



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“INFLUENCIA DEL COBRE EN ARCILLAS PILAREADAS DE
HIERRO EN LA DEGRADACIÓN DE PARACETAMOL”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

SANDRA ELIZABETH MORALES MARTÍNEZ

ASESOR:

DRA. RUBÍ ROMERO ROMERO

ASESOR EXTERNO:

MCQ. ARISBEHT MENDOZA ZEPEDA

TOLUCA, MÉXICO

2021



CONTENIDO

Índice temático	5
Índice de figuras	8
Índice de tablas	10
Resumen	11
Capítulo 1: Introducción	
1.1. Justificación	14
1.2. Hipótesis	15
1.3. Objetivos.....	15
1.3.1. Objetivo general	15
1.3.2. Objetivos específicos	15
Capítulo 2: Antecedentes	
2.1 Contaminantes emergentes	17
2.1.1. Remoción de contaminantes emergentes	19
2.2 Paracetamol	20
2.2.1. Propiedades físicas y químicas del paracetamol	21
2.3 Arcillas	22
2.3.1. Propiedades de las arcillas	24
2.4 Arcillas pilareadas	25
2.4.1. Aplicaciones de las arcillas pilareadas	29
2.5 Procesos de oxidación avanzada (POAs)	31
2.5.1. Proceso Fenton	32
2.5.2. Proceso Foto-Fenton	34
2.5.3. Proceso Foto-Fenton like	35

Capítulo 3: Desarrollo experimental

3.1 Equipo, materiales y reactivos	39
3.2 Preparación del catalizador	40
3.2.1. Síntesis de arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILCs)	40
3.2.2. Metodología para intercambio de Fe-PILCs con Cobre (Cu/Fe-PILCs)	41
3.3 Reacción de degradación de paracetamol (sistema experimental)	42
3.3.1. Técnicas analíticas	42
3.3.1.1. Carbono Orgánico Total	42
3.4 Caracterización del catalizador	44
3.4.1. Difracción de Rayos X (XRD)	44
3.4.2. Espectroscopia de absorción atómica	45
3.4.3. Fisorción de nitrógeno	46
3.4.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	47
3.4.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	48

Capítulo 4: Resultados y discusión

4.1 Caracterización del catalizador	51
4.1.1. Difracción de Rayos X (XRD)	51
4.1.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	52
4.1.3. Fisorción de nitrógeno	54
4.1.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	57
4.2 Mineralización de paracetamol de paracetamol mediante Foto-Fenton	59
4.2.1. Evaluación de la carga de Fe-PILCs en la oxidación de paracetamol mediante la reacción de Foto-Fenton	60
4.2.2.- Reacción de Foto-Fenton con Fe-PILCs con pH ácido	61

4.3 Mineralización de paracetamol de paracetamol mediante Foto-Fenton-like.....	62
4.3.1. Evaluación de la carga de catalizador en la reacción de Foto-Fenton-like con Cu/Fe-PILCs	63
4.3.2. Evaluación del pH en la reacción de Foto-Fenton-like con Cu/Fe-PILCs	64
4.3.3. Evaluación de la adición de H ₂ O ₂ en la reacción de Foto-Fenton-like con Cu/Fe-PILCs	65
4.4 Evaluación del proceso Foto-Fenton y Foto-Fenton-like.....	67
4.4.1. Evaluación de la mineralización de paracetamol en la reacción Foto-Fenton con arcillas de Fe-PILCs y Foto-Fenton-like con arcillas Cu/Fe-PILCs	67
Capítulo 5: Conclusiones	70
Trabajos futuros	71
Bibliografía	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de paracetamol	21
Figura 2. Comportamiento de arcillas y arcillas pilareadas durante el proceso de hidratación y deshidratación	27
Figura 3. Estructura de arcillas pilareadas	28
Figura 4. Representación de las distancias características de una arcilla pilareada	29
Figura 5. Metales que pueden ser utilizados en las reacciones tipo Fenton-like..	36
Figura 6. Analizador de Carbono Orgánico Total	43
Figura 7. Equipo de Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X	48
Figura 8. Esquema de un microscopio electrónico de barrido	49
Figura 9. Difractograma de rayos X de Fe-PILCs y de la arcilla natural (bentonita)	51
Figura 10. Difractograma de rayos X de Cu/Fe-PILCs	52
Figura 11. Espectro XPS de Fe 2p _{3/2} de muestras de Fe-PILCs	52
Figura 12. Espectro XPS de Cu 2p _{3/2} de muestras de Cu/Fe-PILCs	53
Figura 13. Isotermas de adsorción y desorción de arcillas pilareadas de hierro ..	56
Figura 14. Isotermas de adsorción y desorción de arcillas pilareadas de hierro y cobre	57
Figura 15. Micrografía de arcilla natural (bentonita)	58
Figura 16. Micrografía de la arcilla pilareada de hierro (Fe-PILCs)	59
Figura 17. Efecto de la carga de catalizador en el porcentaje de remoción de Carbón Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton. Condiciones de reacción: Paracetamol [100 mg/L], 145 µL de H ₂ O ₂ , Temperatura= 21 ± 2 °C, Agitación= 1000 rpm	61

Figura 18. Efecto del pH en la remoción de Carbono Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton. Condiciones de reacción: Paracetamol (100mg/L), Fe-PILCs/L (0.5g), H ₂ O ₂ al 30 % (145 µL), temperatura de reacción (21 ± 2 °C).....	62
Figura 19. Efecto de la cantidad de catalizador y el tiempo en el porcentaje de remoción de Carbón Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton-like. Condiciones de reacción: Paracetamol (100mg/L), H ₂ O ₂ (145 µL), temperatura de reacción (21 ± 2 °C), pH (3.05).....	63
Figura 20. Efecto del pH en el porcentaje de remoción de Carbón Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton-like. Condiciones de reacción: Paracetamol (100mg/L), Cu/Fe-PILCs (0.5g/L), H ₂ O ₂ al 30 % (145 µL), temperatura de reacción (21 ± 2 °C).	65
Figura 21. Efecto del H ₂ O ₂ en el porcentaje de remoción de Carbón Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton-like. Condiciones de reacción: Paracetamol (100mg/L), Carga de catalizador (0.5 g Cu/Fe-PILCs/L), temperatura (21 ± 2 °C).....	66
Figura 22. Efecto del pH en el porcentaje de remoción de Carbón Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton y Foto-Fenton-like. Condiciones de reacción: Paracetamol (100mg/L), Carga de catalizador (0.5 g Fe-PILCs/L y 0.5 g Cu/Fe-PILCs/L), temperatura (21 ± 2 °C).....	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Analgésicos de amplio uso en el sector farmacéutico	19
Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del Paracetamol	22
Tabla 3. Materiales y equipos utilizados en la experimentación	39
Tabla 4. Reactivos utilizados en la experimentación	39
Tabla 5. Propiedades texturales de arcillas pilareadas en comparación con bentonita pura	55

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como finalidad la síntesis, caracterización y evaluación de arcillas pilareadas de hierro (Fe-PILCs) como catalizador del proceso Foto-Fenton para la mineralización de paracetamol, además, se sintetizaron arcillas pilareadas de hierro con cobre intercambiado (Cu/Fe-PILCs) que fue empleado como catalizador en el proceso Foto-Fenton-like.

Las arcillas pilareadas de hierro fueron sintetizadas mediante intercambio iónico, realizando el pilareamiento, en el cual fue utilizado cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de sodio (NaOH) y bentonita, la cual fue el soporte para los pilares de óxidos metálicos formados después de ser sometidos a calcinación (400 °C por 2 horas).

Con respecto a la síntesis de Cu/Fe-PILCs, las arcillas pilareadas de hierro fueron la base para realizar los intercambios iónicos de cobre, para esto, fue empleado acetato de cobre monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y también fue sometido a calcinación (400 °C por 2 horas).

Se realizó la evaluación catalítica de Fe-PILCs, las variables que se investigaron fueron: pH, cantidad de catalizador y cantidad de H_2O_2 utilizados. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: absorción atómica donde se conoció el contenido de Fe en el catalizador; fisisorción de nitrógeno del cual se obtuvo el área superficial específica y el volumen de poro además de las isotermas de adsorción y desorción de Fe PILCs; difracción de rayos X (XRD) en el cual se obtuvo la distancia interlaminar de las capas de bentonita provocado por el proceso de pilareamiento; espectroscopia fotoelectrónica de rayos X donde se determinaron las fases en que se encontraba el hierro en la arcilla.

Se realizó la evaluación catalítica de las arcillas pilareadas de Fe, Fe-Cu, las variables que se investigaron fueron: pH, cantidad de catalizador y cantidad de H_2O_2 utilizados. Posteriormente, los resultados obtenidos con ambos catalizadores (Fe-

PILCs y Cu/Fe-PILCs) fueron comparados entre si a las mismas condiciones para establecer los beneficios de incluir Cu en dicho catalizador.

La mineralización de paracetamol en ambos procesos (Foto-Fenton y Foto-Fenton-like) fue cuantificada mediante el contenido de Carbono Orgánico Total (COT).

De los resultados, se obtuvo que el área superficial específica del catalizador (Fe-PILCs) era de $238 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ con un contenido de 16.7% de hierro, siendo las especies de hierro determinadas por el análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), FeO, Fe₃O₄.

Con respecto al catalizador Cu/Fe- PILCs, el área superficial específica era de $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ con un contenido de 16.5% de hierro y 4.0% de cobre, siendo las especies de cobre determinadas por el análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), CuO, Cu₂O.

Alrededor del 80% de la mineralización se alcanzó ya sea mediante la conducción del proceso en condiciones de pH ácido y neutro, la cual no fue mayor en condiciones ácidas.



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN



1.1 JUSTIFICACIÓN

Los contaminantes emergentes son sustancias químicas o microorganismos que el motivo de su presencia en el ambiente (principalmente suelo y agua) no se encuentra regulada, sin embargo, tienen el potencial de entrar en el medio ambiente y causar efectos adversos conocidos o sospechosos sobre la salud del ecosistema.

Entre los contaminantes emergentes se encuentran pesticidas, productos químicos industriales y productos farmacéuticos los cuales pueden presentar alteraciones endocrinas. Uno de ellos es el paracetamol, un analgésico ampliamente utilizado, que está presente comúnmente en los ambientes acuáticos, causando efectos dañinos en la reproducción y crecimiento. Su permanencia ante los tratamientos de aguas residuales convencionales motivó el desarrollo de nuevos procesos para su eliminación como los procesos de oxidación avanzada.

En los últimos años los procesos de oxidación avanzada han llamado el interés debido a su capacidad en la eliminación de contaminantes persistentes en los tratamientos de aguas residuales convencionales. De estos procesos, el proceso Fenton y Fenton-like tienen una gran aplicación en la degradación de contaminantes emergentes, siendo de considerable atención el uso de arcillas pilareadas en ellos, ya que proporcionan la oportunidad de utilizar semiconductores para la degradación de contaminantes y aumentar la actividad del óxido metálico mejorando el área de superficie activa y su reutilización. Lo anterior motivó el desarrollo del presente proyecto, la evaluación de arcillas pilareadas de Fe, Fe-Cu (Fe-PILCs y Cu/Fe-PILCs) en la mineralización de paracetamol mediante Foto-Fenton.

1.2 HIPÓTESIS.

La inclusión de Cu en el catalizador Fe-PILCs permite alcanzar una remoción de TOC equivalente a la alcanzada con Fe-PILCs.

1.3 OBJETIVOS.

1.3.1 Objetivo General.

Comparar la eficiencia de las arcillas de hierro con las arcillas de hierro con cobre intercambiado en la mineralización de paracetamol.

1.3.2 Objetivos Específicos.

- Sintetizar y caracterizar las arcillas pilareadas con Fe para su aplicación en el Proceso Foto-Fenton.
- Emplear arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILCs) y cobre (Cu/Fe-PILCs) para su aplicación en el Proceso Foto-Fenton like y comparar los resultados obtenidos empleando arcillas pilareadas con Fe.
- Determinar el efecto de variables como pH, concentración de H₂O₂, concentración de catalizador en el grado de mineralización producido mediante Foto-Fenton like.



CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES



2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

Los contaminantes emergentes se definen como "cualquier sustancia química sintética o de origen natural, o cualquier microorganismo que no es comúnmente monitoreado en el ambiente, pero tiene el potencial de entrar en el medio ambiente y causar efectos adversos conocidos o sospechosos sobre la salud humana y ecológica" [1].

El término contaminantes emergentes por lo regular es utilizado para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, que al estar presente en el medio ambiente no se considera significativo en términos de concentración, por lo cual pueden pasar inadvertidos [2]. Estos compuestos son encontrados en concentraciones bajas (generalmente en ppm o ppb) y gran parte de ellos no están regulados por la mayoría de los países, sin embargo, los estudios sobre sus efectos dañinos en los sistemas acuáticos están promoviendo a que sean candidatos a regulación en el futuro [3].

Entre los contaminantes emergentes se encuentran algunos que pueden presentar alteraciones endocrinas, por ejemplo: pesticidas, productos químicos industriales, productos farmacéuticos y fitoquímicos. Estos productos químicos se distribuyen de forma extensa en el ambiente, y pueden presentar efectos antagónicos en las funciones biológicas de las hormonas naturales. Los insecticidas clorados, los compuestos usados en los plásticos y los detergentes tienen actividad estrogénica [4]. También se incluyen compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales, nuevos compuestos químicos o cambios en el uso y disposición de los productos, que no cuentan con ninguna regulación [2].

Las aguas residuales que no reciben ningún tratamiento son una de las principales fuentes de contaminantes emergentes además de los efluentes de las plantas tratadoras de aguas cuyo diseño no es suficiente para tratar este tipo de sustancias,

debido a esto una alta cantidad de estos compuestos y sus metabolitos no son eliminados y llegan al medio acuático con una alta toxicidad [3].

Los contaminantes emergentes, tales como los productos farmacéuticos, aparecen en las plantas de tratamiento de aguas y aguas residuales a través de la excreción y/o eliminación inadecuada de medicamentos anticuados, caducos o no utilizados. El interés ha ido en aumento por la presencia de estos contaminantes, ya que son potencialmente tóxicos para los organismos acuáticos, incluso trazas de concentraciones (mg/L o µg/L). Los productos farmacéuticos tienen el potencial de mostrar efectos específicos, que son irrelevantes para sus propósitos terapéuticos. Además, su mineralización incompleta puede conducir a la formación de productos químicos tóxicos adicionales [5].

Dentro de los contaminantes de mayor preocupación se encuentra el paracetamol por su amplio uso y resistencia ante los tratamientos convencionales de aguas residuales, y como consecuencia su presencia en ambientes acuáticos, ya que su amplio uso en hospitales, uso veterinario y doméstico aumenta las descargas, además de que se degrada en el ambiente con la presencia de luz solar y sus productos de transformación son incluso más tóxicos, su toxicidad se manifiesta en los seres vivos de los ecosistemas, causando estrés oxidativo, cáncer, lesiones en hígado entre otros [6, 7]. Siendo parte del grupo de los analgésicos antiinflamatorios no esteroideos que incluye al diclofenaco, ibuprofeno entre otros, que como se muestra en la tabla 1, se han encontrado en aguas superficiales [8].

Tabla 1. Analgésicos de amplio uso en el sector farmacéutico. [8].

Compuesto	Concentración matriz (µg/L)
Ibuprofeno	Sedimento: 35.83
	Agua fresca: 4.3
Ácido acetil salicílico	Agua superficial: 0.34
	Agua residual: 1.0
Diclofenaco	Agua superficial < 5.1
Naproxeno	Agua residual
	5.41-21.2
Paracetamol (Acetaminofén)	Agua superficial 3.35-15.7
	Efluentes de hospitales 186.5

2.1.1 Remoción de contaminantes emergentes

Se sabe que los procesos convencionales de tratamiento de agua generalmente no eliminan los contaminantes emergentes, sin embargo, las tecnologías de tratamiento de aguas no convencionales han cambiado con el tiempo como resultado de las nuevas técnicas que se están desarrollando. Estos tratamientos pueden ser ampliamente divididos en tecnologías de cambio de fase, tratamiento biológico y procesos de oxidación avanzada (POAs) [5, 9].

El interés en los procesos de oxidación avanzada ha aumentado en los últimos años en relación con su capacidad en la eliminación de contaminantes emergentes con respecto a los procesos convencionales de tratamiento de agua. Las altas tasas de eliminación se han asociado con la producción de radicales hidroxilo (potencial de oxidación, 2,8 V), la principal característica de los POAs. Los procesos incluidos en el grupo POAs tienen diferentes rutas de producción de radicales libres y condiciones de trabajo específicas, y pueden involucrar diferentes materiales [9].

Por lo tanto, el uso de procesos de oxidación avanzada que son capaces de oxidar eficientemente los contaminantes orgánicos ha atraído una gran cantidad de atención. La limitación principal de los POAs radica en sus altos costos operativos asociados con el consumo de energía y productos químicos, razón por la cual se busca el empleo de nuevos materiales que sean económicos y que puedan aprovechar la luz solar [5].

Las arcillas pilareadas han recibido considerable atención en los últimos años, ya que proporcionan la oportunidad de utilizar semiconductores para la degradación de contaminantes y aumentar la actividad del óxido metálico mejorando el área de superficie activa. Este tipo de sistema se ha utilizado con procesos de oxidación avanzada, en especial en la reacción Fenton y Fenton-like [9].

2.2 PARACETAMOL

El acetaminofén o paracetamol (N-acetil-4-aminofenol) (Figura. 1) es uno de los analgésicos antiinflamatorios no esteroideos de venta libre más utilizados, la administración de alimentos y fármacos en Estados Unidos (U.S. Food and Drug Administration) reporta que más de 200 productos farmacéuticos contienen paracetamol [10]. Se ha reportado su persistencia en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales en Europa con concentraciones de hasta 6ppb y en Corea de 6.8 ppb, mientras que Estados Unidos tiene presencia en aguas naturales con una concentración de hasta 10 ppb y más de 65 ppb en el río Tyne [11,12].

La presencia de trazas farmacéuticas en el agua potable también es de interés público, ya que se sabe poco acerca de los efectos crónicos para la salud asociados con la ingestión a largo plazo. Puede aparecer en el medio ambiente debido a la eliminación parcial en plantas de tratamiento de aguas residuales o por desechos de fabricación, también se ha encontrado que permanecen en cuerpos de agua sin degradación durante 15 días [11, 12].

Es un ingrediente importante en numerosos remedios para el resfriado, la gripe y se utiliza comúnmente para el alivio de los dolores de cabeza y, otros dolores menores. En combinación con analgésicos opioides, el paracetamol también se puede utilizar en el control de dolor más intenso, como el dolor posquirúrgico y la prestación de cuidados paliativos en pacientes con cáncer avanzado [10, 13]. Es ampliamente considerado como uno de los analgésicos más seguros en uso, aunque su perfil de eficacia y seguridad ha sido cuestionado recientemente debido a que se ha encontrado que el uso de paracetamol puede tener efectos negativos en el sistema endocrino y reproductivo [10].

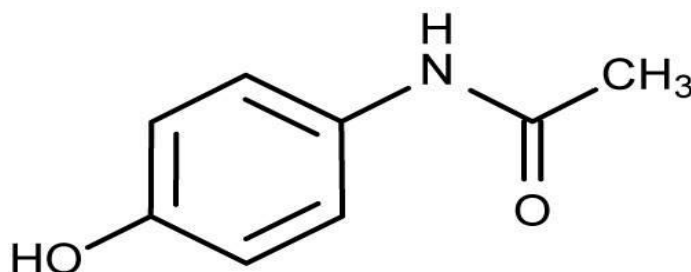


Figura 1. Molécula de paracetamol.

2.2.1 Propiedades físicas y químicas del paracetamol.

Las propiedades físicas y químicas del paracetamol se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del paracetamol [14, 15].

No. CAS	103-90-2
Sinónimos	N-Acetil-4-aminofenol 4-Acetamidofenol 4'-Hidroxiacetanilida
Formula	C ₈ H ₉ NO ₂
Peso molecular	151.16 g/mol
Forma	Polvo
Color	Blanco
Olor	Sin olor
pH (20°C)	5.3-6.5
Punto de fusión	167 °C
Punto de ebullición	>500 °C
Temperatura de autoignicion	540 °C
Densidad (20°C)	1300 kg/m ³
Densidad aparente	650 kg/m ³
Solubilidad en agua (20°C)	14 g/L
Solubilidad en etanol (20°C)	Soluble
Solubilidad en acetona (20°C)	Soluble

2.3 ARCILLAS

Debido a la incapacidad de los métodos biológicos convencionales para degradar compuestos farmacéuticos en aguas residuales como el paracetamol, ha cambiado el enfoque de la investigación hacia métodos de tratamiento más potentes como son los POAs y el uso de materiales económicos para lograr su total oxidación, de los materiales más utilizados como soportes para diferentes catalizadores se encuentran las zeolitas y las arcillas.

Las arcillas han sido conocidas y utilizadas por los humanos desde la antigüedad, Es el material de muchos tipos de cerámica, como porcelana, ladrillos, azulejos y aparatos sanitarios, así como un componente esencial de los plásticos, pinturas, papel, caucho y cosméticos [16].

El término "arcilla" se refiere a un material de origen natural compuesto principalmente de minerales de grano fino, que generalmente es plástico con un contenido de agua apropiado y que se endurece cuando se seca o se quema. Los materiales que cumplen todas las condiciones establecidas en esta definición son caolín, arcilla china, bentonita, tierra blanqueadora, arcilla común, arcilla de bola, arcilla de fuego y arcilla refractaria. A continuación, se explican los diferentes aspectos de la definición [17]:

- a) **Material natural:** Para calificar como arcilla, un material debe ser de origen natural. Cualquier sustancia sintética no puede ser llamada arcilla.
- b) **Grano fino:** El tamaño de partícula de las arcillas se encuentra reportado de acuerdo con cada disciplina: los sedimentólogos usan $<4 \mu\text{m}$, los científicos del suelo usan $<2 \mu\text{m}$, y los químicos de coloides utilizan $<1 \mu\text{m}$ de tamaño de partícula. Guggenheim y Martin (1995) recomendaron dar las dimensiones reales de las partículas: inferiores a $4 \mu\text{m}$.
- c) **Minerales:** La arcilla se compone de minerales. Dado que los minerales son inorgánicos, una sustancia compuesta en gran parte de materiales orgánicos no se puede denominar arcilla.
- d) **Plástico con un contenido de agua apropiado:** Las partículas de arcilla secas y no consolidadas forman una masa plástica pegajosa cuando se les añade agua.
- e) **Endurecen cuando se secan o se queman:** La arcilla húmeda de plástico se endurece tras secado y la cocción. Cuando se seca al aire, el material se convierte en una masa dura y quebradiza, que puede ser devuelta al estado inicial por aplastamiento. Pero cuando se quema, se convierte en una masa rígida, similar a una roca, que no puede ser devuelta al estado inicial.

Las arcillas son catalizadores sólidos ácidos que pueden funcionar tanto como ácidos de Brønsted como de Lewis en su forma natural y de intercambio iónico [18].

En aplicaciones industriales de arcillas, se distingue cuatro tipos de arcillas [16]:

- (i) bentonitas con montmorillonita como el principal componente de la arcilla mineral;
- (ii) caolinas que contienen caolinita;
- (iii) paligorskita y sepiolita; y
- (iv) "arcillas comunes" que a menudo contienen minerales de capa mixta de esmectita de illita, utilizados en gran parte para la cerámica.

Hoy en día, además, de ser usados como catalizadores, las arcillas están siendo utilizadas en una gran variedad de campos como la medicina, pintura, cosméticos, detergentes, fibras, anticongelantes y múltiples aplicaciones de interés industrial [19].

2.3.1 Propiedades de las arcillas

Los minerales de arcilla poseen propiedades fisicoquímicas únicas, por lo tanto, los minerales de arcilla exhiben capacidades peculiares para la absorción, adsorción y catálisis. Entre las propiedades de las arcillas se encuentran [18, 20]:

- **Superficie específica:** La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g .
- **Capacidad de intercambio catiónico:** Se define como la cantidad de cationes intercambiables que un mineral de arcilla puede adsorber a un pH específico. Esta es una medida de las cargas negativas totales presentes, e incluye [21]:
- **Acidez superficial:** Los contribuyentes a sitios ácidos son moléculas que son coordinados a cationes intercambiables, por ejemplo, los grupos hidroxilo

en los bordes de cristal, iones hidronio, aluminio estructural o magnesio que está coordinadamente insaturado, y los propios cationes intercambiables (especialmente iones de metales de transición).

- **Propiedades catalíticas:** Los minerales arcillosos son excelentes materiales para el desarrollo de tecnología limpia. Son soportes catalíticos y catalizadores en sí mismos, muy eficientes en una gran variedad de reacciones orgánicas, mientras suelen exhibir al mismo tiempo alta regio-selectividad o selectividad de forma. La alta superficie de algunas arcillas modificadas, como las arcillas pilareadas, permite su aprovechamiento como soportes eficaces de diversas especies activas (usualmente inorgánicas), favoreciendo las ventajas de la catálisis heterogénea para muchas reacciones de importancia industrial [22].
- **La existencia de varios tipos de superficies:** superficies basales externas (planas) y de bordes, así como superficies internas (entre capas).
- **Facilidad de modificación:** tanto la superficie externa como la interna pueden ser modificadas por adsorción, intercambio iónico o injerto [16].

2.4 ARCILLAS PILAREADAS

El término "pilarización" se relaciona frecuentemente con la formación y preparación de materiales microporosos catalíticamente activos, siendo las arcillas pilareadas materiales que se obtienen mediante un proceso que incluye un intercambio catiónico de la arcilla por hidroxilaciones poliméricos seguido de una calcinación que permitirá la transformación de los hidróxidos en óxidos que se fijaran a las capas de la arcilla funcionando como pilares [23, 24]

Los materiales pilareados deben cumplir con al menos tres criterios [16]:

- i. Estabilidad química y térmica, sin especificar las condiciones químicas o de temperatura;

- ii. Un cierto orden de capa que permite determinar al menos un valor d_{001} (espaciado basal), aunque no es necesaria una serie racional de reflexiones basales;
- iii. La accesibilidad del espacio entre capas a moléculas al menos tan grandes como N_2 . Por lo tanto, la adsorción de N_2 debe llevarse a cabo y analizarse a través de la distribución de poros del tamaño del microporo; sin importar el orden en los pilares y poros [16].

Las arcillas naturales presentan una principal desventaja: carecen de porosidad permanente, tienden a hincharse después de la hidratación, pero después del calentamiento las capas colapsan y la superficie interlaminar ya no es accesible para procesos químicos. Sin embargo, el proceso de pilareamiento permite mantener la porosidad durante el proceso de hidratación y deshidratación [25].

El pilareamiento es un proceso mediante el cual un compuesto en capas se transforma en un material micro y/o mesoporoso térmicamente estable con retención de la estructura de la capa, como se muestra en la siguiente (figura 2) [16]:

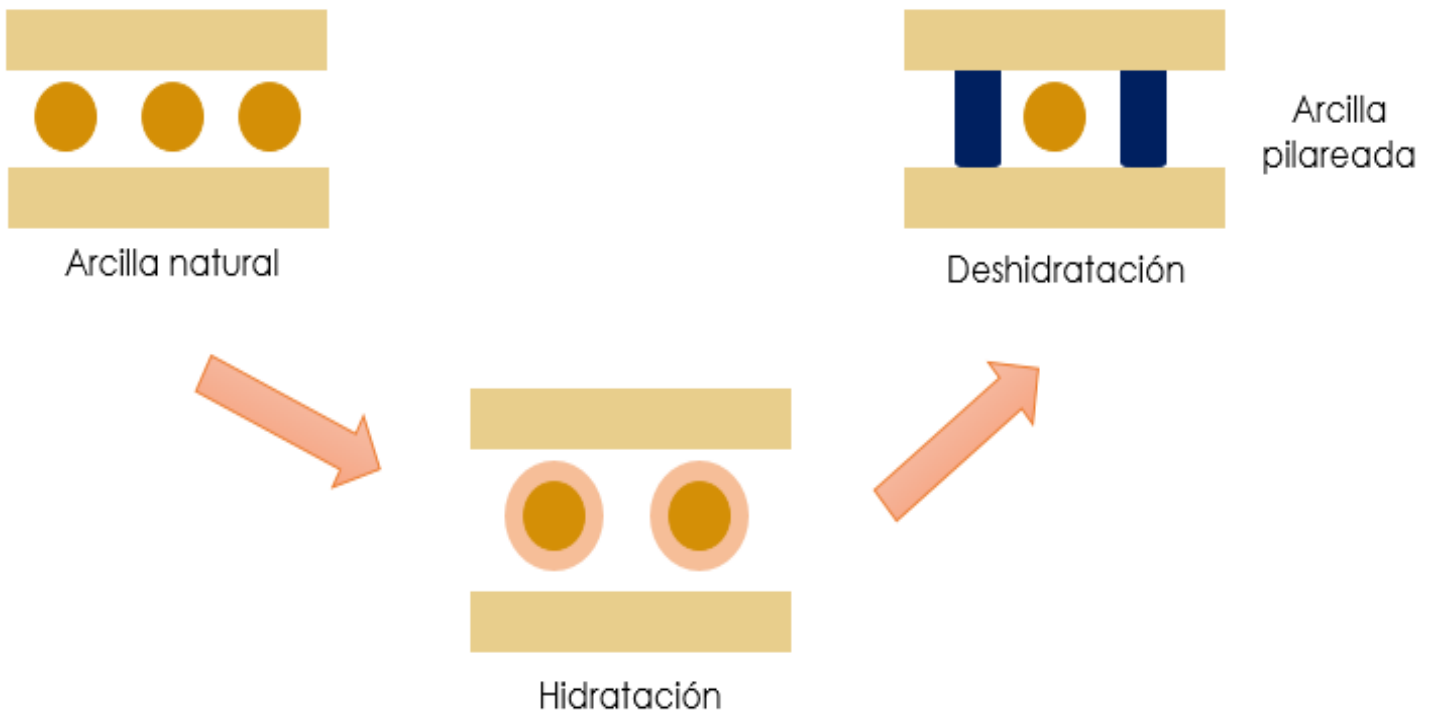


Figura 2. Comportamiento de arcillas y arcillas pilareadas durante el proceso de hidratación y deshidratación [25].

El pilareamiento consiste en el intercambio de los cationes intercalados de arcillas estratificadas con polioxocaciones inorgánicas voluminosos seguidos de calcinación. Los polioxocaciones intercalados aumentan el espacio basal de las arcillas y al calentarse, se convierten en grupos de óxidos metálicos por procesos de deshidratación y deshidroxilación (figura 3).

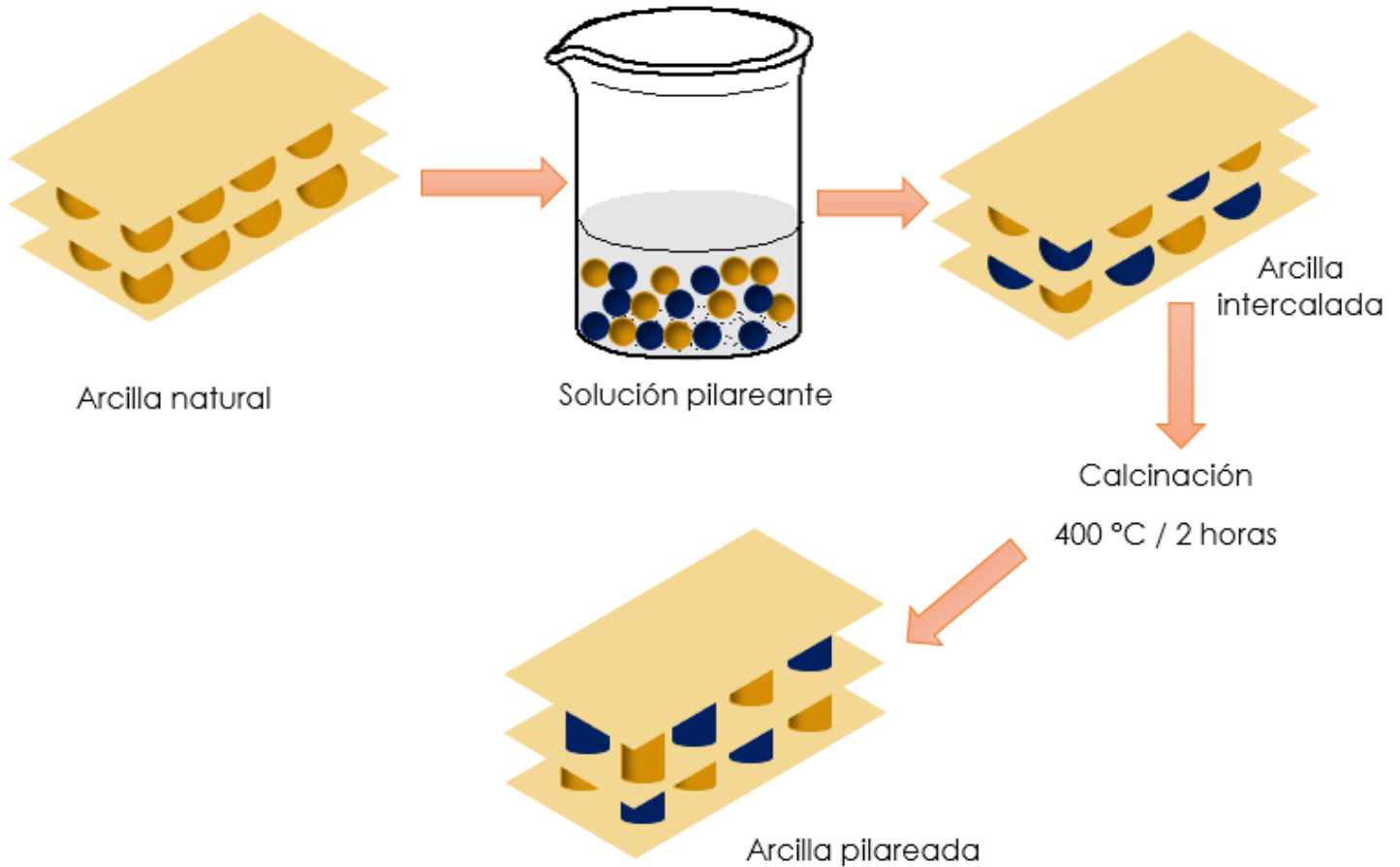


Figura 3. Estructura de arcillas pilareadas [24].

Los óxidos metálicos son los pilares que se encontraran en las láminas de las arcillas siendo pilares estables a la temperatura que evitara su colapso generando un espacio interlaminar de dimensiones moleculares. La estructura porosa y las propiedades fisicoquímicas de las arcillas que contienen pilares pueden ser alteradas y controladas por los diferentes parámetros implicados en la síntesis, como son el tipo de arcilla, la solución pilareante, el procedimiento de intercalación, el secado y etapas de calcinación de los sólidos intercalados, entre otros [26].

En la Figura 4 se muestra la estructura de una arcilla modificada, mediante la inserción de pilares de oxido metálicos y sometido a tratamiento térmico. Se puede

notar que las características de la arcilla son diferentes, por ejemplo, en la distancia entre los pilares, así como el espaciado entre las láminas de arcilla.

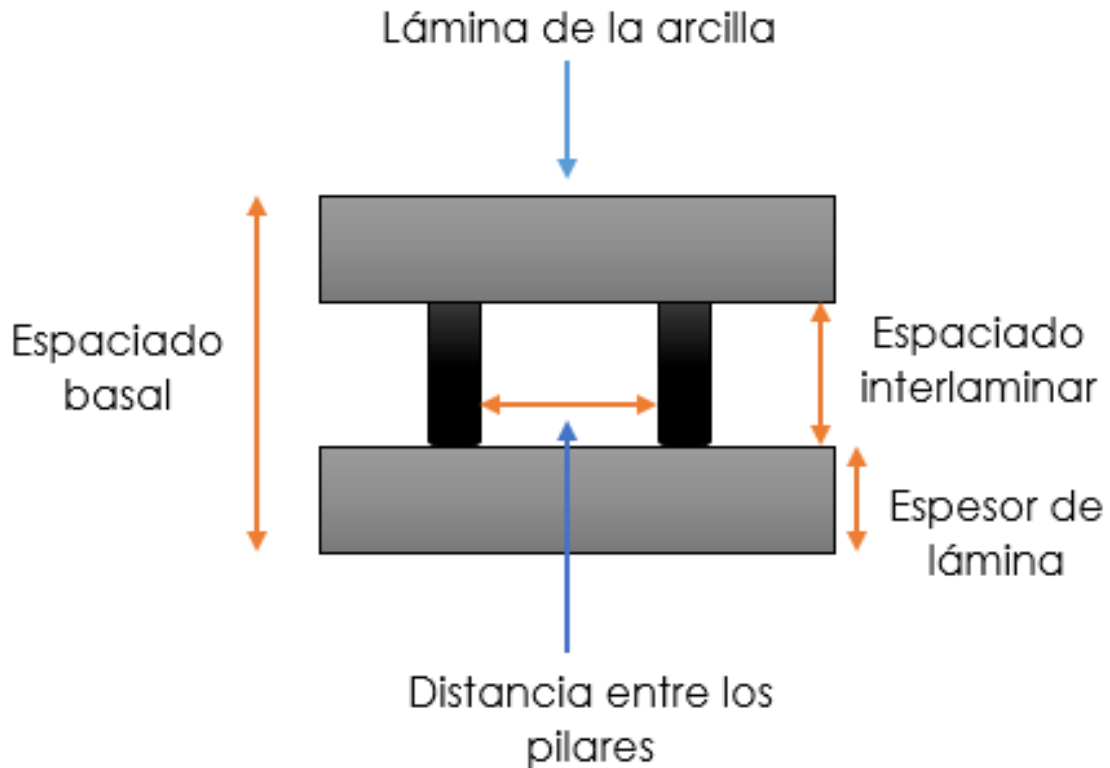


Figura 4. Representación de las distancias características de una arcilla pilareada [27].

En consecuencia, la alta área superficial obtenida, así como estabilidad frente a los cambios de pH y una gran actividad catalítica, ha permitido su aplicación en el ámbito ambiental, principalmente en la oxidación de contaminantes orgánicos persistentes en el tratamiento de aguas residuales [28].

2.4.1. Aplicaciones de arcillas pilareadas.

El uso de PILCs en aplicaciones ambientales ha ido incrementando la atención debido a la versatilidad del proceso de pilareamiento a través del cual la porosidad, las propiedades de los pilares y el soporte de los materiales pueden ser modificados para conseguir las propiedades del producto deseadas [23].

Debido a sus propiedades superficiales ácidas las arcillas pilareadas han sido utilizadas en diferentes tipos de reacciones, por ejemplo: reacciones de refinación de petróleo, reacciones tipo Friedel-Crafts, descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos, reducción catalítica selectiva de NO_x, entre otras [24]. Gil (Gil, 2011) reportó que las arcillas pilareadas tienen un papel destacado en las siguientes aplicaciones, [27]:

- **Como catalizadores en procesos de oxidación avanzados para la depuración de aguas residuales:** las arcillas pilareadas han sido aplicadas como catalizadores en el tratamiento de aguas residuales con contenido de colorantes, antibióticos y fenoles, tanto en procesos de adsorción, Fenton, Foto-Fenton o Fenton-like [29].
- **Como catalizadores de oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles (COV):** su implementación se ha reportado en la oxidación completa de benceno, cetonas y propeno.
- **Como catalizadores en la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno:** Las arcillas pilareadas han sido utilizadas como catalizadores para la Reducción Catalítica Selectiva de NO_x. Cuando se emplea NH₃ como agente reductor muestran una mayor eficacia que el catalizador industrial.
- **Como catalizadores en reacciones de oxidación verde:** Las arcillas pilareadas como catalizadores en reacciones de oxidación que utilizan los conceptos de la Química Verde, por ejemplo, en la síntesis de epóxidos a partir de alquenos y la oxidación de fenoles
- **Como catalizadores en la producción de combustibles:** La síntesis de Fischer-Tropsch se usa principalmente en hidrocarburos líquidos a partir de gas de síntesis (CO/H₂), esta mezcla puede proceder del reformado del carbón o del gas natural. El catalizador empleado tiene que ser altamente activo, para conseguir un buen rendimiento, selectivo, para producir los productos deseados, y estable.

El uso de arcillas pilareadas puede ser interesante debido a que la dispersión que se consigue de las fases activas mediante pilarización favorece la actividad y la estabilidad, como el control de la selectividad del proceso.

2.5 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAS).

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son una técnica amigable con el medio ambiente se han utilizado en muchos tipos de contaminantes. El objetivo de estos procesos es transformar completamente a los contaminantes en CO_2 , H_2O y ácidos minerales como HCl mediante la producción de especies altamente oxidantes como son los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) cuya ventaja es su efectividad en disoluciones acuosas, estos atacan y destruyen a los compuestos orgánicos hasta su completa oxidación [30].

Como fuente de especies oxidantes, muchos POAs utilizan H_2O_2 porque se ha demostrado que es altamente eficiente con respecto a la mineralización de compuestos orgánicos además de ser amigable con el medio ambiente.

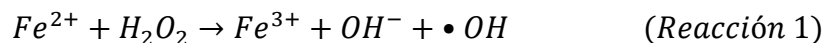
Algunos de los POAs utilizan la luz ultravioleta (UV) entre 200 y 300 nm, generalmente para iniciar la producción de radicales hidroxilo. En otros casos se agrega peróxido de hidrogeno (H_2O_2) que con presencia de la luz UV (en especial la más cercana a 200 nm) se romperá el enlace O-O, dando lugar a la formación de dos radicales $\cdot\text{OH}$ [30].

La etapa crítica de los POAs en el tratamiento de aguas residuales es la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Es importante tener en consideración que la mineralización completa de los contaminantes no se puede lograr a veces con POAs [31], pero son comparativamente mejores que otros métodos convencionales porque generan productos de oxidación termodinámicamente estables como el dióxido de carbono, el agua y compuestos orgánicos biodegradables.

2.5.1 Proceso Fenton

En 1894, H.J.H. Fenton observó por primera vez que los metales, como el hierro, tienen características especiales, propiedades de transferencia de oxígeno que mejoran la utilidad del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en 1930 se estableció el mecanismo de reacción en el cual se producían los radicales $\bullet OH$ mediante la reacción entre el hierro y el peróxido de hidrógeno, a tal sistema se le llamo reacción Fenton [32].

El proceso de Fenton ha resultado eficiente en la degradación de contaminantes orgánicos. Este proceso generalmente se aplica a aguas residuales con concentraciones de DQO de 100 ppm a 5000 ppm. Con la aplicación de catalizadores de iones ferrosos (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno, en condiciones de temperatura y presión ambiental se producen los $\bullet OH$ mediante la siguiente reacción (reacción 1).



El potencial oxidante de los radicales $\bullet OH$ es alrededor de un 50% mayor que el del peróxido de hidrógeno (1.78 V) y un 40% mayor que el del ozono, lo cual permite una degradación rápida de los compuestos orgánicos hasta llegar a una mineralización completa, es decir, obtener dióxido de carbono y agua, incluso con los contaminantes más rebeldes; como se muestra en la reacción 2 [12, 33, 34]:



En resumen, el mecanismo de reacción del proceso Fenton consiste en la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} que interactúa con el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) para la obtención

de radicales hidroxilo, los cuales atacan a los contaminantes hasta convertirlos en dióxido de carbono y agua.

El proceso Fenton es uno de los procesos más rentables y eficientes utilizados en el tratamiento de contaminantes orgánicos, entre sus ventajas se encuentran:

- Completa mineralización de algunos compuestos.
- Oxidación en concentraciones muy bajas.
- La generación de subproductos inocuos para el medio ambiente.
- Bajo consumo de energía en comparación con otros métodos de tratamiento de aguas residuales.

Sin embargo, a pesar de sus ventajas el proceso Fenton cuenta con varias limitantes [12, 34, 35, 36]:

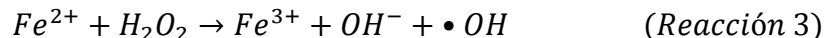
- La producción de radicales hidroxilo se limita a un intervalo de pH de 2.5 a 3.5, siendo un inconveniente la adición de grandes cantidades de ácido para producir el pH óptimo.
- Los iones ferrosos se consumen más rápido de lo que se forman, lo cual produce que el Fe^{3+} se acumule en la solución, a pH mayores de 3 el Fe^{3+} comienza a precipitarse dando lugar a los lodos de hierro.
- Se requiere una etapa de neutralización de efluentes y eliminación de lodos iónicos.
- La eliminación del catalizador del sistema acuoso resulta difícil.

Con la finalidad de eliminar estas desventajas, surge el proceso Foto-Fenton el cual se describe enseguida.

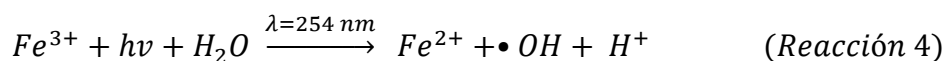
2.5.2 Proceso Foto-Fenton

Alrededor del año 1990, se realizaron investigaciones las cuales mostraban que el proceso Fenton podría ser más eficiente si se adicionaba radiación UV, ya que durante el proceso el Fe^{3+} tiende a acumularse en el sistema y la reacción ya no puede continuar debido a que los iones de Fe^{2+} se han agotado [32, 33]. El proceso Foto-Fenton es uno de los Procesos de Oxidación Avanzada más aclamados para el tratamiento de contaminantes, ya que la combinación de peróxido de hidrógeno con luz UV catalizado por Fe^{2+} o Fe^{3+} produce radicales hidroxilo que aumentan la velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos [31, 33].

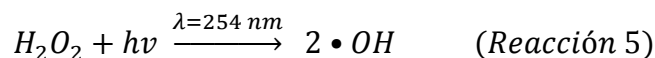
En el proceso Fenton la producción de radicales $\bullet OH$ se obtienen mediante la reacción 3 [33, 37]:



Mediante radiación UV se puede promover la Foto-reducción de los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} , con lo cual se producen nuevos radicales $\bullet OH$ como se muestra en la reacción 4 [37, 38]:



A su vez se produce la fotólisis del peróxido de hidrógeno (H_2O_2/UV), de acuerdo con la reacción 5:



De esta forma el ciclo continúa.

A pesar de que la foto generación de iones Fe^{2+} acelera la velocidad de oxidación en el proceso Foto-Fenton en comparación con Fenton su eficiencia depende de los parámetros del medio, es decir, el pH, la carga de catalizador y la concentración inicial de peróxido de hidrógeno [39].

El proceso Foto-Fenton homogéneo necesita procesos adicionales como la precipitación y la floculación para recuperar el catalizador de hierro, evitar la contaminación y permitir la reutilización del catalizador, así como el suministro de químicos, energía y requisitos de mano de obra, resultando un proceso costoso. La eliminación de estas desventajas ha promovido el desarrollo de varios soportes sólidos que utilicen técnicas simples que permitan mantener las especies de hierro activas con la finalidad de que exhiban una alta actividad catalítica y estabilidad, sin perder el metal por lixiviación durante el proceso. Algunos de estos sólidos pueden ser las arcillas por sus características ya antes mencionadas [36].

2.5.3 Foto-Fenton-like

Dado los inconvenientes que se presentan en las reacciones Fenton (Hierro y peróxido de hidrógeno), tal como la necesidad de llevar a cabo la reacción en un intervalo corto de pH (2.8-3.0), diferentes modificaciones a la reacción Fenton clásica han sido investigadas y estas se han clasificado como “reacciones Fenton-like”. Estos procesos se enfocan principalmente en la química redox con la utilización de diferentes metales con múltiples estados de oxidación que permitan la generación de especies oxidantes en un amplio intervalo de pH, entre ellos se encuentran Cobre (Cu), manganeso (Mn), Aluminio (Al), Cobalto (Co) (figura 6) [40].

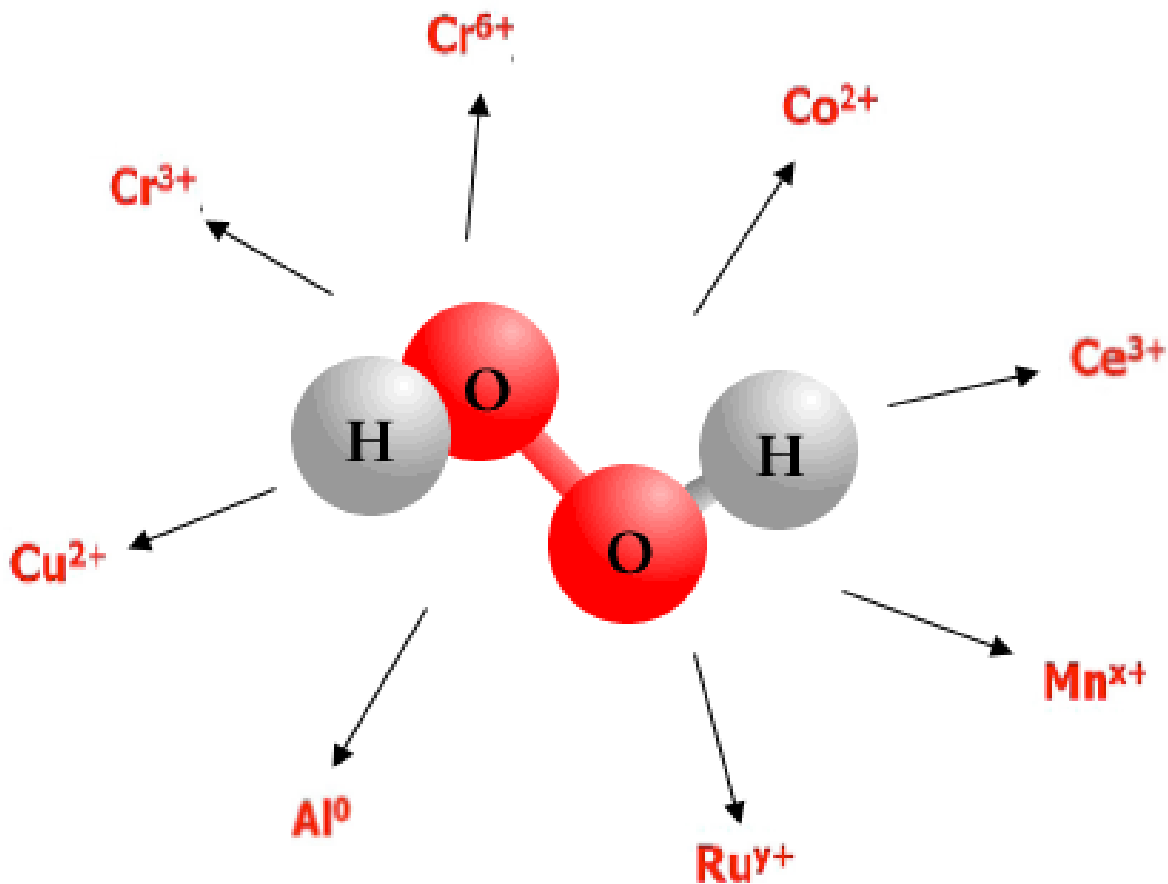


Figura 5. Metales que pueden ser utilizados en las reacciones tipo Fenton-like [40].

El objetivo de la reacción de Fenton-like es mantener la estabilidad de los estados activos e inactivos redox durante un amplio intervalo de pH con el fin de reducir o eliminar la precipitación de las especies catalíticas. Actualmente los materiales que incluyen el Cu han mostrado excelentes comportamientos en la oxidación de compuestos orgánicos. La investigación realizada por Sun y sus colaboradores reporta un complejo de arcilla de cobre que activa eficazmente el H_2O_2 para formar especies de oxígeno altamente reactivas ($HO\cdot$), debido a la oxidación y reducción de H_2O_2 (reacción 6 y 7) [41]:



En las reacciones anteriores la transformación de Cu^{2+} en Cu^+ es el paso limitante de la velocidad de la generación de $\text{HO}\cdot$. Por lo tanto, el catalizador basado en Cu^+ es deseable porque Cu_2O es más activo que CuO hacia la activación de H_2O_2 .

Varios estudios han demostrado que es viable la oxidación de contaminantes orgánicos mediante el proceso Foto-Fenton-like catalizado por cobre utilizando diferentes tipos de catalizadores homogéneos y heterogéneos [42].

El desarrollo de catalizadores sólidos tipo Fenton ha recibido recientemente una atención significativa. Las zeolitas intercambiadas con metales de transición, las montmorillonitas que contienen Cu^{2+} y las arcillas pilareadas que contienen Fe^{3+} o Cu^{2+} se han propuesto como catalizadores activos para la oxidación de diferentes compuestos orgánicos [43].



CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL



3.1 EQUIPO, MATERIALES Y REACTIVOS

Los materiales y equipos utilizados para llevar a cabo la degradación de paracetamol fueron los siguientes:

Tabla 3. Materiales y equipos utilizados en la experimentación.

MATERIALES	
Matraz volumétrico de 500 mL y 1000 mL	Micropipeta de 100 -1000 μ L
Agitador magnético (🌀)	Micropipeta de 10 -100 μ L
Vasos de precipitado de 100, 250, 500 y 1000 mL	Crisol
Probeta de 50 y 100 mL	Embudo de separación
Viales de 1.5 mL	Espátula
Reactor de vidrio (dimensiones: 20 cm de largo y 2.5 cm de diámetro)	
EQUIPOS	
Parrilla con agitación magnética	Potenciómetro (pH)
Balanza analítica	Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC-L CPN)
Centrifuga	Lámpara UV Pen Ray (254 nm) y fuente de poder.

Tabla 4. Reactivos utilizados en la experimentación.

REACTIVOS	
Nombre	Proveedor
Bentonita	Fisher Scientific
Hidróxido de sodio (NaOH)	Fermont
Cloruro férrico hexahidratado (FeCl ₃ *6H ₂ O, 99%)	Fermont
Ácido clorhídrico (HCl, 37%)	Fermont
Acetato de cobre monohidratado (Cu(CH ₃ COO) ₂ *H ₂ O)	J. T. Baker
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄ , 96.9%9)	Fermont
Peróxido de hidrogeno (H ₂ O ₂ , 30%)	Fermont
Paracetamol (Acetaminofén) (C ₈ H ₉ NO ₂ , 98%)	Sigma Aldrich

3.2 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

3.2.1. Síntesis de arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILCs)

La síntesis de las arcillas pilareadas con Fe se realizó mediante intercambio iónico con un método previamente reportado por Valverde [44]:

1. Se prepararon las disoluciones de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH y HCl de concentración 0.2 M, 0.2 M y 5M respectivamente.
2. En un embudo de separación se colocaron 300 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se adicionó gota a gota (goteo uniforme) a 600 mL de disolución de NaOH contenida en un vaso de precipitados con 1000 rpm de agitación
3. Una vez adicionada la solución $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a la disolución de NaOH se ajustó el pH de la disolución oligomérica con ácido clorhídrico 5M hasta obtener un valor de 1.78-1.8 con el fin de evitar la precipitación del hidróxido de hierro (III) mismo que se mantuvo constante durante 4 horas que duró el envejecimiento (a temperatura ambiente).
4. Después del envejecimiento, la solución pilareante se colocó en un embudo de separación, para adicionarse gota a gota (goteo uniforme) a una suspensión acuosa de arcilla al 0.1 % en peso con 1000 rpm de agitación. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación durante toda la noche.
5. La arcilla intercalada se recuperó mediante centrifugación, en seguida se lavó con agua destilada hasta obtener una conductividad del agua de lavado menor a $6\mu\text{S}/\text{cm}$ o de la misma conductividad del agua destilada, después se lavó por filtración al vacío con agua desionizada hasta obtener una conductividad del agua de lavado menor a $4\mu\text{S}/\text{cm}$.
6. Al finalizar el lavado, la arcilla se sometió a un proceso de secado en estufa a 75 °C durante toda la noche.

7. Finalmente, la arcilla se sometió a un proceso de calcinación durante 2 horas a 400°C, para obtener el pilareamiento.

3.2.2. Metodología para intercambio de Fe-PILCs con cobre

La síntesis de Cu/Fe-PILCs se realizó mediante intercambio iónico con el método reportado por Dorado [45]:

El cobre (Cu) fue introducido mediante intercambio iónico utilizando 100 mL de acetato de cobre [Cu (CH₃COO)₂*H₂O] de concentración 0.05M por cada gramo de arcilla pilareada de hierro sintetizada de acuerdo con el procedimiento siguiente:

1. Se preparó una disolución de acetato de cobre [Cu (CH₃COO)₂*H₂O] de concentración 0.05M.
2. Se pesó 1 g de arcilla pilareada con Fe.
3. En un vaso de precipitado se colocó la solución de acetato de cobre y se adicionó a la arcilla pilareada con Fe, la suspensión se mantuvo en agitación toda la noche.
4. Terminada la agitación. La suspensión de arcilla fue filtrada al vacío, posteriormente fue lavada con agua destilada hasta obtener una conductividad del agua de lavado igual al agua destilada utilizada (4 µs/cm).
5. Al finalizar el lavado la arcilla se colocó en un refractario y se sometió a un proceso de secado a 75°C durante toda la noche.
6. Cuando fue el caso, las partículas muy grandes de arcilla fueron trituradas en un mortero.

7. Finalmente, la arcilla se sometió a un proceso de calcinación durante 2 horas a 400°C.
8. En la realización de un segundo intercambio con Cu se repitió el proceso.

3.3. REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE PARACETAMOL (SISTEMA EXPERIMENTAL).

La reacción Foto-Fenton para la degradación de paracetamol se llevó a cabo en un reactor de vidrio (dimensiones: 20 cm de largo y 2.5 cm de diámetro) que contenían en el interior un agitador magnético en forma de estrella de 2 cm y una lámpara de luz UV con longitud de onda de 254 nm.

Inicialmente se cargó al reactor 100 mL de una solución con 100 mg/L de paracetamol, en seguida se inició la agitación y se adiciono el catalizador, finalmente se encendió la lámpara y para los experimentos con adición de H₂O₂ este fue adicionado después de encender la lámpara.

Las variables evaluadas en el proceso de Foto Fenton-like fueron las siguientes:

- pH.
- Carga de catalizador.
- Concentración de H₂O₂.

3.3.1. Técnicas analíticas.

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante determinación de Carbono Orgánico Total (COT).

3.3.1.1. Carbono Orgánico Total.

El carbono orgánico total (TOC) es una prueba no específica, es decir, el TOC no determinará qué compuestos concretos están presentes, en lugar de ello, el TOC

informará al usuario de la suma de todo el carbono orgánico presente en estos compuestos [46].

- Analizador de Carbono Orgánico Total
 - a) Marca: Shimadzu.
 - b) Modelo: TOC-L.
 - c) Intervalo de operación: 4 $\mu\text{g/L}$ a 30,000 mg/L.
 - d) Intervalo de detección TOC-L: 5 $\mu\text{g/L}$ a 10,000 mg/L.
 - e) Capacidad de medición: IC, TC, TOC, NPOC.
 - f) Principio: Descomposición térmica catalítica a 720°C.
 - g) Reproducibilidad: $\pm 1.5\%$ o 4 $\mu\text{g/L}$ máx.



Figura 6. Analizador de Carbono Orgánico Total del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.

3.4 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

3.4.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica comúnmente utilizada para determinar la estructura de compuestos sólidos, así como la estructura de los átomos, tanto para compuestos inorgánicos como cristales grandes. Se puede conocer la cristalinidad, pureza de la fase o composición de la muestra si el tamaño de los cristales es muy pequeño.

La técnica consiste en enviar rayos X a través de las muestras que serán analizadas, si los electrones y el vector de la radiación X interactúan se producirá una dispersión que generará interferencias entre los rayos dispersados, estas pueden ser constructivas o destructivas, el haz de rayos X es elegido debido a que su longitud de onda es similar a la distancia entre los átomos de las muestras, por consecuencia la separación de los átomos en la molécula afectará el ángulo formado, como resultado se obtiene la difracción que genera un patrón de intensidades que puede ser interpretado mediante la Ley de Bragg, por la ubicación de los átomos de la muestra.

La Ley de Bragg la cual menciona que: si un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal y forma un ángulo (θ) una parte del haz se dispersa por la capa de átomos en la superficie, la parte no dispersada del haz penetra en una segunda capa de átomos, de igual forma una parte se dispersa y así con cada capa. El ángulo formado (ángulo de difracción) es utilizado para calcular la distancia entre los planos atómicos con la cual se puede utilizar para conocer la estructura cristalina o la composición, mediante la siguiente ecuación (Ecuación 1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ --- Ecuación 1}$$

Donde:

λ = longitud de onda.

θ = ángulo de difracción.

d = distancia entre los planos atómicos.

La difracción de rayos x es una técnica no destructiva, se utiliza principalmente en la identificación de los componentes de una muestra, ya que se compara con los difractogramas que tienen las distintas fases cristalinas porque cada sustancia produce un patrón único [47,48].

3.4.2. Espectroscopia de absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica es una técnica que se utiliza para conocer la concentración de un determinado elemento que se encuentre en una muestra.

El principio de la espectroscopia de absorción atómica consiste en la absorción de la radiación de una longitud de onda determinada, radiación que se absorbe de forma selectiva con átomos con niveles energéticos que tienen una diferencia de energía correspondiente al valor de la energía de los fotones que inciden.

Se puede conocer la cantidad de fotones que son absorbidos mediante la Ley de Lambert-Beer, que relaciona la pérdida de radiación con la concentración de la especie que se absorbe y con el espesor de la celda que contiene la muestra.

La técnica consiste en: una muestra en estado líquido es aspirada mediante un tubo capilar la cual se desintegra en un nebulizador y forma pequeñas gotas o roció; las gotas son enviadas a una flama que transforma la muestra que se va a analizar en átomos. Los átomos absorben radiación emitida por una lámpara, la señal de la lampara llega a un monocromador después de pasar por la flama, el monocromador selecciona las señales de radiación electromagnéticas que acompañan al metal de interés, la señal llega a un detector, posteriormente pasa por un amplificador y finalmente a un sistema de lectura.

El equipo de espectrofotometría de absorción atómica se compone de lo siguiente:

- a) Fuente de radiación: Emite la línea específica del elemento de interés.
- b) Nebulizador: Forma gotas pequeñas para una mejor atomización.

- c) Quemador: Mediante una reacción de combustión facilita la formación de átomos.
- d) Sistema óptico: Divide la radiación de la longitud de onda de interés de las radiaciones que puedan ingresar al sistema.
- e) Detector: Modifica las señales de radiación electromagnética en intensidad de corriente o en señales eléctricas.
- f) Amplificador: Amplia la señal producida.
- g) Sistema de lectura: en él la señal emitida se transforma en una señal que puede ser interpretada por el analista, por ejemplo, datos que pueden ser tratados por una computadora [48, 49].

3.4.3. Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de gases es una técnica utilizada para conocer la superficie específica, volumen de poro y tamaño de poros de una muestra sólida, esta técnica consiste en que un gas (adsorbato) interactúa con el sólido al cual se le realizará el análisis de sus propiedades texturales (adsorbente).

En la fisisorción o “adsorción física” las moléculas de gas se adhieren a una superficie de presión menor comparada con la presión de vapor. La adsorción implica que en la superficie de un sólido se concentre uno o varios componentes de un gas o un líquido, la adsorción se lleva a cabo por las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas de la superficie del sólido y el líquido o el gas.

El nitrógeno es el gas más utilizado como adsorbente debido a que es más fácil de emplear en conjunto con los equipos y el procesamiento de datos en línea; además, de que se puede llevar a cabo la adsorción de nitrógeno a 77 °K [50].

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los poros se clasifican según su tamaño:

- a) Macroporos: ancho de poro mayor a 50 nm

- b) Mesoporos: ancho de poro entre 2 y 50 nm
- c) Microporos: ancho de poro menor a 2 nm.

Esta técnica permite la obtención de isotermas, las cuales corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido y también se produce histéresis. La histéresis es producida cuando las isotermas no coinciden, es decir, la isoterma de adsorción no corresponde con la isoterma de desorción. [51].

3.4.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X es una técnica ampliamente utilizada para conocer la composición química de las superficies de diferentes materiales, por ejemplo: materiales cerámicos, polímeros, plásticos, catalizadores, entre otros. [52, 53]. Una de las ventajas de esta técnica es que permite determinar el estado químico de los átomos presentes en la muestra.

En esta técnica la muestra en estado sólido es irradiada al vacío con rayos X ($AlK\alpha$ o $MgK\alpha$), los cuales provocan la fotoemisión de los electrones internos. El equipo utilizado es un espectrómetro (Figura 19) el cual contiene un monocromador de electrones que permite la entrada electrones con cierta energía cinética, de este análisis se obtiene un espectro que grafica la cantidad de los electrones que son detectados por intervalo de energía, los espectros son únicos para cada elemento. Cuando se tiene una mezcla de elementos, el espectro se obtiene de la suma de los picos que constituyen cada elemento presente en la muestra. Cuantitativamente se pueden obtener datos de las áreas o alturas de los picos, a partir de la medición de sus posiciones y separaciones.



Figura 7. Equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, JEOL JPS-9200 (Equipo del Centro conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM)

3.4.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido es una técnica utilizada para obtener información morfológica de una muestra. La Microscopia Electrónica de Barrido puede proporcionar información sobre la topografía de la superficie, la estructura cristalina, la composición química y el comportamiento eléctrico superiores a un cm de la muestra [54].

En esta técnica se utiliza un microscopio electrónico el cual emite un haz hacia los electrones, estos van a reaccionar al estar en contacto con la muestra, el resultado será una imagen y la información sobre la composición relativa de la muestra analizada. Cuando el haz interactúa con la muestra se producen electrones

secundarios, además de electrones retrodispersados y rayos X, los cuales mediante un detector son recolectados, posteriormente se muestran en el monitor del equipo [55].

En la Figura 8 se muestran las partes de un microscopio electrónico de barrido que se compone principalmente de un cañón de electrones, lentes magnéticas, el detector de electrones, cámara en donde se deposita la muestra a analizar y una computadora en la cual se mostrará la imagen producida [54, 55].

Figura 8: Esquema de un microscopio electrónico de barrido [56].



CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



4.1. Caracterización del catalizador.

4.1.1. Difracción de rayos X (XRD).

La caracterización por difracción de rayos X de las arcillas pilareadas con hierro se realizó en Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM y los resultados se encuentran reportados en los trabajos de Martín del Campo (Martín del Campo 2014). La Figura 9 muestra dos señales importantes: una localizada a 4° en 2θ , esta señal es atribuida a la existencia de los pilares formados en el proceso de pilareamiento, que de acuerdo con Dorado (Dorado 2006), está relacionado con la ampliación del espacio entre capas provocado por el proceso de formación de pilares; la segunda señal localizada entre 7° y 9° en 2θ , es característico de la arcilla natural. Con respecto al análisis de las arcillas pilareadas con hierro y cobre (Cu/Fe-PILCs), en la Figura 10 se observó que el método de síntesis para su obtención no afectó la estructura de las Fe-PILCs.

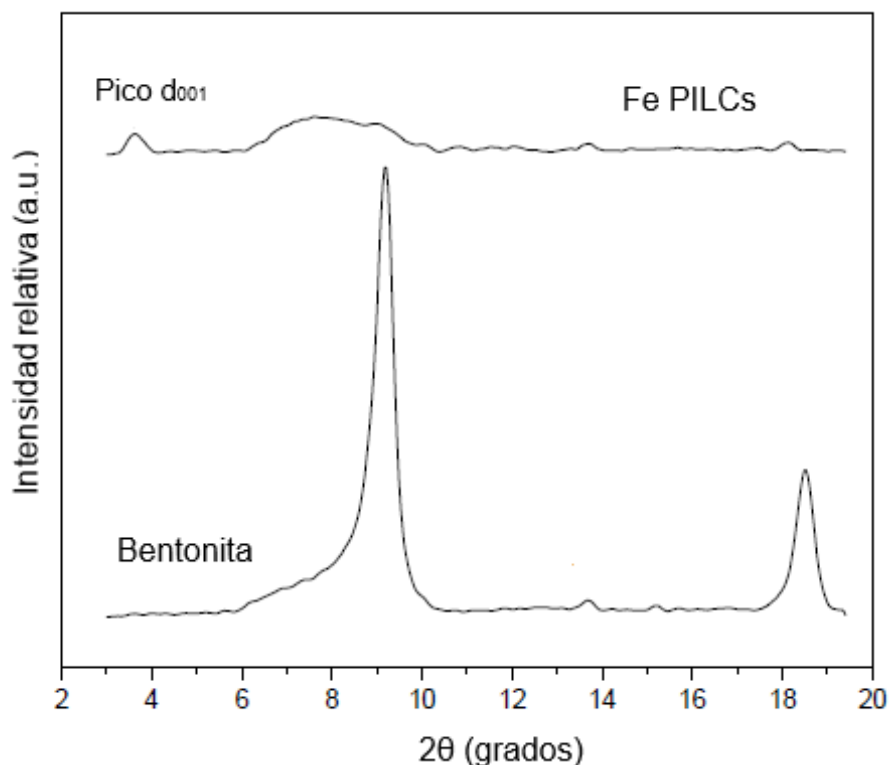


Figura 9. Difractograma de rayos X de Fe-PILCs y de la arcilla natural (bentonita) [39].

Figura 10. Difractograma de rayos X de Cu/Fe-PILCs

4.1.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

De acuerdo con el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) y mediante la deconvolución de las señales obtenidas en los análisis de XPS (líneas punteadas) fueron encontradas las siguientes especies como se observa en la Figura 11: óxido ferroso (FeO : 709.9 eV), óxido férrico ferroso (Fe_3O_4 : 710.4 eV) y óxido cuproso (Cu_2O : 932.6 eV). En ese análisis no se observó la señal correspondiente a Fe_2O_3 . Estos resultados muestran la presencia de las especies reactivas en nuestro catalizador capaces de realizar el proceso Foto-Fenton-like.

Figura 11. Espectro XPS Fe 2p_{3/2} de muestras de Fe-PILCs.

Con respecto al cobre y de acuerdo con el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) y mediante la deconvolución de las señales obtenidas en los análisis de XPS (líneas punteadas), se detectaron las siguientes especies (Figura 12): óxido cuproso (Cu_2O : 932.0 eV) y óxido cúprico (CuO : 932.7 eV). El óxido cuproso ha recibido atención ya que se ha reportado que puede catalizar los procesos tipo Fenton-like, debido a que es un metal semiconductor amigable con el medio ambiente por su baja toxicidad y la posibilidad de emplear luz visible, además, su empleo no es costoso, lo que le da el potencial de ser una opción viable en la degradación de contaminantes orgánicos [57, 58].

Figura 12. Espectro XPS Cu 2p_{3/2} de muestras de Cu/Fe-PILCs.

4.1.3. Fisisorción de nitrógeno.

En la Tabla 5 se muestra la información sobre el área superficial específica y el contenido de metal de la arcilla natural, Fe-PILCs y Cu/Fe-PILCs.

Los resultados muestran un aumento en el área superficial específica cuando la bentonita es pilareada, sin embargo, se observó una disminución de esta cuando se adicionó el Cu, de acuerdo con los reportes en la literatura esto puede ser resultado ya sea por los enlaces generados entre el Cu y los pilares de hierro o por los oxígenos presentes en silicatos de la arcilla [59, 60, 61].

Tabla 5. Propiedades texturales de arcillas pilareadas en comparación con bentonita pura.

Material	Área superficial específica (m² g⁻¹)	Contenido de metal (wt.)
Bentonita	34	2.7 % Fe
Fe PILCs	282	16.7 % Fe
Cu/Fe-PILCs	110	16.5 % Fe 4.0 % Cu

Las isothermas de adsorción y desorción de arcillas pilareadas de hierro se muestran en las Figuras 13 y 14. De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) la isoterma de las Fe-PILCs y de Cu/Fe-PILCs corresponden a una isoterma tipo 1(b) IV (a) con histéresis H3, lo cual es característico de las arcillas pilareadas. Estos resultados indican que el catalizador presenta cierto grado de mesoporosidad, además de la permanencia de la configuración estructural de la arcilla [51].

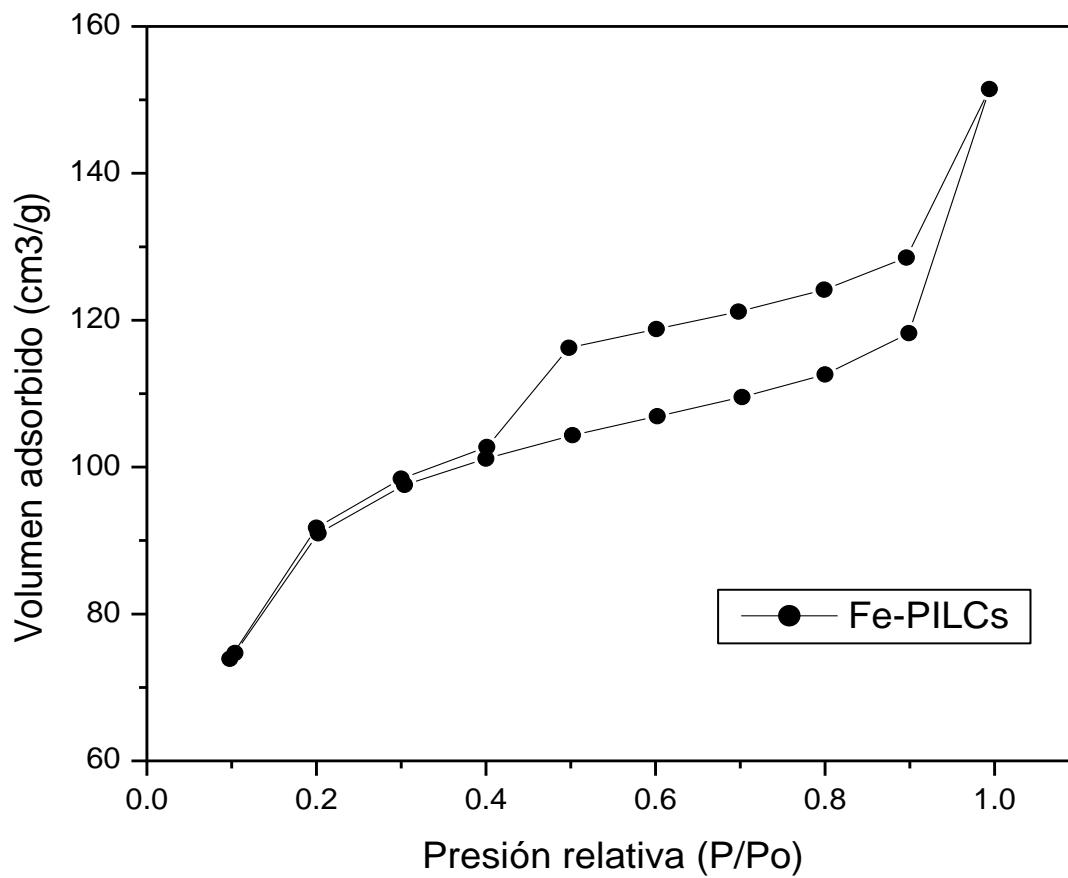


Figura 13. Isothermas de adsorción y desorción de arcillas pilareadas de hierro.

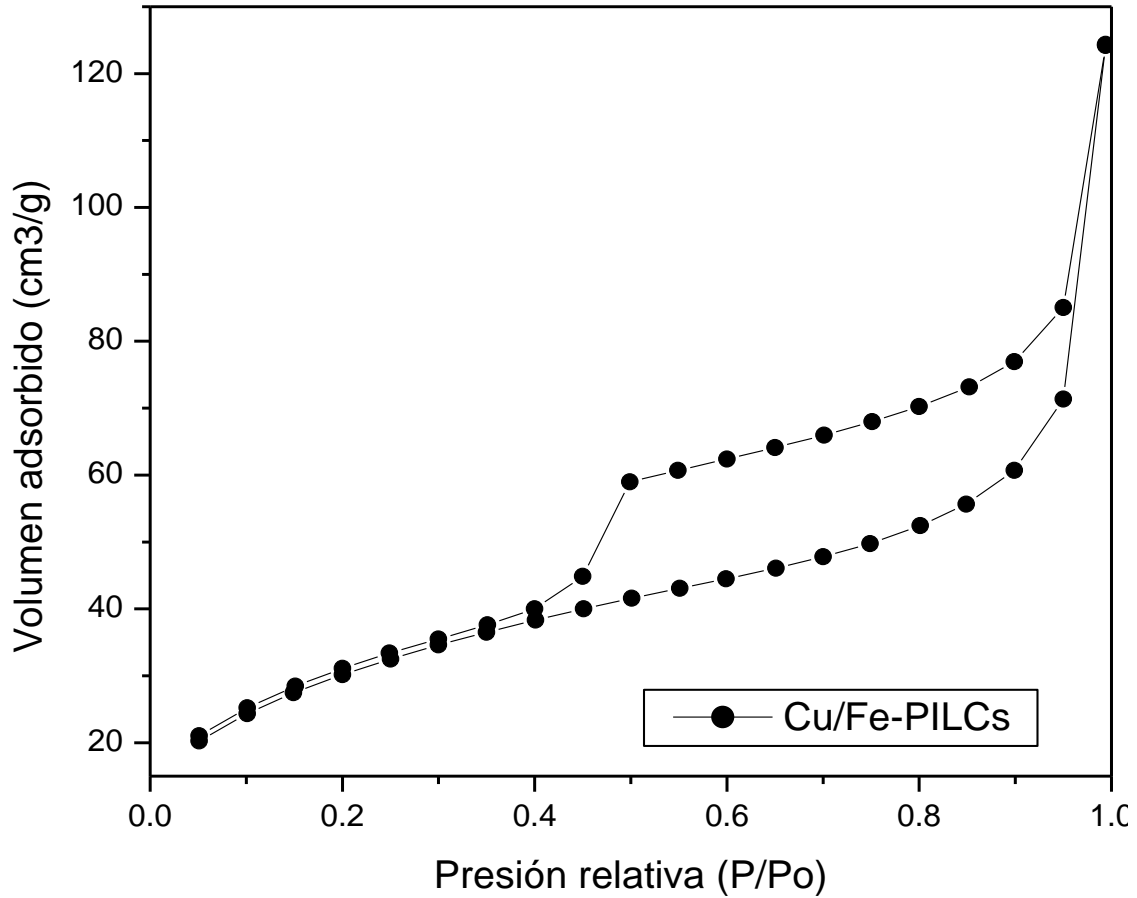


Figura 14. Isotermas de adsorción y desorción de arcillas pilareadas de hierro y cobre.

4.1.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido se muestran en la figura 15 y 16. La apariencia esponjosa de la arcilla natural cambió después del pilareamiento, el cambio pudiera estar relacionado con el contenido de sodio y su estructura macroporosa [62].



6 μm

Imagen Electrónica 1

Figura 15. Micrografía de arcilla natural (bentonita).

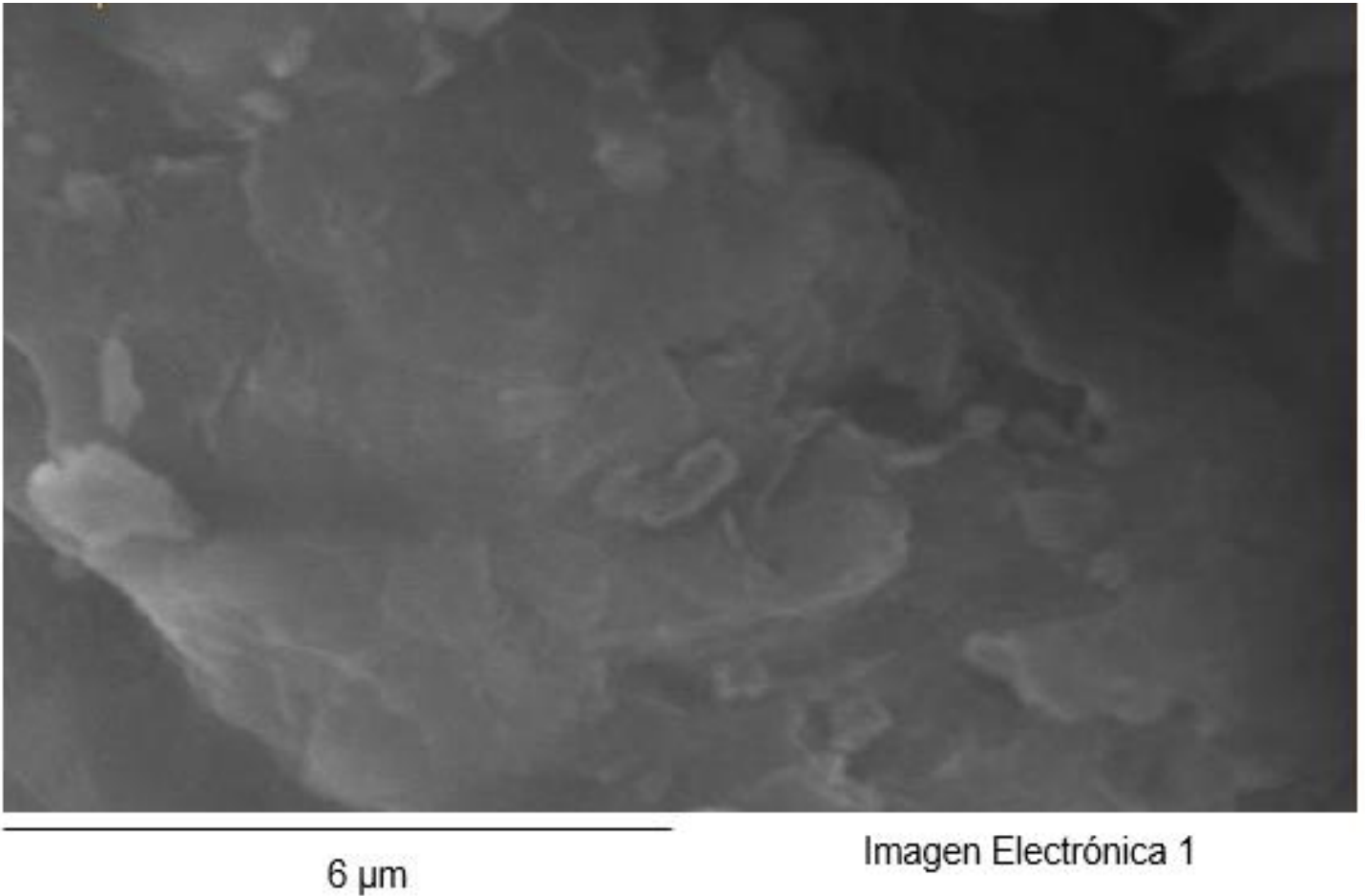


Figura 16. Micrografía de la arcilla Pilareada de hierro (Fe-PILCs)

4.2. Mineralización de Paracetamol mediante el proceso Foto-Fenton.

Inicialmente se evaluaron las Fe-PILCs en la mineralización de paracetamol mediante el proceso de Foto-Fenton con la adición de una concentración de peróxido estequiométricamente necesaria para llevar a cabo la mineralización de una solución de paracetamol de 100 mg/L. La reacción se evaluó con dos cargas de catalizador, y con un ajuste de pH de 3.08 con ácido sulfúrico cuya concentración fue de 0.1M. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

4.2.1 Evaluación de la carga de Fe-PILCs en la oxidación de paracetamol mediante la reacción de Foto-Fenton.

La evaluación de catalizador de Fe-PILCs en la reacción de Foto-Fenton se realizó con dos cargas de catalizador: 0.5/L y 0.7 g/L, la concentración de la solución de paracetamol utilizada fue de 100 mg/L y su pH fue de 5.8; la reacción se llevó a cabo en condiciones ambientales (presión atmosférica y temperatura de $21^{\circ}\text{C} \pm 2$) y la adición de H_2O_2 al 30 % fue de $145\mu\text{L}$, la agitación se mantuvo en 100 rpm/min, teniendo como variable de respuesta el grado de mineralización el cual se obtuvo mediante la medición de Carbono Orgánico Total (COT).

Los resultados plasmados en la Figura 17 muestran que las Fe-PILCs, catalizan la reacción de Foto-Fenton en las condiciones del pH de la solución de paracetamol (5.8), lo cual es una excelente ventaja, pues como se mencionó anteriormente los procesos de Foto-Fenton son aplicados en condiciones ácidas (pH de 2.8-3.0), en dichas condiciones un 80% de mineralización fue alcanzado con 0.5 g/L de Fe-PILCs.

También se observó que la mineralización se ve disminuida con una carga de catalizador de 0.7 g/L, comportamiento que puede estar relacionado con el fenómeno que ocurre en los procesos de Fotocatálisis heterogénea conocido como apantallamiento, el cual impide el aprovechamiento de la luz UV en donde los fotones no tienen la capacidad de llegar a la parte más alejada del ánulo del reactor [28].

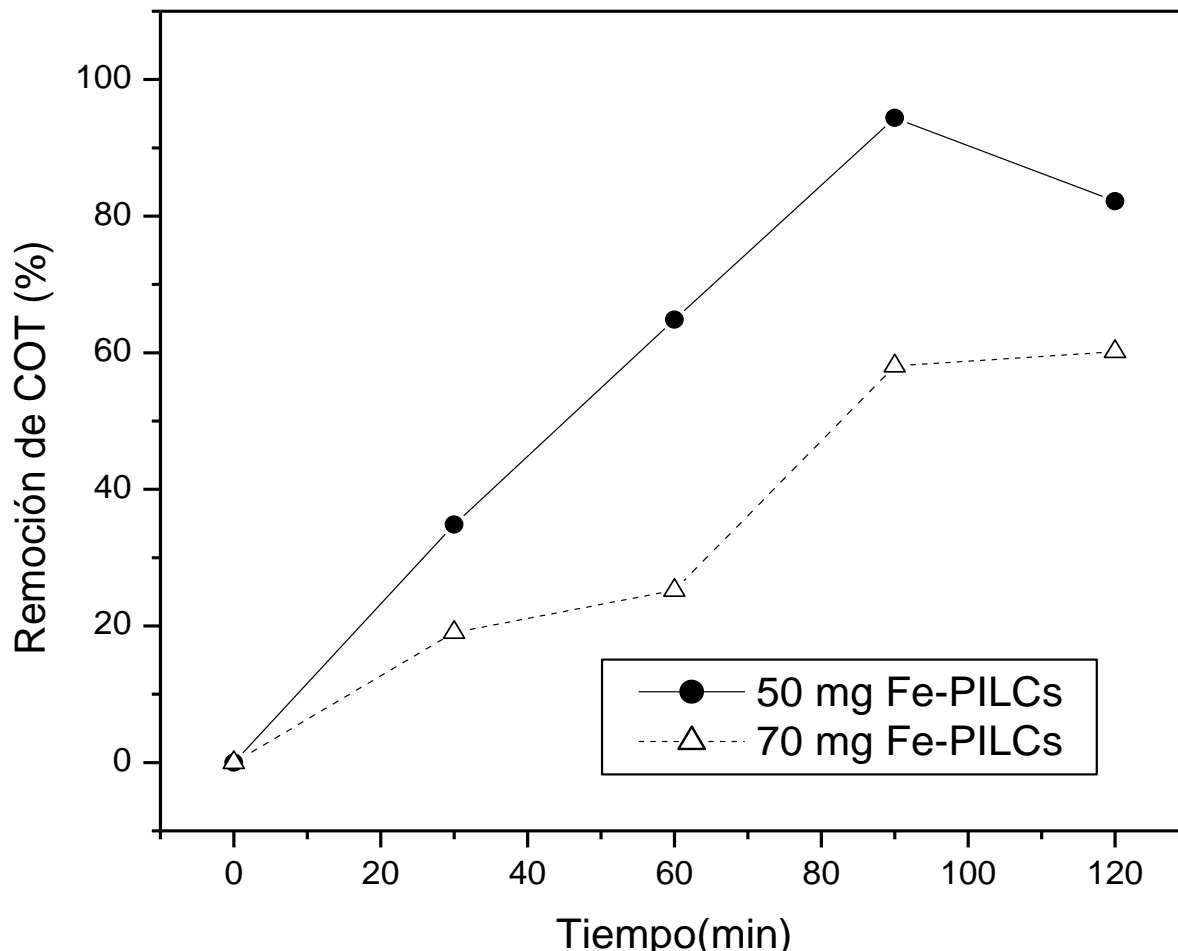


Figura 17. Efecto de la carga de catalizador en el porcentaje de remoción de Carbón Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton. Condiciones de reacción: Paracetamol [100 mg/L], 145 μ L de H_2O_2 , Temperatura= 21 ± 2 °C, Agitación= 1000 rpm.

4.2.2 Reacción de Foto-Fenton con Fe-PILCs con pH ácido.

La reacción se realizó con una carga de catalizador de 0.5 g de Fe-PILCs/L de solución contaminante (paracetamol [100mg/L]) y la adición de 145 μ L de H_2O_2 al 30%.

El pH de la solución de paracetamol fue de 5.8 y se ajustó a 3.08 con una solución de H_2SO_4 al 0.1 M. Los resultados obtenidos de las reacciones con y sin ajuste de pH se muestran en la Figura 18. Los resultados obtenidos mostraron que como es de esperarse, en los procesos Foto-Fenton la reacción de oxidación es favorable a

pH bajos probablemente por la formación de especies tales como hidroxil- Fe^{3+} el cual es más soluble y el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ más fotoactivo [33]. Sin embargo, no se obtuvo una completa mineralización, la Figura 18 muestra que la mineralización máxima obtenida fue de 94% en 90 min con un pH de 3.05.

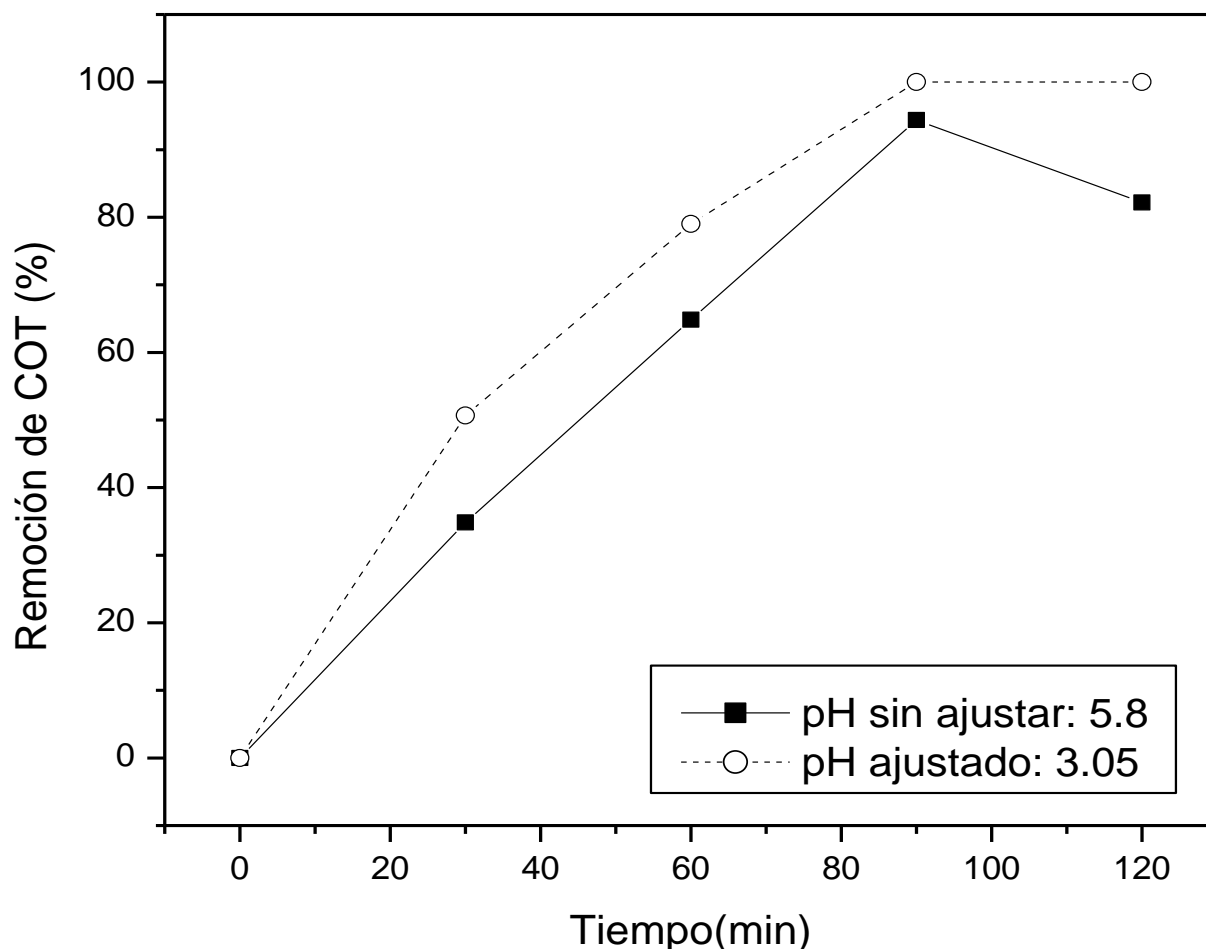


Figura 18. Efecto del pH en la remoción de Carbono Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton. Condiciones de reacción: Paracetamol (100mg/L), Fe-PILCs/L (0.5g), H_2O_2 al 30 % (145 μL), temperatura de reacción (21 ± 2 °C).

4.3. Mineralización de Paracetamol mediante el proceso Foto-Fenton like

La evaluación del catalizador de Cu/Fe-PILCs se realizó con respecto a la variación del pH de la solución contaminante (paracetamol [100mg/L]), carga de catalizador y adición de H_2O_2 al 30 %.

4.3.1 Evaluación de la carga de catalizador en la reacción de Foto-Fenton like con Cu/Fe-PILCs.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la reacción de Foto-Fenton con Fe/PILCs, se evaluaron dos cargas de catalizador de Cu/Fe-PILCs: 0.3 g/L y 0.5g/L. En la Figura 19 se observa que la carga de catalizador de 0.5 g/L mostró un mayor porcentaje de mineralización con respecto a 0.3g/L, esto probablemente por la disminución de sitios activos disponibles para la producción de especies oxidantes con 0.3g/L.

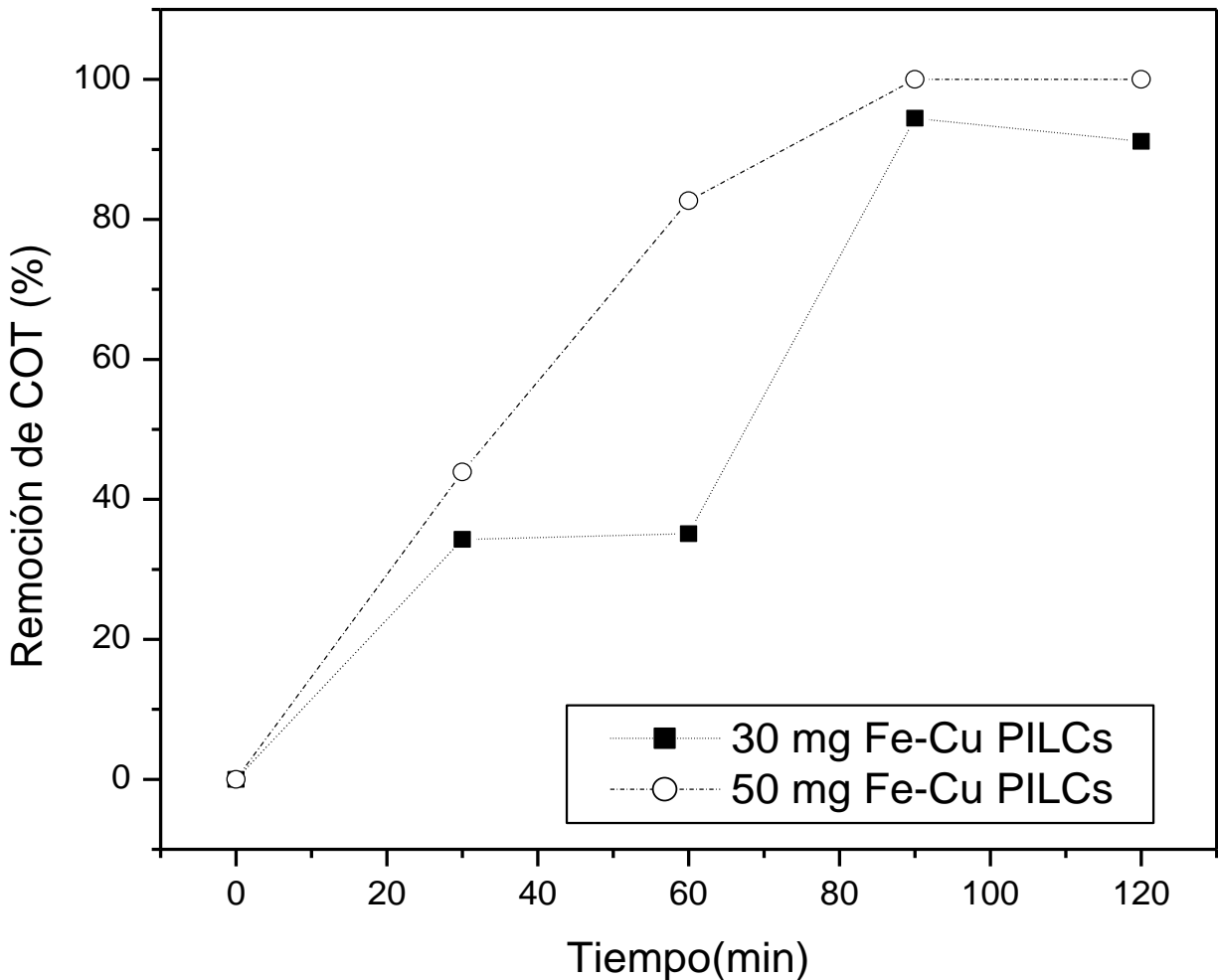


Figura 19. Efecto de la cantidad de catalizador y el tiempo en el porcentaje de remoción de Carbón Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton-like. Condiciones

de reacción: Paracetamol (100mg/L), H₂O₂ (145 μL), temperatura de reacción (21 ± 2 °C), pH (3.05).

4.3.2 Evaluación del pH en la reacción de Foto-Fenton like con Cu/Fe-PILCs

Las condiciones en las que se inició la reacción de Foto-Fenton-like fueron las siguientes: se adicionó una cantidad de 145 μL de H₂O₂ al 30%, 0.5 g de Cu/Fe-PILCs /L de contaminante. Las reacciones realizadas fueron ajustadas a un pH de 3.08 con H₂SO₄ al 0.1 M, 7.82 con NaOH al 0.1M y sin ajuste de pH (pH de la solución).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 20 donde puede observarse un mayor porcentaje de mineralización con el ajuste de pH de 3.05; sin embargo, a diferencia de las Fe/PILCs, se obtiene una mineralización del 98% a pH básico, que de acuerdo con la literatura los procesos Foto-Fenton y Fotocatálisis en pH básicos la Fotooxidación suele disminuir. [63, 64].

El uso de Cu/Fe-PILCs como catalizador para la mineralización compuestos orgánicos representa una gran ventaja ya que la adición de cobre permite utilizar un rango de pH más amplio (3 – 8), además esto permite realizar estudios futuros del agua tratada para evaluar el impacto toxicológico que representa la adición de NaOH, complementando los estudios ya realizados por otros investigadores [65].

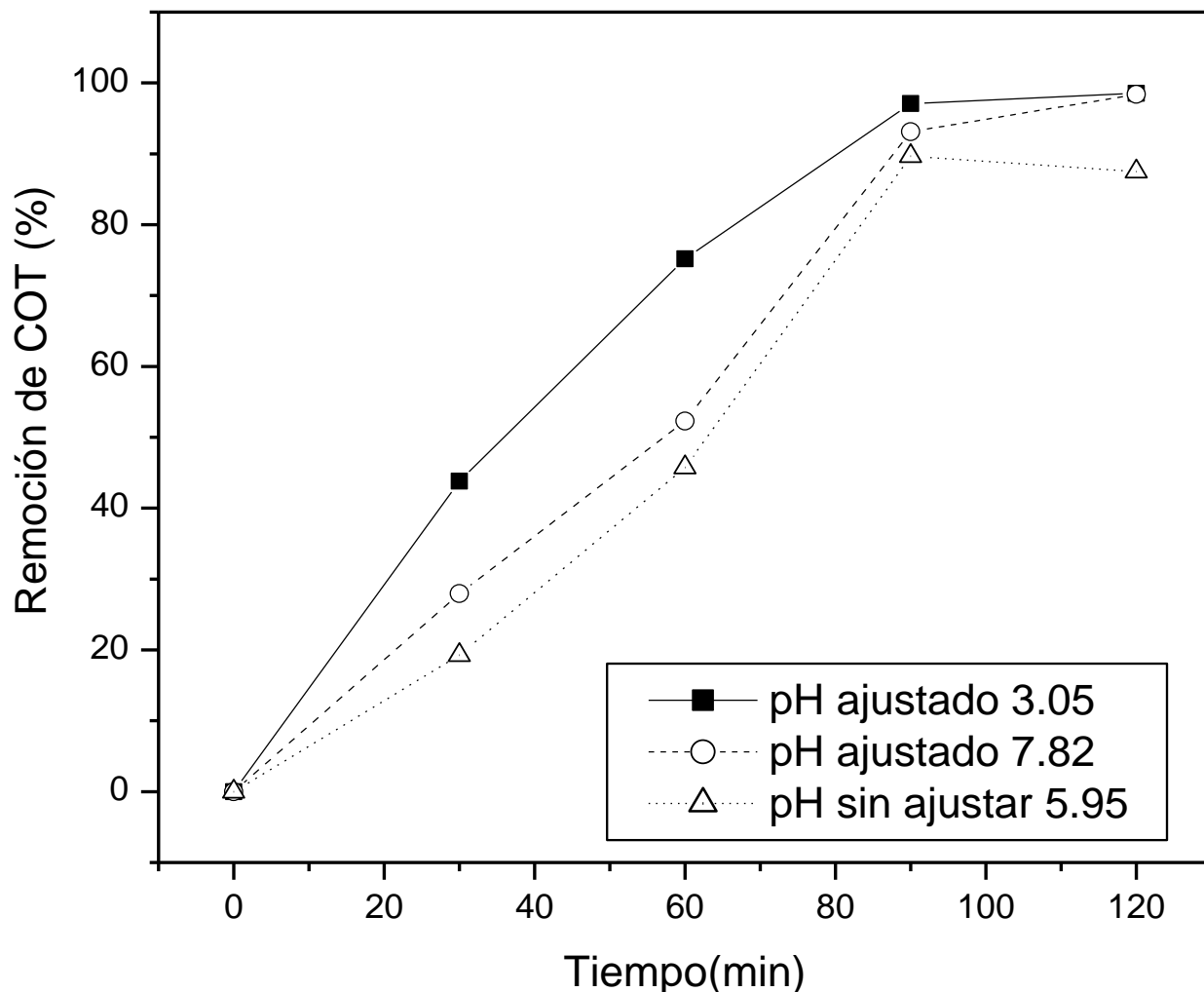


Figura 20. Efecto del pH en el porcentaje de remoción de Carbón Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton-like. Condiciones de reacción: Paracetamol (100mg/L), Cu/Fe-PILCs (0.5g/L), H₂O₂ al 30 % (145 μL), temperatura de reacción (21 ± 2 °C).

4.3.3 Evaluación de la adición de H₂O₂ en la reacción de Foto-Fenton like con Cu/Fe-PILCs.

Tres diferentes cantidades de H₂O₂ fueron adicionadas a la reacción de Foto-Fenton like, 145 μL H₂O₂ al 30 % (cantidad estequiométrica), 320 μL H₂O₂ al 30 % (dos veces más la cantidad estequiométrica) y 66 μL H₂O₂ al 30 % (dos veces menos que la cantidad estequiométrica). Las reacciones se evaluaron con 0.5 g/L de Cu/Fe-PILCs sin ajustar el pH de la solución contaminante (5.95).

En la Figura 21 se puede observar que la adición de peróxido de hidrogeno no favoreció el porcentaje mineralización, la experimentación mostró que la cantidad estequiométrica de H_2O_2 es suficiente para alcanzar la máxima mineralización. Puede ser posible que la adición de mayor volumen de H_2O_2 (320 μ L al 30%) no haya favorecido el porcentaje de mineralización de paracetamol por la falta de sitios activos disponibles para su degradación.

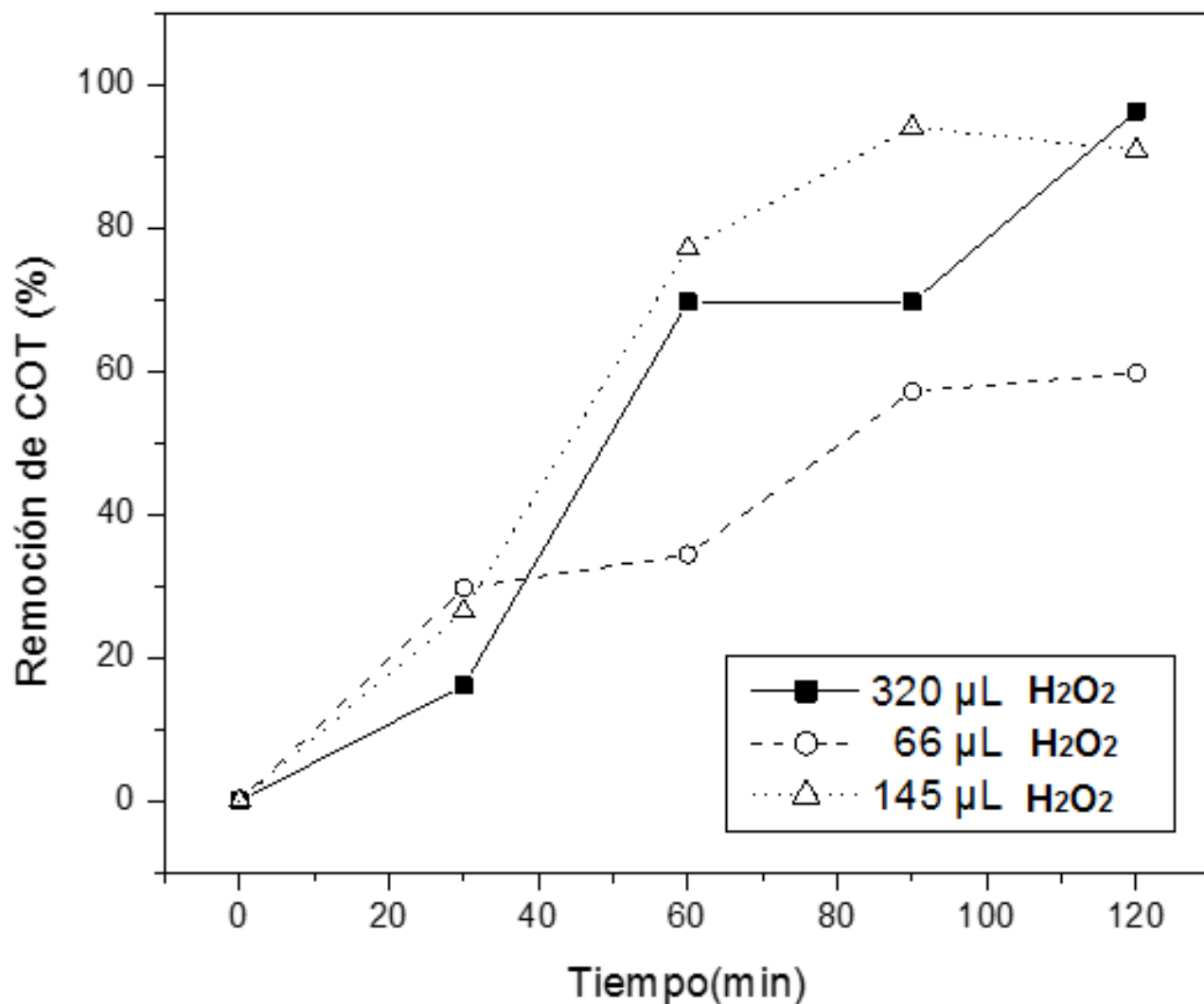


Figura 21. Efecto del H_2O_2 en el porcentaje de remoción de Carbón Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton-like. Condiciones de reacción: Paracetamol (100mg/L), Carga de catalizador (0.5 g Cu/Fe-PILCs/L), temperatura (21 ± 2 °C).

4.4. Evaluación del proceso Foto-Fenton y Foto-Fenton-like:

Se evaluaron las Fe-PILCs y Cu/Fe-PILCs en la reacción Foto-Fenton y Foto-Fenton-like, respectivamente, utilizando una concentración de peróxido de hidrogeno estequiométricamente necesaria para llevar a cabo la mineralización de una solución de paracetamol de 100 mg/. La reacción se evaluó sin un ajuste de pH.

4.4.1 Evaluación de la mineralización de paracetamol en la reacción Foto-Fenton con Fe-PILCs y Foto-Fenton-like con arcillas Cu/Fe-PILCs.

La reacción se llevó a cabo con una carga de catalizador de 0.5 g de Catalizador/L de solución contaminante (paracetamol [100mg/L]) y la adición de 145 μ L de H₂O₂ al 30%.

El pH de la solución contaminante (paracetamol [100mg/L]) en la reacción Foto-Fenton fue 5.88 y en la reacción Foto-Fenton-like fue 5.95, los cuales no fueron ajustados. En la Figura 22 se muestran los resultados obtenidos en el proceso Foto-Fenton con Fe-PILCs sin ajuste de pH (5.88) se obtiene una mineralización del 95% a pesar de que se ha reportado que el mejor desempeño de la reacción se obtiene en condiciones ácidas [39]. En cambio, en el proceso Foto-Fenton-like con Cu/Fe-PILCs se obtiene un porcentaje de mineralización del 89%, que es menor con respecto al proceso Foto-Fenton.

Sin embargo, el proceso Foto-Fenton-like empleando cobre tiene ventajas con respecto al proceso Foto-Fenton ya que el uso de este metal presenta mayor actividad catalítica en un rango de pH más amplio (3 – 8). Como se mostró en la evaluación del pH (apartado 4.3.2), esta es una excelente ventaja, por una parte se evitan los costos adicionales asociados a los ajustes de pH y por supuesto la ventaja de no tener una agua tratada ácida dado que los sistemas acuáticos también se ven afectados por el pH ácido de las aguas [41, 42, 66].

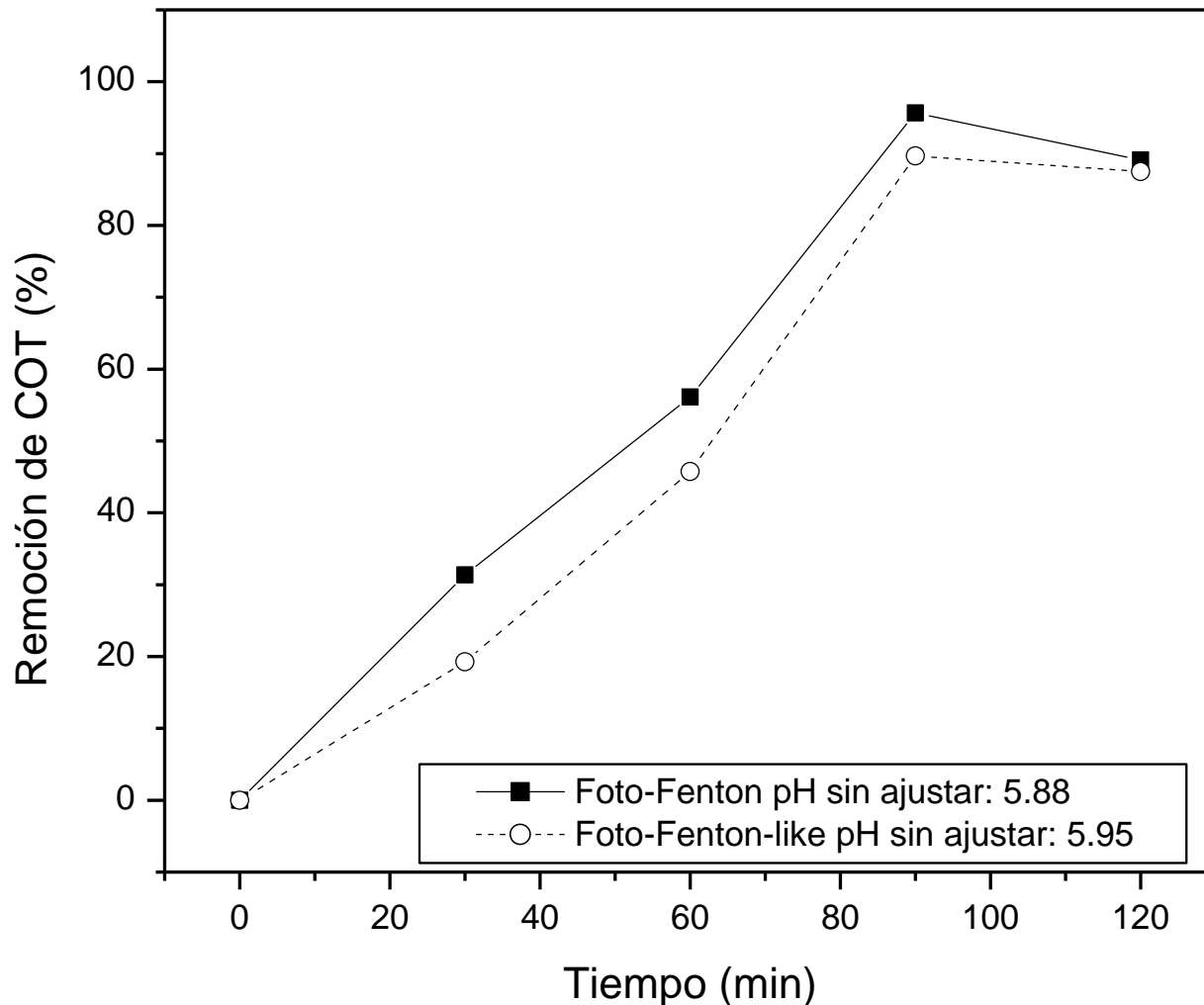


Figura 22. Efecto del pH en el porcentaje de remoción de Carbón Orgánico Total en la reacción Foto-Fenton y Foto-Fenton-like. Condiciones de reacción: Paracetamol (100mg/L), Carga de catalizador (0.5 g Fe-PILCs/L y 0.5 g Cu/Fe-PILCs/L), temperatura (21 ± 2 °C).



CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES



CONCLUSIONES.

Los estudios de Difracción de Rayos X muestran que la síntesis para la obtención de arcillas pilareadas con Hierro y Cobre (Cu/Fe-PILCs) no disminuye el contenido de Fe de las arcillas pilareadas con hierro, manteniendo los pilares.

Las arcillas pilareadas con Fe (Fe-PILCs) mineralizan en un 94% una solución de paracetamol (100 mg/L) sin modificar el pH.

Las arcillas pilareadas con Fe y Cu (Cu/Fe-PILCs) mineralizan en un 89% una solución de paracetamol (100 mg/L) sin modificar su pH.

En el proceso Foto-Fenton-like usando como catalizador las arcillas de Cu/Fe-PILCs, se mantiene el porcentaje de mineralización de paracetamol con un valor de 98% al ajustar el pH a 7.82 con una solución de hidróxido de sodio (0.1M) con respecto al obtenido con un pH de 5.95.

TRABAJO FUTUROS

Este trabajo es un estudio preliminar, sin embargo, como estudio futuro, es importante analizar los subproductos generados en la degradación de paracetamol utilizando como catalizador al Cu/Fe-PILCs y la toxicidad de la solución tratada.



BIBLIOGRAFÍA



- 1.- Rosenfeld, P. E., Feng, L. G. H. (2011). 16 - Emerging Contaminants. Risks of Hazardous Wastes, William Andrew Publishing 215–222. doi:10.1016/b978-1-4377-7842-7.00016-7
- 2.- Miriam Janet Gil, A. M. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + limpia*, 52-73.
- 3.- SanJuan-Reyes Nely, Leobardo Manuel Gómez-Oliván, Marcela Galar-Martínez, Sandra García-Medina, Hariz Islas-Flores, Edgar David González-González, Jesús Daniel Cardoso-Vera, Juan Manuel Jiménez-Vargas. NSAID-manufacturing plant effluent induces geno- and cytotoxicity in common carp (*Cyprinus carpio*). *Science of The Total Environment*. Volumes 530–531. (2015). 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.088>.
- 4.- Becerril, Bravo José Elías "Contaminantes emergentes en el agua". *Revista Digital Universitaria* [en línea]. Vol. 10, No. 8. Disponible en Internet: <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/int54.htm>
- 5.- Mirzaei, Amir. Chen, Zhi. Haghghat, Fariborz. Yerushalmi, Laleh. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes-A review. *Chemosphere*. 174. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.019.
- 6.- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión. *Revista Facultad De Ciencias Básicas*, 10(1), 80-101. <https://doi.org/10.18359/rfcb.341>
- 7.- Lúcia H.M.L.M. Santos, A.N. Araújo, Adriano Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C.B.S.M. Montenegro. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 175, Issues 1–3. (2010). 45-95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>.

- 8.- Jiménez Cartagena, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigación*, 8 (2), 143-153.
- 9.- O. Rodriguez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment Technologies for Emerging Contaminants in water: A review, *Chemical Engineering Journal* (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- 10.- Isaac V. Cohen, Elizabeth T. Cirulli, Matthew W. Mitchell, Thomas J. Jonsson, James Yu, Naisha Shah, Tim D. Spector, Lining Guo, J. Craig Venter, Amalio Telenti. Acetaminophen (Paracetamol) Use Modifies the Sulfation of Sex Hormones, *EBioMedicine*, Volume 28, (2018), 316-323, <https://doi.org/10.1016/j.ebiom.2018.01.033>.
- 11.- A. Durán, J.M. Monteagudo, A. Carnicer, M. Ruiz-Murillo. Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant. *Desalination*, Volume 270, Issues 1–3. (2011). 124-129. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.032>.
- 12.- Mark Daniel G. de Luna, Mersabel L. Veciana, James I. Colades, Chia-Chi Su, Ming-Chun Lu. Factors that influence degradation of acetaminophen by Fenton processes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 45, Issue 2. (2014). 565-570. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.020>.
- 13.- P, Bashpa & K, Bijudas & Tom, Anjali & K Archana, P & P Murshida, K & Noufala Banu, K & R Amritha, K & Vimisha, K. (2014). Polymorphism of paracetamol: A comparative study on commercial paracetamol samples. *International Journal of Chemical Studies*. Int J Chem Stud. 25-29.

14.- Ficha de dato de seguridad del paracetamol (2018). Disponible en: <https://formulasmagistrales.acofarma.com/idb/descarga/2/f6e800ec0d8f6bb8.pdf> (Consultado el 22 de julio de 2018).

15.- Hoja de seguridad del Paracetamol Sigma Aldrich. (2015). Disponible en: [https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=A3035&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D103-90-2%26interface%3DCAS%2520No.%26N%3D0%26mode%3Dpartialmax%26lang%](https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=A3035&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D103-90-2%26interface%3DCAS%2520No.%26N%3D0%26mode%3Dpartialmax%26lang%26)

16.- Bergaya, Faïza., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (2006). Handbook of Clay Science. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science.

17.- Mukherjee, Swapna. (2013). The science of clays. Applications in industry, engineering, and environment. Kolkata, India: Springer. doi: 10.1007/978-94-007-6683-9.

18- Manju Kaarian, S. K. (2016). A Review on the Importance of Pillared Interlayered Clays in Green Chemical Catalysis. Journal of Applied Chemistry, 47-54

19.- Rodríguez Ocaña, Jhovany Guadalupe. Catalizadores ecológicos para la oxidación de compuestos orgánicos. Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química Industrial). Ciudad de México, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. 2015. 51 p. <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/20663> (Consultado el 19 abril 2016)

20.- Arcillas (2018). Disponible en: https://previa.uclm.es/_users/higueras/yymm/Arcillas.htm (Consultado el 23 junio 2018).

21.- Scott M. Auerbach, K. A. (2004). Handbook of Layered Materials. New York: Marcel Dekker, Inc.

22.- Galeano, Luis Alejandro. Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Tesis (Doctorado en Ciencias Químicas). Salamanca, España. Universidad de Salamanca. 2011. 324 p. <http://hdl.handle.net/10366/115577>. (consultado el 18 de febrero de 2018).

23.- Elsergany, Moetaz & Shanableh, Abdallah. (2012). Phosphorus Removal using Al-modified Bentonite Clay – Effect of Particle Size. 323-329.

24.- Picasso, Gino, Sun Kou, María del Rosario. (2008). Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. Revista de la Sociedad Química del Perú, 74(1), 57-74. http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810634X2008000100007&lng=es&tlng=es.

25.- Cool P., Vansant E.F. (1998) Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications. In: Synthesis. Molecular Sieves (Science and Technology), vol 1. Wilrijk, Belgium. Springer, Berlin, Heidelberg. Doi: https://doi.org/10.1007/3-540-69615-6_9

26.- Gandía, Luis M, Vicente, Miguel Angel, Gil, Antonio. (2000). Preparation and characterization of manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia pillared clays. Applied Catalysis A: General. 196. 281-292. Doi:10.1016/S0926-860X(99)00479-2.

27.- Gil, A. (2012). Materiales porosos basados en arcillas pilareadas: control de su estructura para aplicaciones medioambientales y energéticas. Avances en Ciencias e Ingeniería, 3 (2), 137-148.

28.- Mendoza Zepeda, Arisbeht. Degradación de AINES mediante Foto-Fenton, Tesis (Maestría en Ciencias Químicas). Universidad Autónoma del Estado de México, 2016. <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/65199> (Consultado 6 de jun 2018).

29.- Luis Ferney González-Bahamón, Diego Fernando Hoyos, Norberto Benítez, César Pulgarín. New Fe-immobilized natural bentonite plate used as photo-Fenton catalyst for organic pollutant degradation. *Chemosphere*. Volume 82, Issue 8. (2011). 1185-1189. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.071>.

30.- Baird, Colin. (2001). *Química ambiental, Segunda Edición*. Barcelona, España: Editorial Reverté, S.A.

31.- Yusuke Baba, Tomonori Yatagai, Takuma Harada, Yoshinori Kawase, Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling, *Chemical Engineering Journal*, Volume 277 (2015), 229-241, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.103>.

32.- Yip, Alex Chi-Kin; Lam, Frank Leung-Yuk; Hu, Xijun. Chemical-Vapor-Deposited Copper on Acid-Activated Bentonite Clay as an Applicable Heterogeneous Catalyst for the Photo-Fenton-like Oxidation of Textile Organic Pollutants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Volume 44, number 21. (2005). 7983-7990. <https://doi.org/10.1021/ie050647y>

33.- Rakshit Ameta, Anil K. Chohadia, Abhilasha Jain, Pinki B. Punjabi. Chapter 3- Fenton and Photo-Fenton Processes, Editor(s): Suresh C. Ameta, Rakshit Ameta, *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press, (2018). 49-87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>

34.- Meng-hui Zhang, Hui Dong, Liang Zhao, De-xi Wang, Di Meng. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of The Total Environment*. Volume 670. (2019). 110-121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.

35.- Yao, Yuyuan; Mao, Yajun; Zheng, Binbin; Huang, Zhenfu; Lu, Wangyang; Chen, Wenxing. Anchored Iron Ligands as an Efficient Fenton-Like Catalyst for Removal of Dye Pollutants at Neutral pH. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Volume 53. Issue 20. (2014). 8376–8384. <https://doi.org/10.1021/ie403226v>

36.- O.B. Ayodele, J.K. Lim, B.H. Hameed. Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin, *Applied Catalysis A: General*, Volumes 413–414, (2012). 301-309. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.023>.

37.- I. Arslan-Alaton, F. Gurses. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Volume 165, Issues 1–3. (2004). 165-175. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.03.016>.

38.- G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler. The photo-Fenton reaction — an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Volume 73, Issue 1. (1993). 75-78. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)80035-8](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)80035-8).

39.- E. Martin Del Campo, R. Romero, G. Roa, E. Peralta-Reyes, J. Espino-Valencia, R. Natividad, Photo-Fenton oxidation of phenolic compounds catalyzed by iron-PILC, *Fuel*. 138 (2014) 149–155. doi: 10.1016/j.fuel.2014.06.014.

40.- Torres Blancas, Teresa. Degradación de índigo carmín mediante procesos avanzados de oxidación empleando ozono catalizado con diferentes metales. Tesis (Doctorado en Ciencias Ambientales). Universidad Autónoma del Estado de México, 2015. <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/67413> (Consultado el 22 de enero de 2018).

41.- Sun, Baofen; Li, Hongliang; Li, Xingyun; Liu, Xiaowei; Zhang, Chuanhui; Xu, Huanyan; Zhao, X. S. Degradation of Organic Dyes over Fenton-Like Cu₂O–Cu/C Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society. Volume 57. Issue 42. (2018). 14011-14021. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02697>

42.- Hye-Jin Lee, Hongshin Lee, Changha Lee. Degradation of diclofenac and carbamazepine by the copper(II)-catalyzed dark and photo-assisted Fenton-like systems, *Chemical Engineering Journal*, Volume 245. (2014). 258-264. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.037>.

43.- Caudo, Simona; Genovese, Chiara; Perathoner, Siglinda; Centi, Gabriele. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂. *Microporous and Mesoporous Materials*. Volume 107. Issues 1–2. (2008). 46-57. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.011>.

44.- Valverde, Jose., Romero, Amaya., Romero, Rubi., García Prado, Belén., Luz Sánchez, Mariía., Asencio, Isaac. (2005). Preparation and characterization of Fe-PILCS. Influence of the synthesis parameters. *Clays and Clay Minerals - CLAYS CLAY MINER.* 53. 613-621. DOI: 10.1346/CCMN.2005.0530607

45.- Dorado, Fernando., De Lucas, Antonio., García Prado, B., Valverde, José L., Romero, Amaya. Preparation of Cu-ion-exchanged Fe-PILCs for the SCR of NO by propene, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 65, Issues 3–4, (2006). 175-184. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.01.008>.

46.- Carbono Orgánico Total. (2015). Disponible en: <https://es.hach.com/asset-get.download.jsa?id=50613973176> (Consultado el 9 de septiembre de 2018).

47.- Enguillo Gonzaga, Vania Nayeli. Estudio de actividad catalítica de CaO soportado en Al₂O₃ en la obtención de biodiesel a partir de aceite de cártamo. Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química). Universidad Autónoma del Estado de México. (2016). <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/65585> (Consultado el 11 de julio de 2018).

48.- Espectrometría de absorción atómica. (Sin fecha). Disponible en: https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_absorcio_atmica (Consultado el 16 de agosto de 2018).

49.- Espectrometría de absorción atómica. (2000). Disponible en : <http://fcq.uach.mx/index.php/docencia/columna-2/material-de-estudio/category/15-analisis-instrumental?download=56:lectura9> (Consultado el 16 de agosto de 2018).

50.- Adsorción. (Sin fecha). Disponible en: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70358/fichero/CAPITULO2.pdf> (Consultado el 22 de marzo de 2019).

51.- Thommes, Matthias., Kaneko, Katsumi., V. Neimark, Alexander., Olivier, James., Rodriguez-Reinoso, Francisco., Rouquerol, Jean., Sing, Kenneth. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. DOI: 10.1515/pac-2014-1117

52.- Moulder, John F., Stickle, William F., Sobol, Peter E., Bomben, Kenneth D. (1995). Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota, United States of America: Physical Electronics Division.

53.- Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X. (2017). Disponible en: % <https://www.eae-publishing.com/catalog/details//store/gb/book/978-3-330-09187-0/espectroscopia-fotoelectr%C3%B3nica-de-rayos-x-xps-%E2%80%93-un-fundamento>. (Consultado el 17 de agosto de 2018).

54.- Microscopía Electrónica de Barrido. (Sin fecha). Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/61904764.pdf> (Consultado el 29 de septiembre de 2018).

55.- M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar. Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. Editor(s): Nidal Hilal, Ahmad Fauzi Ismail, Takeshi Matsuura, Darren Oatley-Radcliffe. Membrane Characterization. Elsevier. (2017). 161-179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.

56.- Microscopio electrónico de barrido. (Sin fecha). Disponible en: <https://todoenpolimeros.com/> (Consultado el 30 de agosto de 2020).

57.- Lei Huang, Feng Peng, Hao Yu, Hongjuan Wang. Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion. Solid State Sciences, Volume 11. Issue 1. (2009). 129-138. 1293-2558. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.04.013>.

58.- C.Y. Kuo, C.H. Wu, J.T. Wu, Y.C. Chen, Preparation of immobilized Cu₂O using microwave irradiation and its catalytic activity for bisphenol A: comparisons of Cu₂O/H₂O₂ and visible-light/Cu₂O/H₂O₂ systems, Water Sci. Technol. 70 (2014) 1428. doi:10.2166/wst.2014.373.

59.- K. Bahranowski, M. Gašior, A. Kielski, J. Podobiński, E.M. Serwicka, L.A. Vartikian, K. Wodnicka. Copper-doped alumina-pillared montmorillonites as catalysts for oxidation of toluene and xylenes with hydrogen peroxide. *Clay Miner.* 34 (1999) 79–87. doi:10.1180/000985599546091.

60.- R.Q. Long, R.T. Yang. Catalytic performance and characterization of VO²⁺Exchanged titania-pillared clays for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *J. Catal.* 196. (2000). 73–85. doi:10.1006/JCAT.2000.3015.

61.- K. Bahranowski, R. Dula, M. Łabanowska, E.M. Serwicka. ESR Study of Cu centers supported on Al-, Ti-, and Zr-Pillared montmorillonite clays. *Appl. Spectrosc.* 50. (1996). 1439–1445. doi:10.1366/0003702963904809.

62.- Lu Zeng, Shuping Wang, Xiaoqin Peng, Jianqiang Geng, Chaoyan Chen, Mei Li. Al–Fe PILC preparation, characterization and its potential adsorption capacity for aflatoxin B1. *Applied Clay Science. Volumes 83–84.* (2013). 231-237. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.040>.

63.- Dror Avisar, Inna Horovitz, Luca Lozzi, Fabrizio Ruggieri, Mark Baker, Marie-Laure Abel, Hadas Mamane. Impact of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by N-doped TiO₂ photo-catalytic thin film surfaces. *Journal of Hazardous Materials. Volumes 244–245.* (2013). 463-471. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.058>.

64.- Liang Chen, Chunyan Deng, Feng Wu, Nansheng Deng, Decolorization of the azo dye Orange II in a montmorillonite/H₂O₂ system. *Desalination. Volume 281.* (2011). 306-311. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.006>.

65.- Masarwa M, Cohen H, Meyerstein D, Hickman D L, Bakac A, Espenson J H, 1988. Reactions of low-valent transition metal complexes with hydrogen peroxide. Are they “Fenton-like” or not? 1. The case of Cu^+_{aq} and $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$. Journal of America Chemical Society, 110. (1988). 4293–4297. doi: 10.1021/ja00221a031

66.- Xia Sun, Hui Liu, Yaobin Zhang, Yazhi Zhao, Xie Quan. Effects of Cu(II) and humic acid on atrazine photodegradation. Journal of Environmental Sciences. Volume 23, Issue 5. (2011). 773-777. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60476-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60476-7).