entre 4 y 5 horas de ensayo. En cada extracción se tomaron 3 mL del sistema con pipeta automática y se colocaron en un vial sobre un imán de neodimio. Se dejó reposar cada alícuota durante unos minutos, tras los cuales la arcilla magnética precipita atraída por el campo magnético [Figura 40 (a)]. Se procedió entonces a extraer cuidadosamente el sobrenadante con jeringa y aguja, para luego ser filtrado con filtro de nylon de 0.45 μm [Figura 40 (b)]. Cada muestra fue analizada mediante espectrofotómetro UV-Vis en cubeta de cuarzo, y

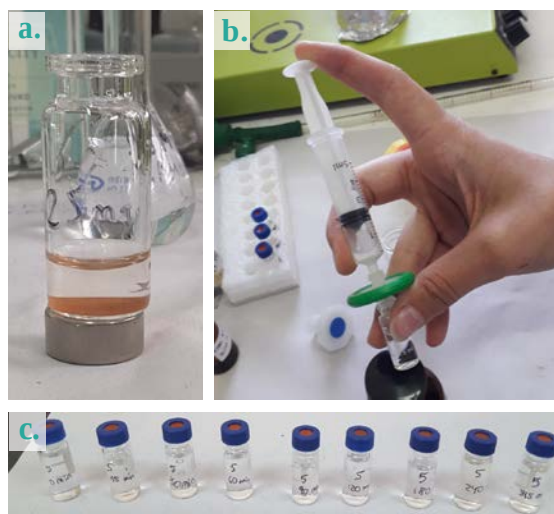


Figura 40. Muestreo para ensayo de adsorción. (a) Separación magnética; (b) Filtrado; (c) Muestras en viales para HPLC.

Cada muestra fue analizada mediante espectrofotómetro UV-Vis en cubeta de cuarzo, y

también con HPLC con arreglo de diodos. En ambos casos se registró la absorbancia o el cromatograma a 230 nm. La Figura 39 muestra una fotografía de la mesada de trabajo durante estos ensayos.

Los resultados mostrados en la Figura 41 fueron calculados a partir de integraciones realizadas con el software “Origin” sobre las áreas del poco cromatográfico correspondiente a la amoxicilina arrojados por la técnica de HPLC, siendo las concentraciones resultantes concordantes con los valores de absorbancia obtenidos mediante espectrofotometría UV.

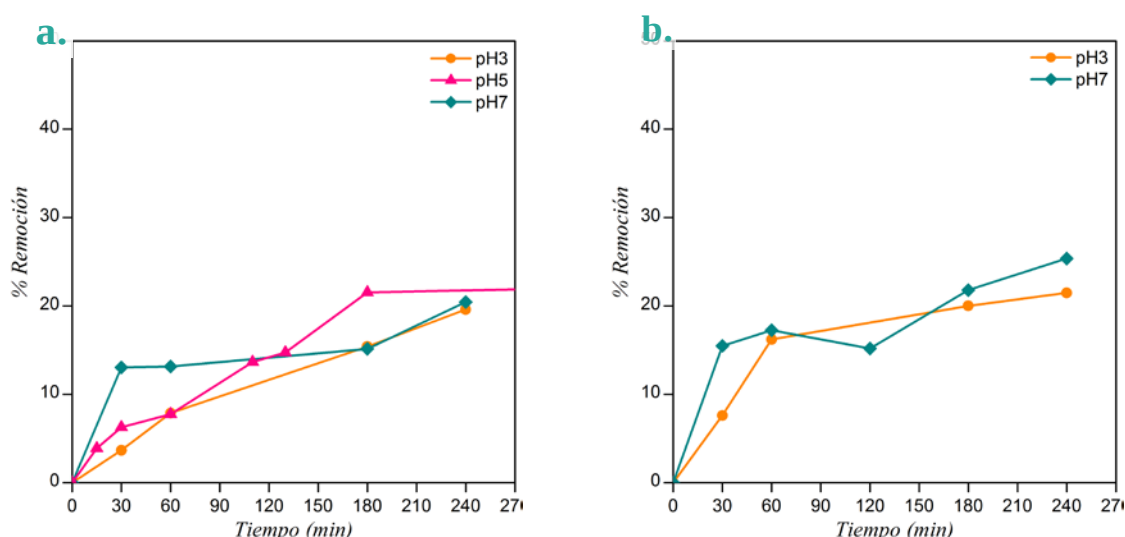


Figura 41. Cinética de adsorción. Se evalúa el efecto pH en condiciones experimentales: Amox (5 ppm), FePILC (100 mg/L) (a.) y FePILC (500 mg/L) (b.).

En ninguno de los experimentos a pH 3 y 7 parece haberse alcanzado el equilibrio. Sin embargo, se puede apreciar que los porcentajes de remoción son similares para los distintos valores de pH a los 240 min de ensayo. Las cinéticas con dosis de arcilla de 100 mg/L presentaron porcentajes de remoción de 19.6%, 21.76% y 20.45% para pH 3, 5 y 7 respectivamente. Por otro lado, en las cinéticas más concentradas en FePILC (500 mg/L de arcilla), el porcentaje de remoción a los 240 min fue de 21.47% y 25.37% para pH 3 y 7 respectivamente. Estos resultados muestran que un aumento importante en la concentración de FePILC en el sistema (5 veces mayor) no impacta de manera significativa en la cantidad de amoxicilina removida.

A su vez, la curva de especiación presentada en el capítulo anterior (Figura 14) muestra que a pH 3, la amoxicilina se encuentra en un 68% en forma de zwitterión y aproximadamente el 32% en forma catiónica con carga (+1). Por otro lado, a pH 5 el 99% de las moléculas se presentan como zwitterión. Finalmente, a pH 7 el 75% se encuentra como zwitterión y el 25% presenta carga negativa (-1). Este análisis justifica la semejanza que existe en los porcentajes de antibiótico removidos para distintos valores de pH, ya que en todos los casos la especie de amoxicilina mayoritaria en el sistema es la misma.

6.2.2. Fenton heterogéneo sin luz

Las cinéticas de degradación sin luz se llevaron a cabo en sistemas semejantes a los utilizados para los ensayos de adsorción. Se evaluaron para estas cinéticas el efecto de la dosis de arcilla, el efecto del pH y el efecto de la concentración de agua oxigenada. La concentración de amoxicilina por su parte, se mantuvo en 5 ppm en todos los ensayos.

Como ya fue mencionado en la introducción de esta técnica, la elección de la concentración de peróxido de hidrógeno a utilizar en el proceso Fenton es una variable importante a tener en cuenta, ya que se pretende que este reactivo se encuentre en exceso pero que a su vez, su interacción con el radical hidroxilo no compita con la reacción de oxidación del sustrato. En ese sentido, en un análisis exploratorio se evaluaron dos concentraciones de peróxido de hidrógeno en sistemas a pH 3, 500 y 100 mg/L de FePILC, y a pH 7, 500 mg/L de FePILC. Las concentraciones de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) utilizadas fueron de 0.68 mM (correspondiente a la cantidad estequiométrica requerida para la mineralización completa teórica de la amoxicilina), y el doble de esa cantidad, 1.36 mM.

En estos ensayos, al igual que en las cinéticas de adsorción, se comenzó por preparar las suspensiones de arcilla pesando 5 y 25 mg de FePILC en Erlenmeyer, y llevarlas a volumen de 47.5 mL con agua desionizada al pH que corresponda a cada sistema. Luego de unos minutos de agitación magnética, se adicionó a las suspensiones un volumen de 2.5 mL de

una solución de amoxicilina 100 ppm, también preparada con agua desionizada al pH deseado. Inmediatamente después, se dio lugar al inicio de la reacción Fenton adicionando volúmenes de 0.34 y 0.68 mL -según el caso- de una solución 0.1 M de H_2O_2 . En ese momento se inició el cronómetro y se comenzó con el muestreo. Al igual que en las cinéticas de adsorción, se prepararon soluciones de amoxicilina a 5 ppm que fueron medidas y utilizadas como valor inicial de referencia para cada ensayo. Para que la reacción se desarrolle sin luz, el reactor fue tapado con papel de aluminio durante toda la experiencia.

Cada muestra fue tomada del sistema reactivo extrayendo 3 mL de solución e inmediatamente adicionando 1 mL de metanol para frenar la reacción. Luego separó magnéticamente la arcilla, y se filtró el sobrenadante con filtro de $0.45\ \mu\text{m}$ para luego ser medido por HPLC. Los resultados de estos ensayos se muestran en las Figura 42 (a) y (b). Con el objetivo de analizar la dispersión de en los datos experimentales, el ensayo con 100 mg/L de catalizador, 1.36 mM de H_2O_2 y a pH 3 fue realizado por duplicado. En el gráfico se muestran los valores medios correspondientes a este experimento y las barras de error corresponden a la desviación estándar de los datos obtenidos por duplicado.

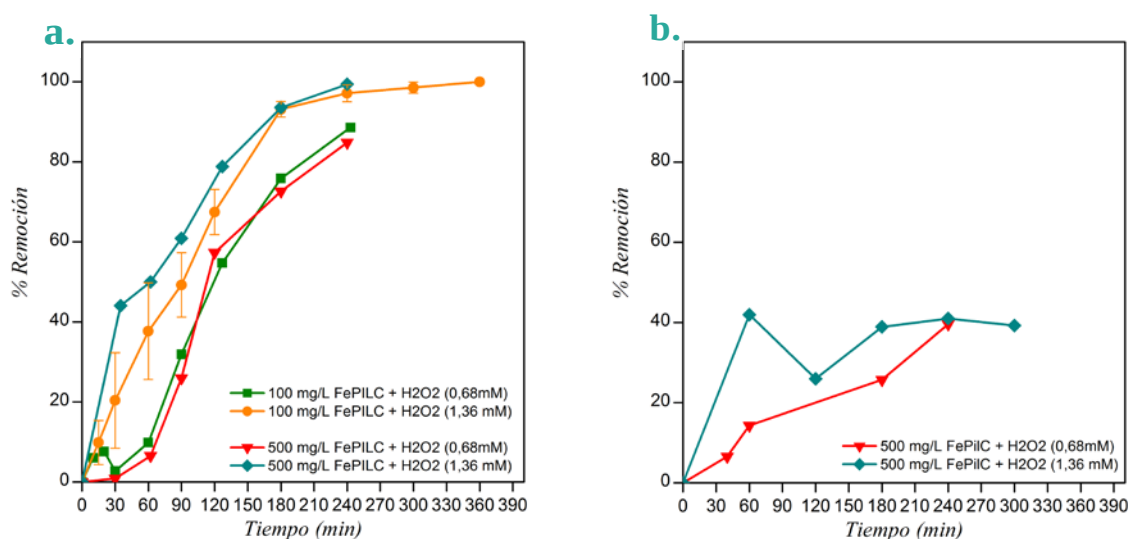


Figura 42. Efecto de la dosis de H_2O_2 , evaluando concentraciones de 0.68 mM y 1.36 mM con 5 ppm de Amoxicilina. (a) Experiencia a pH 3, con dosis de arcilla de 100 mg/L y 500 mg/L. (b) Experiencia a pH 7, con dosis de arcilla de 500 mg/L.

En los ensayos a pH 3 se exponen en la (Figura 42 (a)), las cinéticas desarrolladas con dosis de H_2O_2 de 1.36 mM alcanzaron mayor porcentaje de remoción del sustrato y evidenciaron mayor velocidad de reacción que aquellas en las que se utilizó una dosis de 0.68 mM de H_2O_2 . Es importante destacar que el aumento en la concentración del H_2O_2 (duplicar concentración) tiene un efecto más significativo en la velocidad y grado de remoción de amoxicilina que aumentar la dosis de FePILC (5 veces mayor). No obstante a esto, sí se puede apreciar un leve aumento en la velocidad de remoción al evaluar el efecto de aumentar la dosis de catalizador, trabajando a la mayor concentración de H_2O_2 evaluada.

Los resultados correspondientes a los ensayos a pH 7, expuestos en la Figura 42, no permiten evidenciar el efecto de la dosis de peróxido en el porcentaje de sustrato removido, si bien la cinética más concentrada en H_2O_2 pareciera ocurrir con mayor velocidad.

De estos ensayos, también se puede apreciar que en los sistemas a pH 3, el agregado de pequeños volúmenes de H_2O_2 ocasiona un aumento significativo en los porcentajes de remoción a 240 min respecto a los alcanzados en los sistemas con adsorción pura: incluso con la menor dosis de H_2O_2 probada, se superó el 85% de remoción en todos los sistemas catalíticos, mientras que los resultados de la adsorción a pH 3 no superaron el 22% en ningún caso. Esto evidencia la capacidad catalítica del sólido a este pH. A pH 7 sin embargo, los porcentajes de remoción alcanzados no revelan un efecto importante de la degradación del sustrato: para 500 mg/L de arcilla, se obtuvo un porcentaje de remoción de 25.37% a los 240 min en el sistema de adsorción pura, contra los 39.6% y 41% alcanzados a ese tiempo en los sistemas con 0.68 mM y 1.36 mM de H_2O_2 respectivamente.

Para los ensayos que siguen, se definió utilizar una concentración de H_2O_2 de 1.36 mM, ya en estas condiciones se logran los más altos grados de remoción de amoxicilina.

A continuación se realizaron pruebas para evaluar el efecto del pH en el medio de reacción. Los ensayos siguieron la misma metodología que los ya descritos, utilizando

una concentración de antibiótico de 5 ppm, peróxido de hidrógeno a 1.36 mM, dosis de arcilla de 100 mg/L y 500 mg/L, y ajustando el pH del medio al valor deseado (pH 3, 5 y 7). La Figura 43 muestra una fotografía de la mesada de trabajo.

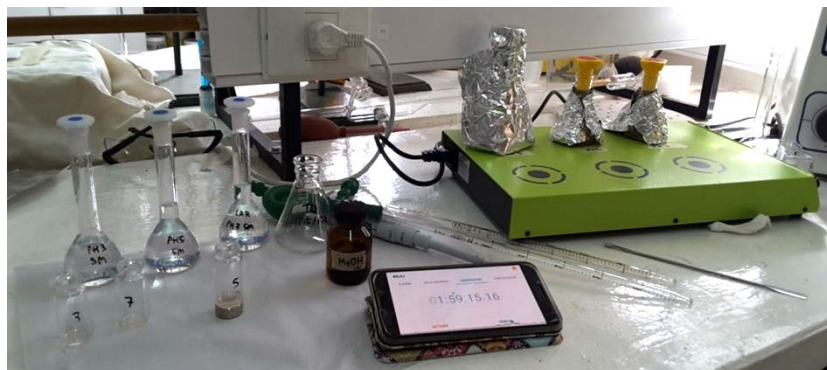


Figura 43. Mesada de trabajo. Ensayos cinéticos de reacción Fenton sin luz. Efecto pH.

El resultado de las cinéticas de remoción de amoxicilina en cada condición experimental se expone en las Figura 44 (a) y (b). Las barras de error corresponden a ensayos realizados por duplicado.

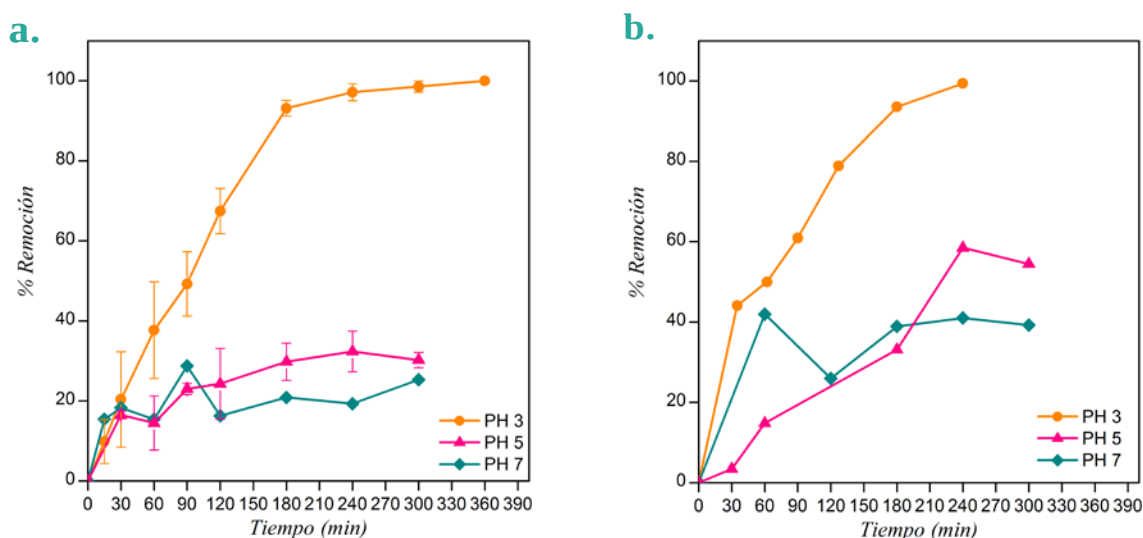


Figura 44. Ensayos con 5 ppm de Amoxicilina y 1.36 mM de H_2O_2 donde se evaluó el efecto del pH (3, 5 y 7) a las concentraciones de catalizador (a) 100 mg/L y (b) 500 mg/L.

De este estudio se pudo verificar la importancia de la reacción Fenton a pH 3 frente a los otros valores de pH probados. Es evidente cómo, para ambas concentraciones de sólido, tanto el grado de remoción del sustrato como la velocidad con la que se consigue el mismo fueron ampliamente superiores al menor pH ensayado.

Adicionalmente, de estos ensayos se puede observar el efecto de la dosis de sólido, evidente en los tres valores de pH analizados. En particular, para estudiar mejor este efecto, se realizaron experimentos cinéticos a pH 3. El procedimiento fue semejante al de los ensayos ya explicados en esta sección, variando la concentración de arcilla. Se probaron así dosis de 25, 50, 100 y 500 mg/L de FePILC, con 1.36 mM de H₂O₂, 5 ppm de amoxicilina, pH 3 y sin luz (Figura 45).

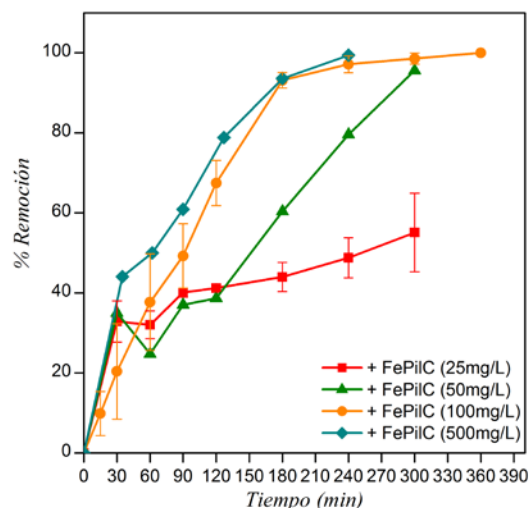


Figura 45. Ensayos cinéticos de degradación Fenton sin luz. pH 3, 5 ppm de amoxicilina, 1.36 mM de H₂O₂, concentraciones de FePILC de 25, 50, 100 y 500 mg/L.

A las 5 hs de reacción casi todos los sistemas parecen haber alcanzado el equilibrio, excepto el sistema con concentración de arcilla de 50 mg/L que, si bien alcanzó aproximadamente el mismo grado de degradación que aquellos con 100 y 500 mg/L, exhibe una velocidad de reacción apreciablemente más baja. Las dosis de 50, 100 y 500 mg/L parecen ser capaces de degradar completamente al antibiótico a las 6 hs de reacción. A pesar de estar cerca del pH óptimo reportado para sistemas Fenton, las velocidades exhibidas en estos ensayos son relativamente bajas con respecto a otros sistemas Fenton sin luz encontrados en bibliografía [86,87]. Esto puede deberse a que el catalizador es esencialmente fuente de Fe⁺³ en lugar de Fe⁺², por lo que la degradación del sustrato está limitada por la reacción de generación del ion Fe⁺², que es la etapa lenta en el ciclo catalítico del hierro en los procesos Fenton.

Por último, se siguió la concentración de Fe^{+2} y Fe^{+3} en solución a distintos tiempos de reacción, con el objetivo de caracterizar el rol de la reacción de Fenton durante la degradación de la amoxicilina. En una primera etapa, como experimento control, se estudió la liberación de Fe^{+2} y Fe^{+3} en ausencia de H_2O_2 y amoxicilina. Asimismo, estos resultados resultan de interés para evaluar la estabilidad de la FePILC. Este experimento fue realizado dispersando 100 mg/L de FePILC en agua a pH 3 y 5 y tomando alícuotas a distintos tiempos para analizar la concentración de los iones de hierro disueltos en la solución. En la Figura 46 se muestran imágenes representativas del procedimiento experimental para la determinación de los perfiles cinéticos de Fe^{+2} y Fe^{+3} .

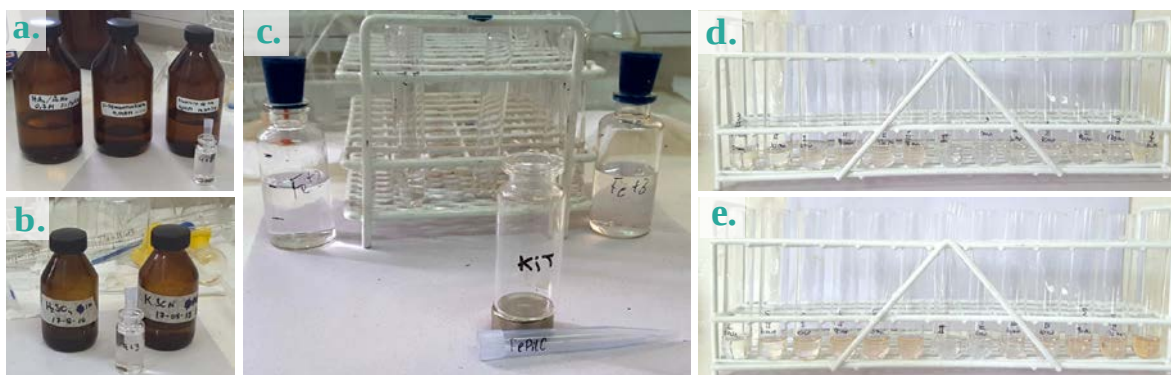


Figura 46. Mediciones colorimétricas de Fe^{+2} y Fe^{+3} en solución durante ensayos de Fenton en oscuridad. (a) Kit de Fe^{+2} ; (b) Kit de Fe^{+3} ; (c) Separación magnética; (d) Muestras a pH 5 (e) Muestras a pH 3

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 47. Considerando que el contenido de hierro en la FePILC fue de cercano al 41% p/p según los datos obtenidos por AAS, y que se dispersaron 100 mg/L de FePILC en agua, se esperaría una concentración de hierro en solución de aproximadamente 0.75 mM, si se hubiese disuelto la totalidad del hierro presente. Como puede observarse en la Figura 47, los valores medidos tanto para Fe^{+2} como para Fe^{+3} son muy bajos (menos al 10 % del total esperado con una disolución completa), resaltando la buena estabilidad química del material sintetizado en solución acuosa a pH 3 y 5.

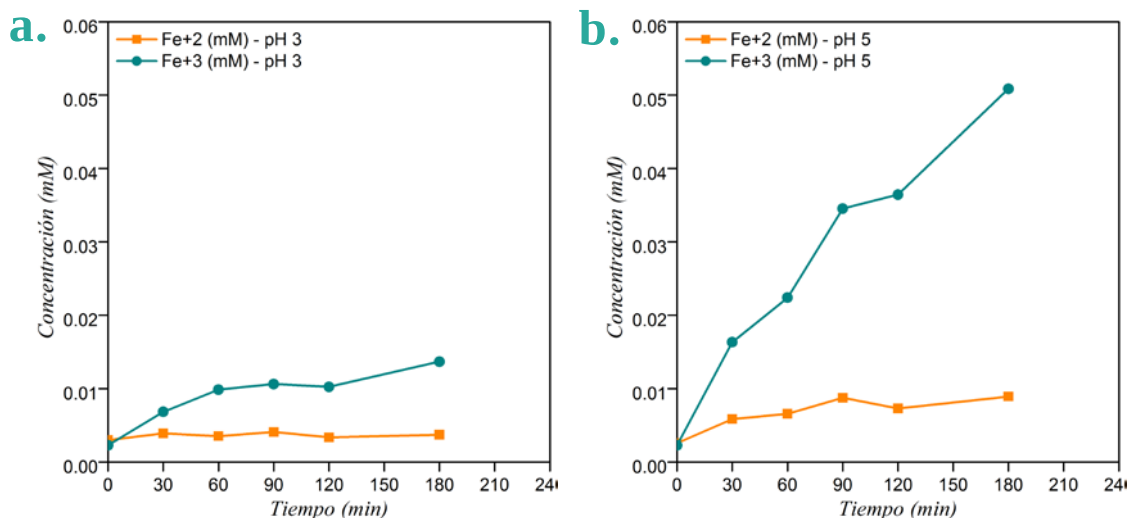


Figura 47. Estabilidad de FePILC: lixiviación de iones de hierro en función del tiempo en sistema sin reactivo.

Por otro lado, se determinó la concentración de iones Fe^{+2} y Fe^{+3} para los experimentos de degradación de amoxicilina en presencia de H_2O_2 . Para esto, se tomaron muestras adicionales durante los ensayos cinéticos de Fenton sin luz, con 100 mg/L de FePILC, 1.36 mM de H_2O_2 , 5 ppm de amoxicilina y pH 3 y 5. Los resultados expuestos en la Figura 48 indican que prácticamente no hubo liberación de Fe^{+2} (respecto a la lixiviación propia del sólido) durante la cinética. Esto es particularmente llamativo a pH 3, donde todo el hierro liberado quedaría en fase homogénea dada su alta solubilidad, y donde se evidenció mayor avance de reacción Fenton, tras la cual el hierro que reacciona en la catálisis podría ser lixiviado al medio de reacción en lugar de quedarse anclado a la estructura del material. Este resultado podría ser indicativo de que la reacción catalítica que genera el radical ($\text{OH}\cdot$) ocurre sobre la superficie del catalizador y no en solución, y es de especial interés ya que permitiría una buena capacidad de reutilización del sólido. Asimismo, los niveles de Fe^{+2} también son extremadamente bajos (prácticamente nulos) en todos los casos, lo cual tiene sentido considerando que esa especie no está presente en la FePILC, y que, al generarse tras el comienzo del proceso tipo Fenton, se consume rápidamente por el H_2O_2 presente en el medio (Reacción 7).

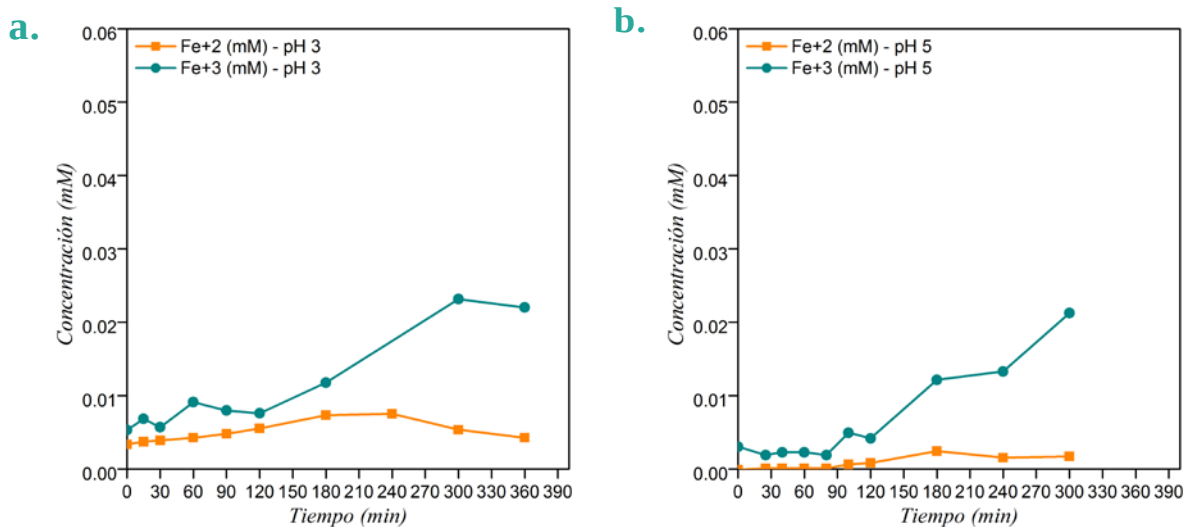


Figura 48. Perfiles de Fe⁺² y Fe⁺³ en cinéticas de degradación Fenton a pH 3 (a) y 5 (b)

6.2.3. Foto-Fenton heterogéneo

Como ya se ha mencionado en la introducción de estas técnicas, los procesos tipo Fenton encuentran su máxima eficiencia cuando son sometidos a la radiación UV-Vis. La radiación en este rango de longitudes de onda provee una ruta adicional para la obtención del catión Fe⁺², acelerando así la degradación del sustrato.



Figura 49. Sistema de reacción Foto-Fenton.

Los experimentos de foto Fenton heterogéneo se llevaron a cabo en un reactor fotoquímico con agitación magnética y empleando un simulador solar equipado con una lámpara de Xenón de 100 W (Figura 49). En estos ensayos la geometría del sistema es un parámetro muy importante, por lo que se definió de antemano una disposición

experimental que maximice el área expuesta a la luz, y ésta se mantuvo fija para todas las experiencias. El volumen final de estos ensayos se duplicó, trabajando ahora con un volumen de 100 mL. Se evaluó en estas condiciones el efecto de la variación del pH en ensayos con dosis de 100 mg/L de FePILC, con 1.36 mM de H₂O₂ y 5 ppm de amoxicilina.

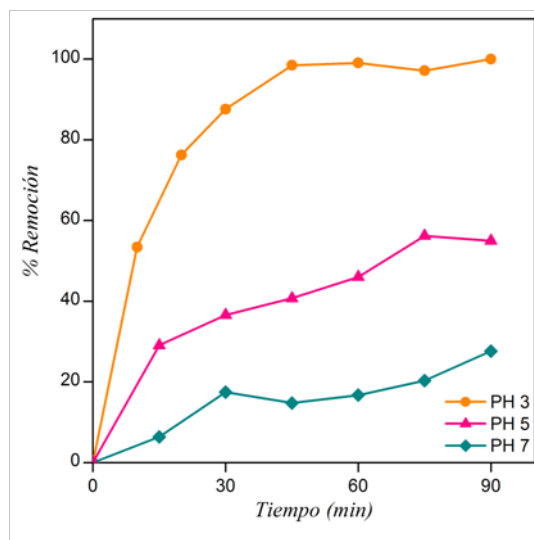


Figura 50. Cinéticas FotoFenton. Efecto pH en condiciones: 100 mg/L de Fe PILC, 1.36 mM de H₂O₂, 5 ppm de amoxicilina, bajo simulador solar

Los resultados de estos ensayos, mostrados en la Figura 50, evidencian el significativo efecto de la luz solar sobre la cinética de reacción. La experiencia a pH 3 fue nuevamente la más rápida, como es esperable para esta técnica. Llegó a la remoción completa del contaminante a un tiempo mucho menor al demostrado en el sistema Fenton sin luz, con un 99% de remoción a los 45 min. Estos resultados indican que al menos una fracción del Fe⁺³ presente en la arcilla pilareada es fotoquímicamente activa y participa en la regeneración de Fe⁺², mediante la reacción de de foto-disolución del Fe⁺³ (Reacción 12), acelerando el proceso global de formación de radicales HO[•].



Donde el término $\equiv\text{Fe}^{3+}(\text{s})$ es el Fe⁺³ en la superficie de la arcilla.

El ensayo a pH 5, por su parte, también mostró ser más efectivo en estas condiciones: alcanzó un porcentaje de remoción significativamente mayor al obtenido en la cinética sin luz, y logró el equilibrio a menor tiempo. El ensayo a pH 7 sin embargo, no evidenció mejoras en sus resultados, observándose un porcentaje de remoción comparable con el obtenido en el sistema de adsorción pura.

El hierro lixiviado por el catalizador fue medido nuevamente durante estos ensayos, para los sistemas a pH 3 y 5. Estos resultados se exponen a continuación, en las Figura 51 (a) y (b).

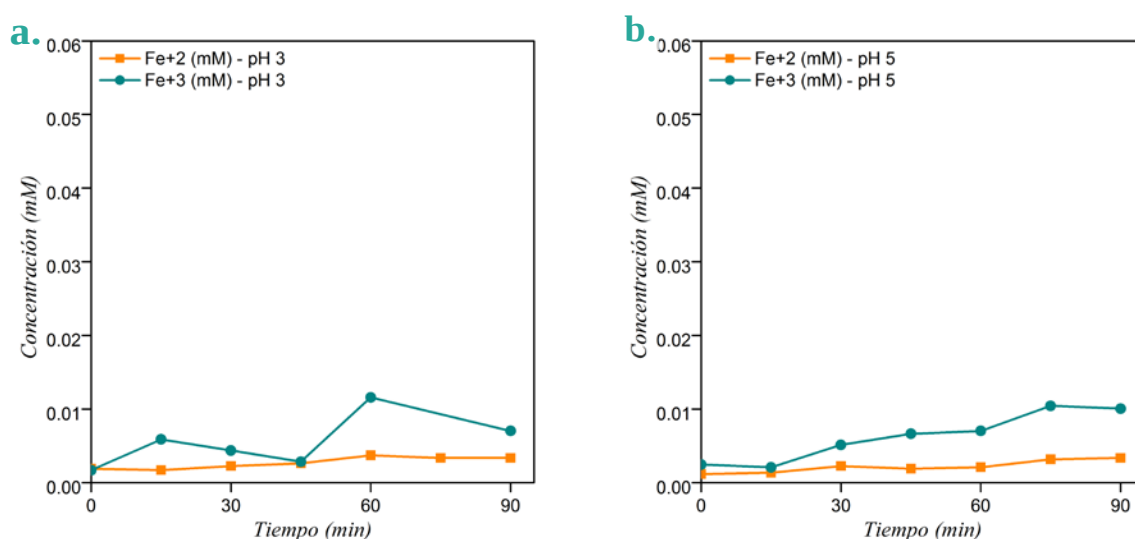


Figura 51. Perfiles de Fe^{+2} y Fe^{+3} en cinéticas a pH 3 y pH 5, en las condiciones: 100 mg/L de Fe PILC, 1.36 mM de H_2O_2 , 5 ppm de amoxicilina, bajo simulador solar.

Nuevamente, los cationes de hierro se presentan en forma de trazas en la fase homogénea (menos de 0.02 mM). Esta característica es muy interesante para la potencial re-utilización del material. Una de las grandes ventajas que proponen los materiales arcillosos como soporte de hierro en sistemas catalíticos heterogéneos Fenton, es la baja lixiviación del compuesto metálico frente a sistemas que utilizan sales de hierro en fase homogénea, y este material exhibe esta propiedad al no identificarse grandes concentraciones de hierro en solución.

Para evaluar la contribución de la fotólisis del H_2O_2 (Reacción 13) a la velocidad global de degradación en el proceso foto-Fenton, se realizó un experimento control de fotodegradación de la amoxicilina con H_2O_2 a pH 3 y 5 pero en ausencia de FePILC.



En la Figura 52 se muestran los porcentajes de remoción de la amoxicilina a pH 3 y 5 a distintos tiempos de irradiación. Se puede observar que el porcentaje de degradación de la amoxicilina es mucho menor que en presencia de FePILC a pH 3, por lo que esta vía puede descartarse a ese pH. Sin embargo, a pH 5, la contribución de esta vía a la degradación de la amoxicilina es más significativa ya que representa aproximadamente un 40% del consumo de la amoxicilina a los 90 min observado en la técnica foto-Fenton (Figura 50). Estos resultados, en conjunto con los experimentos de adsorción, indican que a pH 3 la FePILC actúa como un fotocatalizador eficiente en la técnica foto-Fenton. Sin embargo cuando el pH aumenta a valores cercanos a la neutralidad, su actividad fotocatalítica deja de ser significativa para la remoción de amoxicilina.

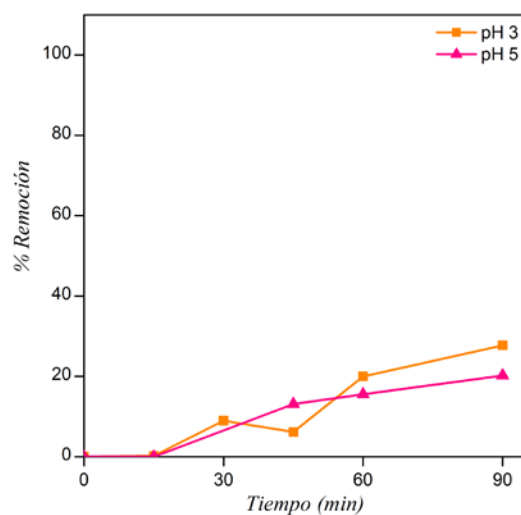


Figura 52. Blancos de degradación. Ensayos de degradación en sistemas oxidantes sin catalizador. Amox (5mg/L), peróxido de hidrógeno a 1,36mM, a pH 3 y 5 y bajo simulador solar.

6.3. Reutilización del material

El desempeño de un sólido catalítico no puede ser evaluado basándose sólo en su capacidad para remover contaminantes, sino que debe considerarse también la posibilidad de reutilizar el mismo.

Para analizar la factibilidad de la reutilización la arcilla pilareada como soporte catalítico de procesos Fenton, se realizaron tres ensayos consecutivos (de 90 minutos cada uno) en los que el sólido fue recuperado en cada muestra y re incorporado al sistema ante el inicio de la reacción. Los ensayos se desarrollaron a pH 3, con 100 mg/L de FePILC, 1.36 mM de H_2O_2 , 5 ppm de amoxicilina y bajo la acción del simulador solar.



Figura 53. (a) Separación magnética breve para el muestreo; (b) Separación magnética para recuperación el sólido y extracción del sobrenadante; (c) Lavado magnético de la FePILC ya utilizada.

Para efectuar cada muestreo, se colocó el reactor directamente sobre el imán durante 30 segundos (Figura 53 (a)). Ante esta rápida separación magnética, se tomaron cuidadosamente 3 mL de sobrenadante y se restableció el sistema con el reactor bajo el simulador solar. A la muestra extraída, se le agregó el mililitro de MeOH que detiene la reacción, colocada nuevamente sobre el imán. A continuación, la muestra fue filtrada con filtro de 0.45 μm para luego ser medida por HPLC.

La recuperación del material luego de cada ensayo, consistió en la separación magnética del mismo durante algunos minutos, seguida por la cuidadosa remoción del sobrenadante con pipeta y jeringa. El material fue luego lavado con agua desionizada y recuperado nuevamente con la acción del imán del modo ya descrito (Figura 53 (b y c)).

Luego se dio inicio a la siguiente cinética redispersando el sólido en un volumen conocido de agua desionizada a pH3, a la que se le agregó, siguiendo el procedimiento de los ensayos anteriores, la amoxicilina, el peróxido de hidrógeno, y encendiendo la lámpara solar bajo agitación magnética constante.

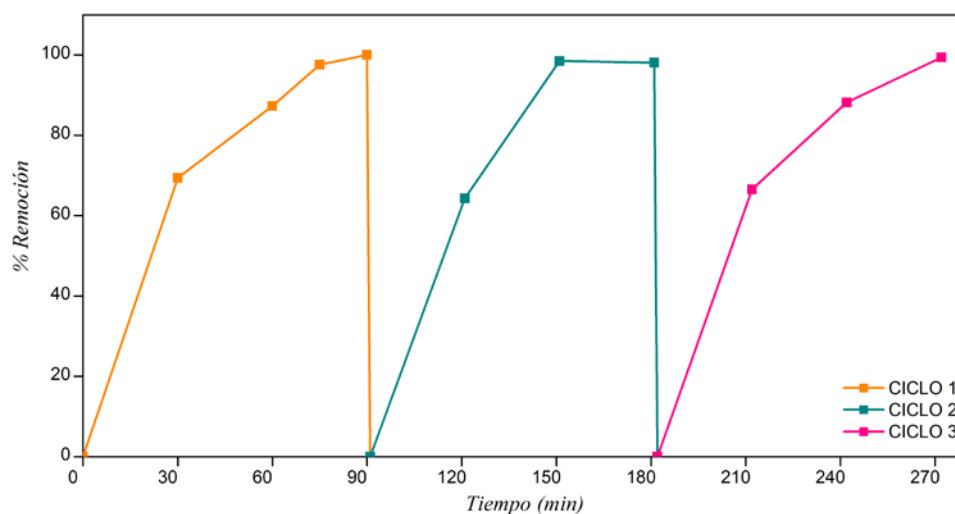


Figura 54. Reutilización del material a la condición de máxima degradación: pH 3, 100 mg/L de Fe PILC, 1.36 mM de H₂O₂, 5 ppm de amoxicilina, bajo simulador solar.

El resultado de los tres ensayos consecutivos se muestra en la Figura 54. En los tres ensayos se alcanza la remoción completa del contaminante, y sólo en el tercero podría identificarse una reducción en la velocidad de remoción. Esto es indicativo de que el material tiene un buen potencial para ser reutilizado, lo cual constituye una característica muy favorable para esta arcilla.

7. Conclusiones

Durante el presente trabajo, se sintetizó un material arcilloso rico en hierro a partir de bentonita de la zona. La caracterización del material sintetizado mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 mostró un aumento en su superficie específica aparente tres veces mayor al del material natural de partida, así como un incremento en el volumen de microporos y mesoporos 1.5 y 2.5 veces mayor respectivamente: evidencias de un proceso de pilarización exitoso.

A partir de los resultados de rayos X se evidenció la formación de los óxidos de hierro hematita y maghemita, lo que indica que parte del hierro utilizado para generar la arcilla pilareada se transformó en óxidos de hierro. Asimismo, el análisis de microscopía TEM mostró la presencia de nanopartículas de hierro agregadas sobre las arcillas. Mediante la disgregación ácida de la arcilla y el posterior ensayo de absorción atómica, se midió también la cantidad de hierro incorporada en la síntesis, obteniéndose un porcentaje en peso de 41,79%. Las mediciones de las propiedades magnéticas mostraron que la FePILC presenta propiedades superparamagnéticas, con una magnetización de saturación relativamente alta, lo que permite la separación del material del medio acuoso de forma sencilla aplicado un campo magnético externo. El comportamiento superparamagnético indicaría además que las nanopartículas de óxidos de hierro presentan un tamaño menor a las 30 nm; en línea con lo que se observa a partir de las imágenes TEM. Por otro lado, experimentos realizados para analizar el hierro lixiviado de las arcillas cuando son dispersas en agua a distintos pH, mostraron un muy baja disolución de iones de Fe^{+2} y Fe^{+3} , evidenciando una muy buena estabilidad química de la arcilla.

Las arcillas sintetizadas fueron estudiadas como adsorbentes y como catalizadores en las técnicas de Fenton y foto-Fenton. En estos ensayos se utilizó la amoxicilina como contaminante emergente modelo. Los ensayos en los que se empleó a FePILC como adsorbente no lograron remover más que el 25% de amoxicilina bajo ninguna de las condiciones estudiadas, indicando muy poca afinidad del material con la amoxicilina. En

los experimentos relacionados a los procesos Fenton, las mejores condiciones operativas para el tratamiento de amoxicilina fueron -tanto para el sistema con luz como el sistema sin luz-: 100 mg/L de FePILC, 1.36 mM de H_2O_2 y pH 3. El experimento en oscuridad y a esas condiciones, superó el 90% de remoción de la amoxicilina a las 3 h de ensayo, mientras que la reacción ocurrida bajo el simulador solar alcanzó ese porcentaje de remoción a los 60 minutos de iniciada la cinética. Estos resultados demuestran una muy buena actividad fotocatalítica de la arcilla a pH 3. Asimismo, se observaron muy bajas concentraciones de Fe^{+2} y Fe^{+3} solución, resaltando la estabilidad de la arcilla bajo irradiación solar y en presencia de H_2O_2 . Por otro lado, los experimentos realizados a pH 5 y 7 mostraron que la arcilla sintetizada no contribuye significativamente a un aumento de la velocidad de consumo de la amoxicilina mediante reacciones de oxidación, lo que restringe su uso solamente a condiciones ácidas (pH cercanos a 3).

Por último, de los resultados obtenidos en este proyecto integrador profesional quedan planteados nuevos desafíos para el futuro. La principal incógnita que queda por responder ante el desarrollo de materiales a escala de laboratorio, está relacionada con la posibilidad de escalar los mismos para ser utilizados en la industria. Para tener una noción realista sobre la factibilidad de utilizar este sólido como catalizador Fenton en un proceso real, debería hacerse un análisis comparativo con materiales ya desarrollados comercialmente para PAOs. Además, sería interesante identificar en qué campos podría ser posible la aplicación de esta técnica, sobre todo considerando la importante limitación respecto al pH, inherente a estos procesos. También resta estudiar con mayor profundidad la fenomenología del proceso catalítico: identificar con precisión la fuente de hierro reactivo dentro de la estructura de la FePILC, y luego evaluar en qué consisten sus ciclos catalíticos. Podrían hacerse ensayos específicamente diseñados para identificar en dónde ocurre la reacción, qué sucede con las especies de hierro una vez que reaccionan, quizá aplicando las técnicas de caracterización del sólido sobre la arcilla ya utilizada, para identificar los cambios estructurales luego de su función catalítica. Una vez estudiado este fenómeno, podrían proponerse nuevos materiales que maximicen la eficiencia del catalizador.

8. Referencias

- [1] F. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, Informe Mundial de Las Naciones Unidas Sobre El Desarrollo de Los Recursos Hídricos (2019) 48–49.
- [2] J. Bran, Donaldo E.; Gaitán, Revista RIA, INTA 38 (2019) 218–224.
- [3] G.F. Midgley, Science (2012).
- [4] D. Bran, in: Principios de Ecología y Conservación de Los Recursos Naturales de La Patagonia, 2000.
- [5] D. Dolce, Mirna; Volpato, Ana M.; Ramilo, Revista RIA, INTA 43 (2017) 113–117.
- [6] The United Nations World Water Development Report 2019, 2019.
- [7] UNESCO, Wwdr (2015).
- [8] Consejo Económico y Social de las Naciones Unidas, in: Comité de Derechos Económicos, Sociales y Culturales, 2002.
- [9] World Water Assessment Programme, The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World, 2009.
- [10] S. Manahan, Environmental Chemistry, Ninth Edition, 1999.
- [11] D. Barceló, TrAC - Trends in Analytical Chemistry (2003).
- [12] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, Water Research (2015).
- [13] M. Gil Garzón, A. Soto, J. Usma Gutierrez, O. Gutiérrez Florez, Producción + Limpia (2012).
- [14] M.P. Wilson, M.R. Schwarzman, Environmental Health Perspectives (2009).
- [15] E.S. Williams, J. Panko, D.J. Paustenbach, Critical Reviews in Toxicology (2009).
- [16] REACH, Euratom (2006).
- [17] E. Nägele, R. Moritz, Journal of the American Society for Mass Spectrometry (2005).
- [18] V. Homem, L. Santos, Journal of Environmental Management (2011).
- [19] X. Weng, W. Cai, S. Lin, Z. Chen, Applied Clay Science (2017).
- [20] A. Elizalde-Velázquez, L.M. Gómez-Oliván, M. Galar-Martínez, H. Islas-Flores, O. Dublán-García, N. SanJuan-Reyes, in: Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species, 2016.
- [21] J.L. Martinez, Environmental Pollution (2009).
- [22] R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, K.L. Kratz, Science of the Total Environment (1999).
- [23] I. Gozlan, A. Rotstein, D. Avisar, Chemosphere (2013).
- [24] T. Heberer, Journal of Hydrology (2002).
- [25] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Environmental Science and Technology (2002).
- [26] D. Avisar, Y. Lester, D. Ronen, Science of the Total Environment (2009).
- [27] D. Avisar, G. Levin, I. Gozlan, Environmental Earth Sciences (2009).
- [28] K.D. Brown, J. Kulis, B. Thomson, T.H. Chapman, D.B. Mawhinney, Science of the Total Environment (2006).
- [29] S. Rodriguez-Mozaz, S. Chamorro, E. Marti, B. Huerta, M. Gros, A. Sánchez-

- Melsió, C.M. Borrego, D. Barceló, J.L. Balcázar, *Water Research* (2015).
- [30] F. Hernández, N. Calisto-Ulloa, C. Gómez-Fuentes, M. Gómez, J. Ferrer, G. González-Rocha, H. Bello-Toledo, A.M. Botero-Coy, C. Boix, M. Ibáñez, M. Montory, *Journal of Hazardous Materials* (2019).
 - [31] S.J. Boxall, A. B. A., Sinclair, C. J., Fenner, K., Kolpin, D., & Maund, (2004).
 - [32] C.X. Hiller, U. Hübner, S. Fajnorova, T. Schwartz, J.E. Drewes, *Science of the Total Environment* (2019).
 - [33] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, *Desalination* (2010).
 - [34] F. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, PROSAP-UTF/ARG/017/ARG (2014).
 - [35] J. Nuñez, Cámara Argentina de La Construcción (2013).
 - [36] T. Oppenländer, *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*, 2003.
 - [37] M.I. Litter, in: *Tecnologías Solares Para La Desinfección y Descontaminación de Agua*, Editorial Escuela de Posgrado UNSAM, 2005, pp. 73–90.
 - [38] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, *Ozone: Science & Engineering* (1987).
 - [39] and E.O. Fernando S. Garcí'a Einschlag, André' M. Braun, (2013) 1–42.
 - [40] N.R. Sanabria, R. Molina, S. Moreno, *International Journal of Photoenergy* 2012 (2012).
 - [41] D.A. Nichela, *Estudio Del Mecanismo y La Cinética de Degradación de Contaminantes Aromáticos Empleando Reacciones Tipo Fenton , Electro-Fenton y Foto-Fenton*, 2012.
 - [42] C. Catrinescu, D. Arsene, C. Teodosiu, *Applied Catalysis B: Environmental* (2011).
 - [43] M.F. Brigatti, E. Galán, B.K.G. Theng, in: *Developments in Clay Science*, 2013.
 - [44] S. Guggenheim, R.T. Martin, A. Alietti, V.A. Drits, M.L.L. Formoso, E. Galán, H.M. Köster, D.J. Morgan, H. Paquet, T. Watanabe, D.C. Bain, R.E. Ferrell, D.L. Bish, D.S. Fanning, S. Guggenheim, H. Kodama, F.J. Wicks, *Clays and Clay Minerals* (1995).
 - [45] R.D. Holtz, W.D. Kovacs, *An Introduction to Geotechnical Engineering* (1981).
 - [46] M.E. Roca Jalil, *Estudios de Adsorción de Fármacos En Soluciones Acuosas Sobre Arcillas Naturales y Pilareadas*, 2015.
 - [47] D. Burgentzlé, J. Duchet, J.F. Gérard, A. Jupin, B. Fillon, *Journal of Colloid and Interface Science* (2004).
 - [48] A. Gil, S.A. Korili, M.A. Vicente, *Catalysis Reviews - Science and Engineering* (2008).
 - [49] M.A. Vicente, A. Gil, F. Bergaya, in: *Developments in Clay Science*, 2013.
 - [50] R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, *Pure and Applied Chemistry* (1999).
 - [51] M.E.R. Jalil, M. Baschini, K. Sapag, *Materials* (2017).
 - [52] M.E.R. Jalil, F. Toschi, M. Baschini, K. Sapag, *Applied Sciences (Switzerland)* (2018).
 - [53] M.E. Roca Jalil, R.S. Vieira, D. Azevedo, M. Baschini, K. Sapag, *Applied Clay Science* (2013).
 - [54] S.P. Kaur, R. Rao, S. Nanda, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* (2011).
 - [55] S. Del Piero, A. Melchior, P. Polese, R. Portanova, M. Tolazzi, *Annali Di Chimica* (2006).

- [56] I.M. Bezerra, O. Chiavone-Filho, S. Mattedi, in: *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2013.
- [57] H. Nabipour, M. Hosaini Sadr, N. Thomas, *Journal of Experimental Nanoscience* (2015).
- [58] WHO, *WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption*, 2018.
- [59] O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester, *Water Research* (2002).
- [60] A. Alighardashi, A. Rashidi, A.A. Neshat, H.R. Golsefatan, *Iranian Journal of Health, Safety and Environment* (2014).
- [61] R. Andreozzi, V. Caprio, C. Ciniglia, M. de Champdoré, R. Lo Giudice, R. Marotta, E. Zuccato, *Environmental Science & Technology* (2005).
- [62] H. Xu, W.J. Cooper, J. Jung, W. Song, *Water Research* (2011).
- [63] S. Yamanaka, T. DOI, S. Sako, M. Hattori, *Materials Research Bulletin* (1984).
- [64] S. Yamanaka, M. Hattori, No Title, 1988.
- [65] L. Huerta, A. Meyer, E. Choren, *Microporous and Mesoporous Materials* (2003).
- [66] D.G. (Universidad N. de G.S.M. Lamas, (n.d.)).
- [67] J. William D. Callister, *Materials Science and Engineering 7th Ed. : An Introduction*, 2007.
- [68] G.W. Castellan, *Fisicoquímica*, Segunda Ed, Addison-Wesley Iberoamericana, n.d.
- [69] J. Rouquerol, D. Avnir, W. Fairbridge, C. D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Recommendations for the Characterization of Porous Solids*, 1994.
- [70] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2008.
- [71] D.A. Skoog, D.M. West, J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, 2015.
- [72] L.. Wade Jr., *Organic Chemistry Eighth Edition*, 2016.
- [73] L. Galagvosky Kurman, *Química Orgánica - Fundamentos Teórico-Prácticos Para El Laboratorio*, 5th ed., Eudeba, 1995.
- [74] W.E. Federation, *Environmental Protection* (1999).
- [75] J.A. (Universidad N. de la P. Donadelli, *Sistemas Basados En El Empleo de Peróxido de Hidrógeno Para El Tratamiento de Efluentes Textiles*, 2018.
- [76] C. Pecharromán, T. González-Carreño, J.E. Iglesias, *Physics and Chemistry of Minerals* (1995).
- [77] A.F. Gualtieri, P. Venturelli, *American Mineralogist* (1999).
- [78] P. Yuan, F. Annabi-Bergaya, Q. Tao, M. Fan, Z. Liu, J. Zhu, H. He, T. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science* (2008).
- [79] M.E. Peralta, *Síntesis y Aplicación de Nanocompuestos de Desarrollo Regional*, UNCo, 2015.
- [80] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, G. Maurin, P. Llewellyn, in: *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*, 2014, pp. 1–24.
- [81] M.S. Kalmakhanova, J.L. Diaz de Tuesta, B.K. Massalimova, H.T. Gomes, *Environmental Engineering Research* (2020).
- [82] F.J. Langmyhr, P.E. Paus, *Analytica Chimica Acta* (1968).
- [83] M.E. Roca Jalil, *Desarrollo de Arcillas Pilareadas Con Al a Partir de Una Bentonita Natural de La Norpatagonia Argentina Para La Remoción de Tiabendazol*, 2010.
- [84] A.G. Kolhatkar, A.C. Jamison, D. Litvinov, R.C. Willson, T.R. Lee, *International*

- Journal of Molecular Sciences (2013).
- [85] H. Shokrollahi, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2017 (2016) 74–81.
 - [86] L. Carlos, Degradación de Contaminantes Empleando Tecnologías de Oxidación Avanzada: Procesos Fenton y Foto-Fenton, n.d.
 - [87] J.A. Donadelli, L. Carlos, A. Arques, F.S. García Einschlag, Applied Catalysis B: Environmental (2018).