

Proyecto Integrador Profesional



**“Caracterización de productos naturales y madurados  
con potenciales usos en terapéutica y cosmética”**

Autor: **Angela Andrea Maggio**

Directora: **Dra. Miria Baschini**

Co-Director: **Lic. Carlos Soria**

Carrera: **Ingeniería Química**

**Universidad Nacional del Comahue**

**Neuquén, 2016**

## *Resumen*

---

El objetivo principal de este proyecto consiste en caracterizar materiales naturales, tales como fangos, arcillas y aguas, con el propósito de utilizarlos en aplicaciones terapéuticas y cosméticas.

Para ello se analizaron muestras de fangos naturales y madurados, y aguas de dos sistemas ampliamente diferenciados debido al origen de sus materiales, que son la laguna Mar Chiquita (Córdoba) y las Termas de Copahue (Neuquén). Se determinaron distintas propiedades de relevancia relacionadas con sus aplicaciones terapéuticas, tales como comportamiento térmico, capacidad de intercambio catiónico, capacidad de adsorción, capacidad antioxidante, entre otras.

Además se presentan los resultados obtenidos de un relevamiento de los depósitos salinos costeros ubicados en los alrededores de la laguna Mar Chiquita, en cuanto a su composición mineralógica, para obtener un registro de las mismas y evaluar a futuro una posible obtención de estas sales en sistemas de cristalización organizados con dicho propósito.

## *Abstract*

---

The main objective of this project is to characterize natural materials such as muds, clays and waters, for the purpose of using them in therapeutic and cosmetic applications.

Samples of natural and madurated muds, and waters from two widely different systems due to the origin of its materials, which are the lagoon Mar Chiquita (Córdoba) and Copahue Spa (Neuquén), were analyzed. Some important properties related to their therapeutic applications, such as thermal behavior, cation exchange capacity, adsorption capacity, antioxidant activity were determined.

Moreover the results of mineralogical composition analyses of salt deposits located around the lagoon Mar Chiquita are presented, to obtain a record of them and to evaluate future possible production of these salts in organized crystallization systems for this purpose.

## *Agradecimientos*

---

- ✓ A mis padres Raquel y Héctor por haberme apoyado de forma incondicional durante estos años de carrera. Sin ellos no podría haber llegado hasta acá. Simplemente les doy gracias por haberme enseñado los valores fundamentales de la vida que sólo se aprenden en la familia.
- ✓ A Santiago que conocí cuando inicié la vida universitaria y a quien hoy elijo para comenzar una nueva etapa juntos.
- ✓ A mi hermano Juanjo que siempre me incentivó a seguir adelante.
- ✓ A todos los amigos y familiares que siempre me acompañaron y se alegraron por cada logro.
- ✓ A todos los compañeros de estudio y profesores que conocí a lo largo de estos años.
- ✓ A Miria por haberme ayudado en este tramo final de mi carrera, por su paciencia, dedicación y, en especial por recibirme siempre con alegría y una sonrisa.
- ✓ A mi co-director Carlos Soria y a todos los que colaboraron en este proyecto: Dra. Eugenia Roca Jalil, Dra. Paula Sette, Dr. Alberto López – Galindo (Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Granada, España), Dra. Mónica Rueda (Asentamiento Universitario Zapala, UNCo), Dr. Massimo Setti (Departamento de Ciencias de la Tierra y del Ambiente, Universidad de Pavía, Italia), Dra. Gisela Pettinari (Facultad de Ingeniería, UNCo)
- ✓ A todo el grupo del laboratorio de Aguas y Arcillas que me permitieron trabajar allí poniendo a mi disposición todo lo necesario.
- ✓ A Dios.

## *Índice*

---

<b>Capítulo 1: Fundamentos teóricos</b> .....	6
1.1. Objetivos .....	6
1.2. Fangos de uso terapéutico y cosmético .....	6
1.3. Aguas mineromedicinales de uso terapéutico y cosmético .....	8
1.4. Lagos y lagunas salobres productores de materiales de aplicación terapéutica	10
1.4.1. Laguna Mar Chiquita.....	11
1.5. Materiales naturales procedentes de sistemas volcánicos .....	14
<b>Capítulo 2: Caracterización de fangos</b> .....	16
2.1. Caracterización general .....	17
2.1.1. pH y conductividad.....	17
2.1.2. Porcentaje de agua y densidad.....	20
2.1.3. Color .....	21
2.2. Caracterización mineralógica .....	24
2.2.1. Difracción de Rayos X .....	24
2.2.2. Espectroscopia ATR .....	28
2.2.3. Análisis químico .....	33
2.3. Propiedades .....	35
2.3.1. Propiedades térmicas- curvas de enfriamiento .....	35
2.3.2. Capacidad de intercambio catiónico.....	41
2.3.3. Capacidad de adsorción .....	45
2.3.4. Capacidad antioxidante.....	50
<b>Capítulo 3: Caracterización de aguas</b> .....	56
3.1. Caracterización general .....	56
3.1.1. Conductividad, contenido de sales y pH .....	56
3.1.2. Densidad y diluciones- Tensión superficial.....	60
3.2. Composición físico-química de aguas.....	64
3.2.1. Sulfatos .....	64
3.2.2. Cloruros .....	65
3.2.3. Alcalinidad .....	66
3.2.4. Calcio y Magnesio .....	67
3.2.5. Sodio y potasio .....	69
3.3. Composición mineralógica de sales .....	71

3.3.1. Difracción de Rayos X .....	71
3.3.2. Espectroscopia ATR .....	72
3.4. Propiedades .....	73
3.4.1. Propiedades térmicas: curvas de enfriamiento .....	73
3.4.2. Capacidad antioxidante.....	76
<b>Capítulo 4: Sales naturales en el ecosistema de Laguna Mar Chiquita.....</b>	<b>79</b>
4.1. Localización de muestras .....	79
4.2. Evaluación mineralógica y química de componentes de los depósitos salinos. 81	
4.2.1. Difracción de Rayos X .....	81
4.2.2. Análisis de sales solubles de las muestras V .....	85
4.2.3. Análisis químico .....	89
<b>Conclusiones generales .....</b>	<b>93</b>
<b>Apéndices.....</b>	<b>94</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>101</b>

## Capítulo 1

### Fundamentos teóricos

---

#### 1.1. Objetivos

- Caracterizar materiales naturales, en especial fangos y aguas, con el propósito de poder utilizarlos en aplicaciones terapéuticas y cosméticas.
- Determinar algunas de las propiedades más relevantes de los fangos: composición química, mineralógica, cinéticas de enfriamiento, capacidad de intercambio catiónico, de adsorción y antioxidante, entre otras.
- Realizar una comparación de los materiales procedentes de la laguna Mar Chiquita y de las Termas de Copahue.
- Analizar aguas naturales y diluciones de las mismas para su uso en técnicas de hidroterapia.
- Conocer la composición de los depósitos salinos precipitados en las inmediaciones de laguna Mar Chiquita, para poder evaluar a futuro la obtención de las mismas mediante métodos de cristalización fraccionada.

#### 1.2. Fangos de uso terapéutico y cosmético

Según la Sociedad Internacional de Hidrología Médica los fangos (peloides, barro) son «productos naturales formados por la mezcla de agua mineral, incluida la del mar o lagos salados, con materias orgánicas o inorgánicas, resultantes de acciones geológicas y/o biológicas, utilizadas en terapéutica en forma de aplicaciones locales o baños». El término peloide es más comúnmente utilizado en Europa y Cuba, mientras que en los restantes países de América Latina es más habitual el uso de los términos “fango” y “barro” para definir a los mismos sistemas<sup>1</sup>.

Los fangos se pueden clasificar de acuerdo a su<sup>2</sup>

- *Origen*: naturales, madurados y extemporáneos;
- *Composición*: inorgánicos, orgánicos y mixtos;
- *Aplicación*: terapéuticos y cosméticos.

Cuando la maduración tiene lugar en el ambiente sedimentario natural en el que se generó se obtiene un *fango natural*. En caso de que dicha maduración se realice en tanques o piletas con agua mineromedicinal se denomina *fango madurado*<sup>2</sup>. El tipo de fangos denominados *extemporáneos* se preparan en base al barro seco y se mezcla con el agua mineromedicinal en el momento de su uso o aplicación<sup>3</sup>.

Otra clasificación comúnmente utilizada se muestra en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1.** Clasificación de peloides según composición y condiciones de elaboración<sup>4</sup>.

Clasificación	Componentes de las fases		Condiciones	
	Sólida	Líquida	Temperatura	Maduración
<b>FANGOS O LODOS</b>	Mineral Cloruradas	Sulfuradas Mesotermal	Hipertermal Hipotermal	In situ En tanque
<b>LIMOS</b>	Mineral	Agua de mar o lago salado	Hipotermal	In situ
<b>TURBAS</b>	Orgánico	Alcalinas Sulfuradas Agua de mar	Hipertermal Mesotermal Hipotermal	Aire libre Recinto cerrado
<b>BIOGLEAS</b>	Orgánico	Sulfuradas	Hipertermal	In situ
<b>Otras BIOGLEAS</b>	Orgánico	No sulfuradas	Hipertermal Mesotermal Hipotermal	In situ
<b>SAPROPELLI</b>	Mixto	Alcalinas Sulfuradas	Hipotermal	In situ
<b>GYTTJA</b>	Mixto		Hipotermal	In situ

La *peloterapia* o *fangoterapia* es la aplicación local o generalizada de fangos termales que se utiliza para la recuperación de diversas enfermedades originadas en huesos y músculos, para tratar afecciones de la piel, en cosmética y estética, además de la obtención de efectos de bienestar y relajación. Los efectos producidos en el paciente dependerán de la naturaleza de los componentes, tanto orgánicos como minerales, implicados en la fase

sólida, como así también de la composición química del agua mineromedicinal en la que se ha llevado a cabo el proceso de maduración.

Para una adecuada terapia termal son requeridas ciertas características de los fangos: velocidad de enfriamiento baja, alta capacidad de intercambio de iones, buena adhesividad, retención de agua, fácil manejo y sensación agradable cuando se aplica sobre la piel<sup>5</sup>.

Muchos centros médicos spa utilizan los fangos que se producen in situ (peloides de origen natural), pero debido al agotamiento de estas reservas naturales, se comenzaron a preparar fangos madurados a partir de la mezcla de materiales arcillosos vírgenes con aguas mineromedicinales. La geoquímica de estas aguas (como la temperatura, pH, iones predominantes, sales solubles y residuo sólido) tiene una fuerte influencia en las características y en el comportamiento del peloides<sup>5,6</sup>. Para obtener características apropiadas en el fango madurado es importante la relación arcilla-agua de la mezcla y el tiempo de maduración, para que se produzcan las transformaciones físico-químicas adecuadas y el crecimiento microbiológico.

### ***1.3. Aguas mineromedicinales de uso terapéutico y cosmético***

El *agua mineromedicinal* (AMM) es un agente terapéutico caracterizado por su contenido en minerales, oligoelementos y otros componentes, y por su pureza de origen<sup>7</sup>. Este efecto terapéutico está asociado a sus cualidades físicas, químicas y biológicas (especialmente mineralización y temperatura), a la vía de administración y técnicas de aplicación. La *Hidrología Médica* es la rama de la Terapéutica que estudia las AMM y sus efectos terapéuticos. En Argentina existe una gran riqueza de *aguas termales*, estas son AMM que al surgir presentan una temperatura superior al lugar donde afloran<sup>8</sup>.

La aplicación de las AMM junto a las condiciones ambientales propias del lugar se denomina *balneoterapia*. Por otro lado, se define *hidroterapia* a la aplicación tópica sobre la piel o mucosas del agua potable ordinaria como vehículo de acciones físicas mecánicas y térmicas, sin considerar otros efectos tales como absorción, adsorción o depósito, que también pueden producirse. La principal diferencia radica en que en la balneoterapia, además de los efectos térmicos y mecánicos, se produce una absorción de los componentes mineromedicinales de las aguas (transmineralización), hecho que con la hidroterapia no puede ocurrir, al no disponer de los mismos. La aplicación terapéutica del agua de mar se denomina *talasoterapia*<sup>9</sup>.



La balneoterapia puede ser utilizada para tratar alteraciones del aparato locomotor, respiratorio, digestivo, circulatorio, afecciones dérmicas, entre otras. Además es una técnica poco agresiva, suave, bien tolerada por el paciente y que rara vez produce efectos secundarios o anormales. El agua también es utilizada en dermatología con diversos fines, como hidratación de la piel para afectar el curso de diversas enfermedades; hidratar, limpiar y refrescar tejidos; también para vehicular principios activos<sup>3</sup>.

Las técnicas que se utilizan en relación al uso de las aguas son variadas, entre ellas se incluyen los baños simples, de inmersión (con boquillas de aspersión) o aerobaños (con burbujeo de aire). También se utilizan piscinas que tienen la ventaja de permitir la movilidad del paciente. En tales casos los tiempos de aplicación varían entre los 10 y los 30 minutos y la temperatura a la que se encuentra el agua resulta levemente superior a la temperatura corporal, desde los 38 hasta los 42°C. Mientras que las aplicaciones de barro se realizan a temperaturas algo más altas, sin superar los 50°C. En el caso de los fangos las aplicaciones pueden ser locales o completas, sin superar los 30 minutos totales de exposición<sup>3</sup>.

Las AMM se pueden clasificar según su<sup>10</sup>:

*Temperatura en el punto de surgencia*

- Frías (< 20°C)
- Hipotermiales (20-30°C)
- Mesotermiales (30-40°C)
- Hipertermiales (>40°C)

*Temperatura de aplicación terapéutica*

- Hipotermiales (< 35° C)
- Mesotermiales (35 - 37° C)
- Hipertermiales (>37° C)

*Residuo seco a 110°C*

- Oligometálicas: no superior a 100 mg/L
- De mineralización muy débil: entre 100 y 250 mg/L
- De mineralización débil: entre 250 y 500 mg/L
- De mineralización media: entre 500 y 1000 mg/L
- De mineralización fuerte: superior a 1000 mg/L

### *Composición química*<sup>11</sup>

- Con mineralización mayor a 1 g/L. Según sean los iones predominantes: bicarbonatadas, sulfatadas, cloruradas, sódicas, cálcicas, magnésicas.
- Con elementos mineralizantes especiales: carbogaseosas, sulfuradas, ferruginosas, radiactivas.
- Con mineralización inferior a 1 g/L.

La *mineralización* le confiere al agua un efecto específico derivado especialmente de sus elementos mayoritarios, pero también de muchos otros elementos que la componen, elementos trazas u oligoelementos. Las acciones que se pueden derivar de esa mineralización van a depender, principalmente, de su absorción y distribución, de la vía de administración y del tiempo de aplicación si es a través de la vía tópica. Es más fácil aceptar los efectos de las aguas mediante vía oral que por vía tópica, sin embargo muchas investigaciones han demostrado los efectos positivos de esta última. La piel se comporta como una barrera selectiva, permitiendo el paso con más facilidad a las sustancias tanto hidrófilas como lipófilas<sup>12</sup>.

#### ***1.4. Lagos y lagunas salobres productores de materiales de aplicación terapéutica***

Los lagos y lagunas salobres del mundo se caracterizan por la elevada presencia de sales, que puede originarse debido a una evaporación superior al ingreso de agua al sistema o por ser sistemas cerrados con egresos de agua restringidos.

Entre los sistemas salinos más destacados del mundo se encuentra el *Mar Muerto*, ubicado en una gran depresión bajo el nivel del mar entre Israel y Jordania; presenta la máxima cantidad de sales posibles 360 g/L<sup>13</sup>, correspondiente al valor de una solución salina saturada. Los sedimentos minerales o depósitos del Mar Muerto han sido utilizados desde la antigüedad en el lugar en su forma natural para fines terapéuticos y cosméticos, pero también ha pasado a formar parte de muchas formulaciones farmacéuticas utilizadas para el tratamiento de afecciones dérmicas y estéticas<sup>14</sup>.

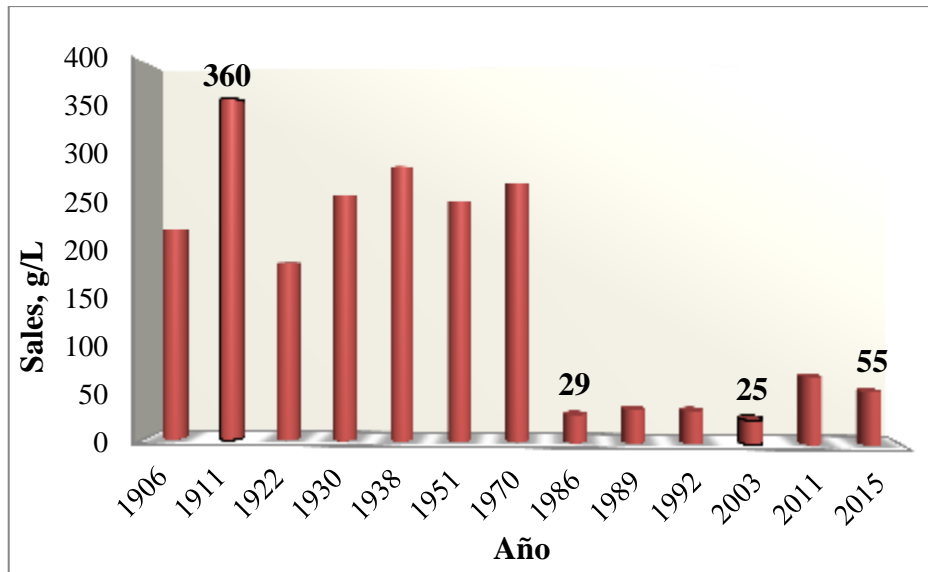
En Argentina podemos encontrar diversas lagunas de aguas salobres, distribuidas por todo el territorio nacional, entre las que se encuentran Mar Chiquita, Epecuén, Guatraché, Melincué, El Gualicho, entre otras. De todas estas, la laguna de Mar Chiquita, ubicada al noreste de la provincia de Córdoba, es el más extenso de los lagos salinos de América del Sur y es el quinto más grande del mundo.

### 1.4.1. Laguna Mar Chiquita

La laguna Mar Chiquita (o Mar de Ansenúza) es un extenso espejo de agua mesosalina a hipersalina, que a lo largo de la historia ha sufrido variaciones en cuanto a extensión y profundidad, como también en la composición de sus aguas, debido a las marcadas fluctuaciones de ingreso y evaporación del agua de la cuenca endorreica (sin ríos efluentes) de la cual forma parte<sup>15</sup>. Como consecuencia de esto, durante el siglo XX se produjeron grandes variaciones del nivel y de la salinidad del agua de la laguna. En la Tabla 1.1 y Figura 1.1 se muestran dichas variaciones en el contenido de sales, observando que en el año 1911 se alcanzó una alta concentración salina debido al bajo nivel de las aguas. Esta situación comenzó a revertirse hacia finales de la década del 70, disminuyendo la concentración hasta 29 g/L. Durante el desarrollo de este trabajo se registró un valor de 55 g/L, correspondiente al año 2015.

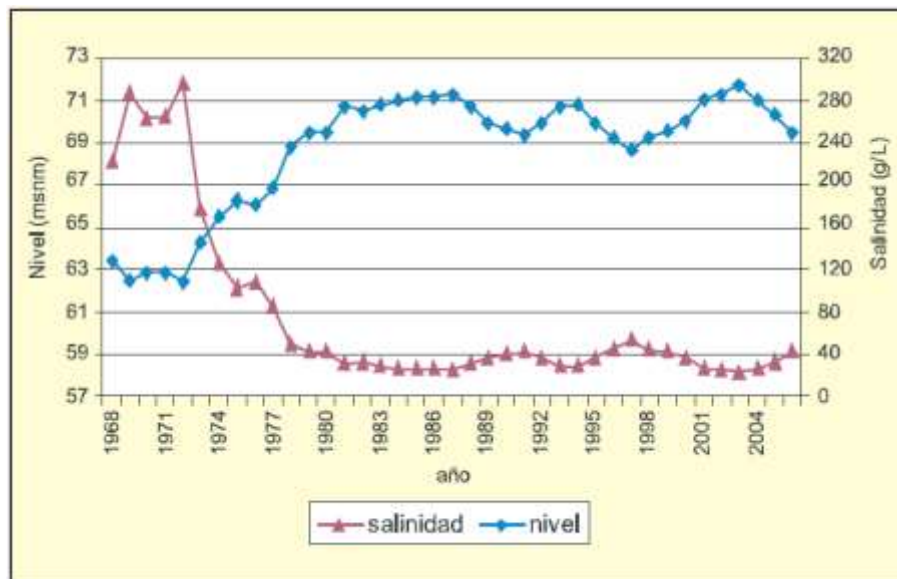
**Tabla 1.2.** Contenido de sales de la laguna Mar Chiquita en los últimos 100 años<sup>13,16</sup>.

<b>Sales, g/L</b>	<b>Año</b>
223	1906
360	1911
187	1922
258	1930
288	1938
251	1951
270	1970
29	1986
35	1989
34	1992
25	2003
70	2011
55	2015



**Figura 1.1.** Variaciones en la salinidad (g/L) de la laguna Mar Chiquita en el período 1906-2015.

En la Figura 1.1 se observa la relación entre la variación en el nivel de la laguna Mar Chiquita y el contenido de sales en el periodo de 1968 a 2005.



**Figura 1.2.** Variaciones en el nivel de la laguna Mar Chiquita, expresada en metros sobre el nivel del mar y salinidad (g/L) en el período 1968-2005<sup>16</sup>.

Según datos obtenidos a nivel histórico sobre las fluctuaciones del nivel de la laguna<sup>17</sup>, se establece que estas controlan claramente los tipos de sedimentos acumulados, su composición química, la presencia de minerales evaporíticos, el contenido de materia orgánica, entre otros atributos. Se pueden distinguir dos tipos de sedimentos principales, por un lado los fangos con evaporitas (minerales que precipitan por cristalización

fraccionada en términos de solubilidad debido a la alta concentración iónica) que se acumulan a niveles bajos y altas salinidades. Por otro lado se distinguen los fangos diatomáceos ricos en materia orgánica producto del desarrollo de organismos vivos durante niveles de agua elevados y baja salinidad<sup>13</sup>.

Debido a su alta salinidad, diversidad de fauna y gran extensión, Mar Chiquita es considerada desde 1993 como un importante humedal de la Red Hemisférica de Reservas para Aves Playeras (dedicada a la protección de aves migratorias) y fue declarado de importancia internacional en la Convención Ramsar (cuyo objetivo es la conservación y uso racional de estos hábitats) sobre humedales en 2002. Además, este lago es una parada y destino final de alrededor de 60 especies de aves migratorias de Norte América y otros países<sup>18</sup>. Entre estas se encuentran los flamencos, vistosas especies capaces de adaptarse a estos hábitats (Figura 1.2).



**Figura 1.3.** Flamencos, especies características de la laguna Mar Chiquita.

En los años 70 se inauguró un Centro Balneológico Termal, que quedó inundado debido al aumento de las precipitaciones pluviales a fines de las década del 70. Debido a este fenómeno climático se produjo un aumento en el nivel de las aguas de la laguna y con ello un cambio en el ecosistema haciendo imposible el uso de fangos y sales para fines terapéuticos.

En el año 2015 se inauguró el hotel spa casino Ansenusa en la localidad de Miramar, ubicada en la ribera de la laguna. El spa consta de una sala de masajes donde son utilizados los recursos de Mar Chiquita para realizar fangoterapia e hidroterapia. En la actualidad, el fango natural de la laguna es comercializado en farmacias de la localidad de Miramar, una de estas muestras será analizada en este trabajo.

### ***1.5. Materiales naturales procedentes de sistemas volcánicos***

Copahue, ubicado en la provincia de Neuquén, es un reconocido centro termal, uno de los pocos sitios existentes del cual pueden obtenerse materiales naturales asociados a procesos volcánicos, con elevada presencia de azufre en su composición. Es distinguido por el desarrollo de fangos naturales, de gran potencial para uso terapéutico y tratamiento de diversas patologías, producidos por el contacto de los materiales superficiales con las aguas ácidas y las emanaciones gaseosas producidas por la actividad volcánica<sup>1</sup>.

La acción continua de la hidrólisis sobre las rocas conduce a la formación y acumulación de fangos formados por una fase sólida inorgánica de composición mineralógica compleja, caracterizada por el fuerte predominio de azufre<sup>19</sup>, ya sea en su forma elemental o formando compuestos. También es importante la proporción de minerales arcillosos y componentes biológicos como diatomeas y algas. La fase líquida que compone los fangos consiste en soluciones de contenido salino variable y gases disueltos.

Las AMM son aguas subterráneas con enriquecimiento superficial que presentan una concentración de minerales de distintas características, entre ellas se encuentran tres lagunas (primeras manifestaciones termales) que difieren en su composición físico-química:

- *Laguna sulfurosa madre*: de alta mineralización, sulfatada, cálcica.
- *Laguna del chancho y laguna verde*: de alta mineralización, sulfatadas, silicatadas, ferruginosas y radioactivas.

Las tres lagunas maduran arcillas con mayor o menor predominio de piritas y caolín, con material orgánico<sup>20</sup>; en la laguna verde se destaca el desarrollo de algas termófilas. Mientras que la temperatura promedio de la laguna sulfurosa es de 85°C, haciendo imposible tomar baños de forma directa. El pH es altamente ácido (variando de 2,5 a 3,4), lo cual favorece la permanencia de iones en solución.

En la pequeña villa de Copahue, el Ente Provincial de Termas del Neuquén (EPROTEN) cuenta con un establecimiento en el cual se realizan los controles médicos necesarios previos a los diferentes tratamientos desarrollados en este centro termal<sup>21</sup>. Debido a las condiciones climáticas, entre los meses de mayo y noviembre, se ve impedido el acceso a Copahue, ya que todo el complejo se cubre con metros de nieve al

llegar el invierno, haciendo imposible los tratamientos médicos. Como consecuencia de esto en el año 2011, el grupo de investigación dirigido por la Dra. Miria Baschini en conjunto con EPROTEN inició un proyecto para el desarrollo de ensayos pilotos de maduración de arcillas regionales de composición mineralógica similar a la de los fangos de Copahue puestas en contacto con aguas termales procedentes de la laguna sulfurosa. El desarrollo de estos fangos madurados, además de permitir la práctica de la fangoterapia en otros sitios durante todo el año, también evita el deterioro y agotamiento del recurso natural a corto plazo.



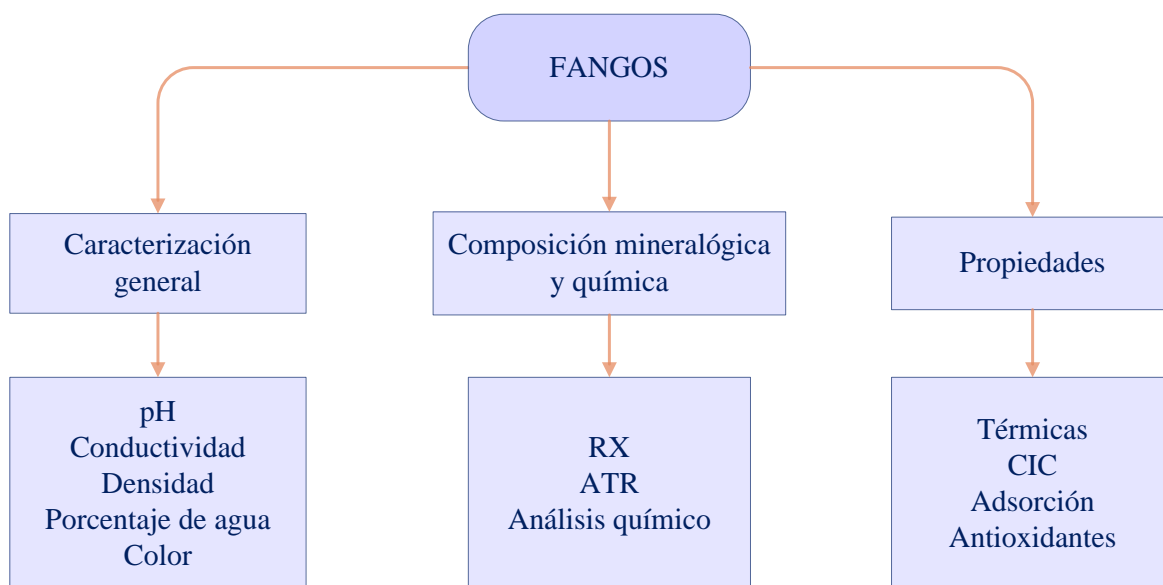
**Figura 1.4.** Sistema termal Copahue, se visualizan las lagunas y fumarolas al pie del volcán.

Cabe destacar que durante el mes de junio del presente año, el EPROTEN se ha propuesto mantener el acceso de una pequeña cantidad de pacientes en las instalaciones de Copahue, aún durante la temporada invernal, mediante el proyecto piloto “Termas y Nieve”.

## Capítulo 2

### Caracterización de fangos

El esquema general de trabajo seguido en esta etapa es el que se muestra a continuación:



**Esquema 2.1.** Esquema de trabajo seguido en el análisis de fangos.

Las muestras de fangos y los materiales de referencia seleccionados con sus correspondientes localizaciones de procedencia se detallan en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Muestras de fangos analizadas y procedencia.

Muestra	Tipo de muestra	Procedencia
CH1	Fango comercial	Laguna Mar Chiquita- Cba
CH2	Fango natural	Laguna Mar Chiquita- Cba
M6	Fango madurado	Baño 9, Copahue- Nqn
LSM	Fango natural	Laguna sulfurosa madre, Copahue- Nqn
CATAE	Arcilla montmorillonita	Lago Pellegrini- RN
APM	Arcilla caolinita	Zapala- Nqn

A continuación se da una breve descripción de cada de estas muestras:

- *Fango comercializado* (CH1), se extrae a unos 400 m de la costa; es preparado por una farmacia de la localidad de Miramar sin aditivos, sólo se deja estacionar por un



periodo variable (desde uno a varios meses según la demanda) sin contacto con el aire ni luz.

- *Fango natural* (CH2), extraído a una distancia de 400 m de la costa de la laguna Mar Chiquita, de la misma zona que el fango comercializado pero no tiene tiempo de estacionamiento.
- *Fango madurado* (M6): producto de una mezcla en proporciones 75:25 de APM y CATAE, madurado en una pileta construida para tal propósito en la localidad de Copahue.
- *Fango de la laguna sulfurosa madre* (LSM), laguna principal de la cual se extrae todo el fango que se utiliza para tratamientos terapéuticos en el interior del complejo del Ente Provincial de Termas del Neuquén (EPROTEN).
- *CATAE*, montmorillonita de elevada pureza procedente de los yacimientos localizados en el Lago Pellegrini, Provincia de Río Negro.
- *APM*, caolinita obtenida de los yacimientos ubicados en las cercanías de Zapala, Provincia de Neuquén.

## ***2.1. Caracterización general***

### ***2.1.1. pH y conductividad***

El *pH* indica la concentración de iones  $H^+$  en la muestra. En el caso de muestras sólidas, la acidez determinada al agregar agua destilada a una porción de la muestra seca, se denomina acidez activa. Esta corresponde sólo a los iones  $H^+$  que pasan a solución y están en equilibrio con los iones  $H^+$  retenidos en la superficie de las arcillas, junto con las bases intercambiables en forma de “nube de cationes”<sup>22</sup>.

La *conductividad* mide la capacidad de una solución de conducir la electricidad, debido a la disociación electrolítica, indicando la cantidad de iones presentes. Se mide en  $\mu S/cm$  o  $mS/cm$ .

#### **Procedimiento**

Para la determinación de pH y conductividad se pesó 1 g. de muestra seca a la cual se le agregó 10 mL de agua destilada, se homogeneizó en vortex y se realizó la medición luego de 10 min. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 2.2.

## Resultados

**Tabla 2.2:** Resultados pH y conductividad a 21°C.

<b>Muestra</b>	<b>pH</b>	<b>Conductividad</b> (mS/cm)
<b>CH1</b>	8,09	25,8
<b>CH2</b>	8,20	10,1
<b>M6</b>	2,86	1,41
<b>LSM</b>	2,46	5,28
<b>CATAE</b>	6,66	3,02
<b>APM</b>	6,34	0,49

## Discusión

Las muestras CH1 y CH2 presentan un medio básico y alta conductividad, indicando a partir de este resultado, la elevada presencia de sales. Esto se debe a que, en este tipo de sistemas lacustres, la elevada presencia de sales tiende a generar medios alcalinos; no se encuentran casos documentados de ecosistemas con estas características que se comporten como medios ácidos. Observamos que la conductividad de la muestra CH1 es notablemente superior a la que presenta CH2, lo cual está asociado a la mayor proporción de sales presentes en CH1, lo cual podría asociarse al proceso de almacenamiento y maduración de la muestra.

Las muestras M6 y LSM procedentes del sistema geotermal Copahue presentan un pH fuertemente ácido y baja conductividad, lo cual es característico de estos sistemas de origen volcánico, como resultado de la actividad biológica y de la disociación de iones  $H^+$  de los minerales arcillosos<sup>23</sup>. De todas maneras, la cantidad de sales de LSM, que es fango natural, es casi cuatro veces superior a la del fango madurado M6. Esto puede atribuirse en principio a que el fango madurado lleva menor tiempo de contacto con las aguas, respecto del natural. Además, cabe aclarar que las localizaciones de las piletas de donde se extrae el fango natural y el madurado son diferentes.

Tal como han encontrado otros autores<sup>24</sup>, en el fango CH1 de laguna Mar Chiquita, donde predomina el anión cloruro, se incrementa la cantidad de sales solubles, respecto del fango original CH2 (se duplica la conductividad). En cambio en sistemas donde predomina el sulfato, que es el caso del sistema Copahue, la cantidad de sales solubles del fango

madurado M6 disminuye respecto del fango natural LSM (se reduce la conductividad). Este hecho puede asociarse directamente a la solubilidad de las sales en las que participan los aniones cloruros (generalmente muy solubles) o los sulfatos (por lo general poco solubles).

Cuando se preparan suspensiones de los materiales sólidos en agua, en el caso de las muestras procedentes de laguna Mar Chiquita, resulta muy notable el contraste entre los sobrenadantes límpidos de CH1 respecto de los sobrenadantes con elevada turbidez de CH2. Esto puede atribuirse a la elevada presencia de sales de CH1, que contribuyen a la floculación del sistema (Figura 2.1).



**Figura 2.1.** Suspensiones de las muestras CH1 y CH2 en agua destilada.

Por último, las arcillas CATAE y APM presentan un pH neutro. La conductividad es baja para APM, sin embargo es considerablemente superior para CATAE que para el producto madurado M6, obtenido a posteriori. Si bien CATAE forma parte de los materiales de partida usados durante el proceso de maduración, su proporción es baja respecto a APM (25:75), lo cual explica que, como resultado final, la conductividad del material madurado resulte menor a uno de sus materiales de origen, en este caso CATAE. Sin embargo, si se considera el aporte de los materiales de origen a la conductividad en su fracción original:

$$3,02 \text{ (mS/cm)} * 0,25 + 0,49 \text{ (mS/cm)} * 0,75 = 1,12 \text{ mS/cm}$$

Este valor es menor al obtenido en M6, por lo tanto hay un aporte adicional de sales realizado por las aguas de contacto durante la maduración.

### 2.1.2. Porcentaje de agua y densidad

Como se verá posteriormente, la capacidad de retención de agua del fango está directamente relacionada con las propiedades térmicas, por lo cual es muy importante determinar su *porcentaje de agua*.

La *densidad* es la relación entre la masa y el volumen de un determinado sistema. Este parámetro condiciona la manejabilidad del peloide, por lo que es deseable que presenten valores altos.

#### Procedimiento

Para la determinación del porcentaje de agua (A) se pesó en una cápsula de cerámica una cierta cantidad de fango y se dejó en estufa a 70°C por aproximadamente 24 horas. Luego se registró la masa de la muestra seca. Por diferencia de masa entre la muestra húmeda y la muestra seca se obtuvo la masa de agua presente en cada muestra.

$$A = \frac{\text{muestra natural (g)} - \text{muestra seca (g)}}{\text{muestra natural (g)}} * 100$$

También se determina el porcentaje de sólidos (S) como,

$$S = 100 - A$$

La densidad se obtuvo para las muestras naturales (fangos) y secas (sólidos) mediante el uso del picnómetro. Cada una de las determinaciones se realizó por duplicado y se informa (Tabla 2.3) el promedio entre los valores obtenidos.

#### Resultados

En la Tabla 2.3 se muestran los resultados obtenidos para cada fango,

**Tabla 2.3.** Porcentaje de agua, sólidos y densidad de fangos.

Muestra	A (%)	S (%)	Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	
			Fangos	Sólidos
CH1	71,84	28,16	1,18	2,34
CH2	60,80	39,20	1,38	2,07
M6	63,62	42,65	1,34	2,19

### Discusión

Comparando las muestras procedentes de la Laguna Mar Chiquita, observamos que CH1 presenta un mayor contenido de agua que CH2. La mayor proporción de sales que tiene CH1 justifica la mayor capacidad de retención de agua, tal como lo vimos en los valores de conductividad y como se verá más adelante en los resultados de DRX, que muestran la diferencia en el contenido salino.

El contenido de agua para M6 puede estar asociado a los minerales arcillosos que contiene, tal como la CATAE que le dio origen, que presenta una alta capacidad para retener agua, dadas sus características superficiales hidrofílicas.

La densidad de CH2 es mayor debido al mayor contenido de cenizas o componentes inorgánicos (ver sección 2.2.3), y el menor valor lo presenta CH1 que está relacionado a su mayor contenido de agua.

#### **2.1.3. Color**

El color es una de las características morfológicas más importantes, fácil de determinar y relevante en la identificación taxonómica de los suelos, y en los fangos de uso terapéutico está muy asociado a la aceptabilidad por parte del paciente.

El color de los suelos, fangos y arcillas guarda una estrecha relación con los componentes sólidos: materia orgánica, textura, composición mineralógica, morfología, presencia de carbonatos y sales; que dotan a los materiales de su color característico<sup>25</sup>.

### Procedimiento

La medición de color de fangos secos y arcillas se realizó con un fotocolorímetro Minolta modelo CR 400 (Konica Minolta Sensing Inc, Japon), el cual se muestra en la Figura 2.2, utilizando el iluminante C y 2° de ángulo de observador. El instrumento se estandarizó con una placa cerámica blanca. Cada muestra se colocó en un vial de vidrio en la misma cantidad y se realizó la medición de color sobre un fondo blanco. Se registraron los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  del espacio CIELAB, donde  $L^*$  indica luminosidad,  $a^*$  cromaticidad sobre un eje que va del verde (-) al rojo (+) y  $b^*$  cromaticidad sobre un eje que va del azul (-) al amarillo (+). A partir de estos valores numéricos se calcularon las funciones de color “croma” ( $C^*_{ab}$ ) y el “ángulo de tono” ( $h_{ab}$ ) usando las siguientes ecuaciones:

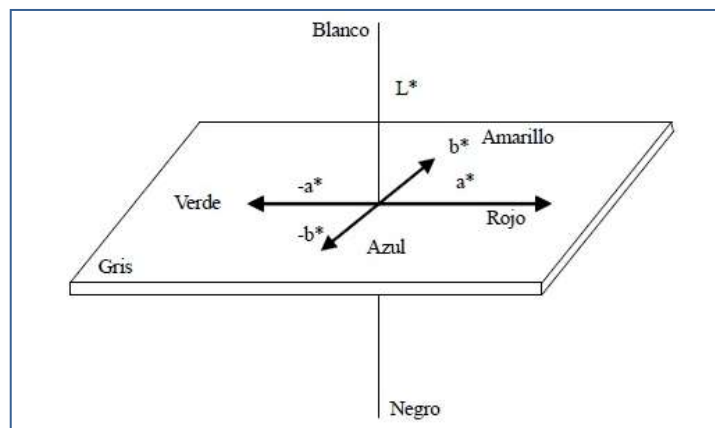
$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$$

$$h_{ab} = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$



**Figura 2.2.** Fotocolorímetro Minolta modelo CR 400.

A continuación, Figura 2.3, se muestran las coordenadas del espacio de color CIELAB ya mencionadas:



**Figura 2.3.** Espacio de color CIELAB.

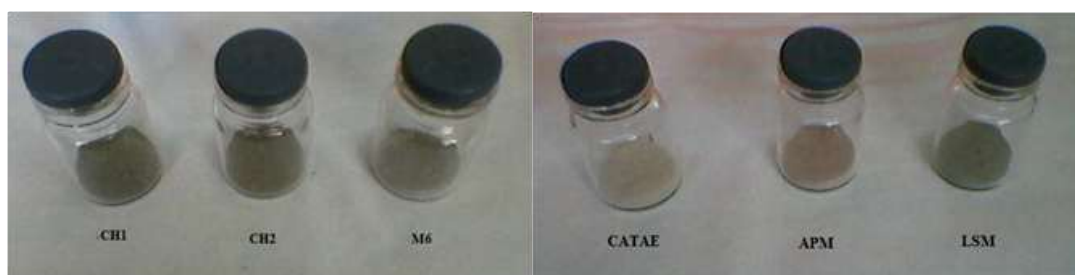
### Resultados

En la Tabla 2.4 se exponen cada una de las medidas detectadas por el fotocolorímetro y calculadas a partir de las ecuaciones correspondientes.

**Tabla 2.4.** Resultados de los parámetros de color.

Muestras	L*	a*	b*	C* <sub>ab</sub>	h <sub>ab</sub> (°)
CH1	58,41	-0,42	8,49	8,50	92,83
CH2	55,79	-0,06	8,13	8,13	90,42
M6	59,16	0,23	6,05	6,05	87,82
CATAE	77,38	0,15	12,50	12,50	89,31
APM	67,52	4,46	11,48	12,32	68,77
LSM	61,10	-0,53	6,56	6,58	94,62

En la Figura 2.4 se observan los colores característicos de las muestras para las cuales se determinaron los parámetros de color.



**Figura 2.4.** Colores característicos de las muestras.

### Discusión

Los resultados indican que la luminosidad ( $L^*$ ), que mide la capacidad de reflejar la luz del negro al blanco (0-100), varía en un rango desde 55,79 a 77,38; el menor valor corresponde a la muestra CH2 y el mayor a la muestra CATAE.

Si bien los valores negativos de  $a^*$  para las muestras CH1, CH2 y LSM indican un leve desplazamiento hacia el verde y los valores positivos de  $a^*$  para M6 y APM levemente desplazados hacia el rojo; como todos estos resultados se encuentran cercanos al cero, se tiene predominancia del color gris. Por otro lado la muestra APM se encuentran sobre la coordenada del rojo, siendo la que presenta el mayor valor de  $a^*$ , con un color más vivo o limpio.

El valor de  $b^*$  varía en un rango desde 6,05 a 12,50 que corresponde al color amarillo. El menor valor es característico de la muestra M6 y el mayor a CATAE.

La función croma,  $C^*$ , es la expresión relativa o la fuerza del color espectral y aumenta de acuerdo a la disminución de los grises. El menor valor de este parámetro se obtuvo para M6 seguido de LSM, mientras que el mayor valor fue característico de CATAE.

Para los fangos es deseable una mayor capacidad de absorción de la radiaciones electromagnéticas, cuya energía puede ser cedida al paciente luego de su aplicación y exposición al sol o a lámparas luminosas en tratamientos de spa; más adelante analizaremos la capacidad de ceder esta energía en forma de calor, mediante las curvas de enfriamiento. La absorción de la luz se relaciona de forma inversa con la luminosidad.

Se observa que el fango CH2 presenta mayor capacidad de absorción de la luz (menor luminosidad) seguido por CH1, absorbiendo la mayor parte de las radiaciones electromagnéticas que inciden sobre la superficie, lo cual le otorga el color gris característico. Por otro lado, M6 presenta menor luminosidad y croma que CATAE y APM; mostrando una importante mejoría en el proceso de maduración con respecto a estos parámetros. Comparando M6 con LSM, también sus parámetros son ligeramente mejores, es decir, valores  $L^*$  y  $C^*$  menores.

Una interesante consecuencia lograda durante el proceso de maduración consiste en que los materiales naturales, CATAE y APM, con tonalidades muy diferentes a las de los fangos grises del sistema natural de Copahue, alcanzan en el fango madurado M6 una característica de color aceptable, en cuanto a los criterios de satisfacción por parte de los pacientes.

Por lo tanto los tres fangos analizados, CH1, CH2 y M6 alcanzan parámetros de color propicios para su aplicación, reflejados en los parámetros de luminosidad y croma, relacionados a su vez de forma inversa a la capacidad de absorber la luz.

## **2.2. Caracterización mineralógica**

### **2.2.1. Difracción de Rayos X**

La *difracción de Rayos X* (DRX) es la técnica más ampliamente utilizada para la caracterización de minerales que presentan una estructura cristalina, es decir que sus componentes están ordenados espacialmente. Esta técnica se basa en la interferencia de un haz de rayos X con la red cristalina. Las longitudes de onda son muy pequeñas (del orden de  $1 \text{ \AA}$ ) y su valor depende del metal empleado para la generación de rayos X.



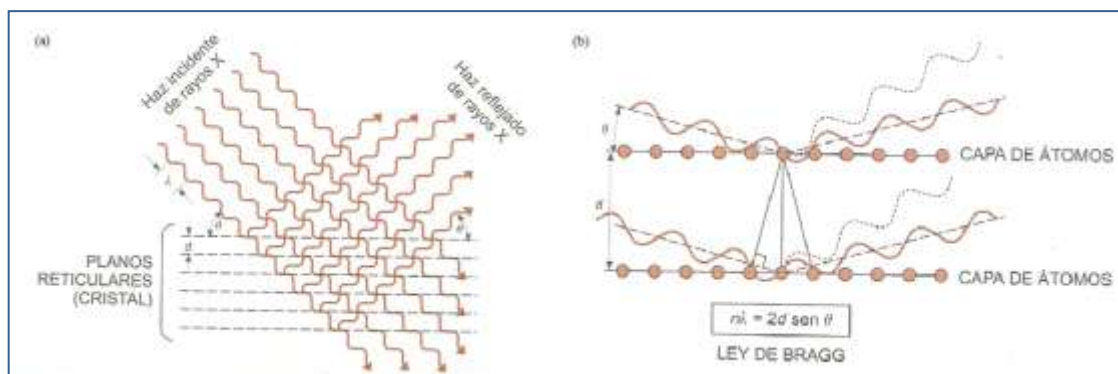
El haz de rayos X pasa a través de una partícula mineral y es dispersado por los átomos que constituyen la red cristalina. A determinados ángulos de incidencia los rayos X dispersados están en fase originando un haz secundario intensificado, lo cual produce el fenómeno de difracción, el cual puede ser asimilado a una especie de reflexión de los rayos X por los planos de átomos.

La relación entre la radiación X y la materia cristalina está dada por la ley de Bragg, que se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde  $n$  es un número entero (orden de reflexión, generalmente de valor 1),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es el espaciado en angstroms (Å) entre planos reticulares paralelos y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

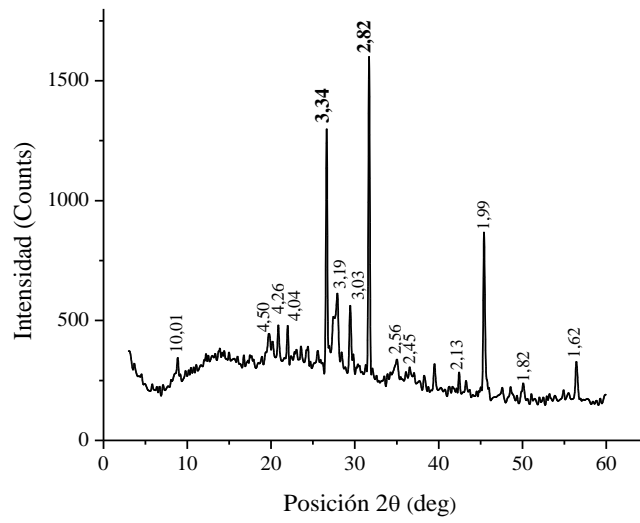
Los rayos X son difractados por el cristal sólo para los ángulos  $\theta$  que satisfacen la ecuación de la ley de Bragg, en cualquier otro caso se produce interferencia destructiva<sup>26</sup>. En la Figura 2.5 se esquematiza este fenómeno.



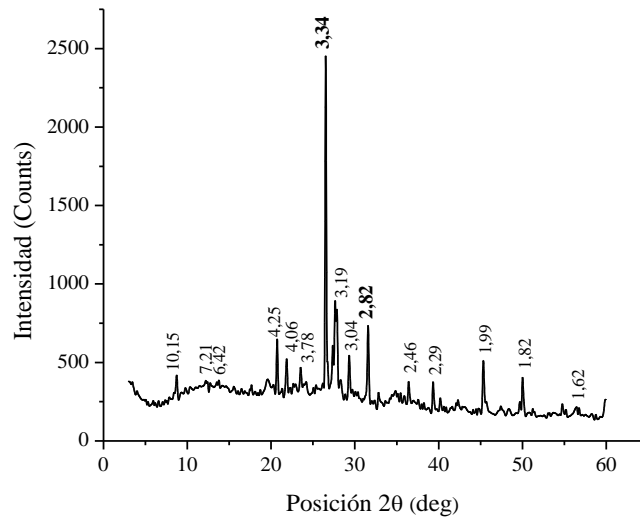
**Figura 2.5.** Fenómeno de difracción de rayos X. (a) Interacción de los rayos X con la materia cristalina. (b) Ley de Bragg

### Resultados

Los espectros de DRX obtenidos para las muestras CH1 y CH2 con las señales características (en las cuales se especifica el espaciado  $d$  en Å), se muestran en las Figuras 2.6 y 2.7 respectivamente.



**Figura 2.6.** DRX muestra CH1.



**Figura 2.7.** DRX muestra CH2.

En la Tabla 2.5 se detalla los minerales presentes para cada una de las muestras, sin especificar la proporción encontrada de los mismos, a causa de limitaciones en el instrumental.

**Tabla 2.5.**Minerales identificados en fangos y arcillas mediante DRX.

	Minerales ↓ Muestras →	CH1	CH2	M6*	LS**	CATAE	APM
<b>Silicatos</b>	Cuarzo: SiO <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Mica (Illita, Muscovita): KAl(OH,F) <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	✓	✓	✓			
	Feldespatos: KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	✓	✓	✓	✓		
	Caolinita: Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>			✓	✓		✓
	Esmectita: (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>				✓	✓	
	Minerales arcillosos no diferenciados	✓	✓	✓			
<b>Cloruros</b>	Halita NaCl	✓	✓				
<b>Sulfatos</b>	Glauberita Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CaSO <sub>4</sub>	✓	✓				
	Yeso CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O					✓	
	Sulfohalita Na <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> FCI	✓	✓				
	Alunita KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>			✓	✓		
<b>Sulfuros</b>	Pirita FeS <sub>2</sub>			✓	✓		
	Azufre S			✓	✓		

\*Datos obtenidos de análisis previos durante el estudio de las diferentes etapas de maduración del baño 9.

\*\*Baschini M., Pettinari G., Vallés J., Aguzzi C., Cerezo P., López-Galindo A., Setti M., Viseras C. *Suitability of natural sulphur-rich muds from Copahue (Argentina) for use as semisolid health care products.*

## Discusión

Según las Figuras 2.6 y 2.7, los componentes mayoritarios para los fangos con origen en la laguna Mar Chiquita son halita (2,82 Å) y cuarzo (3,34 Å). Se encuentra una importante diferencia en cuanto a la mayor proporción de halita para el fango CH1, seguido de cuarzo; mientras que CH2 tiene un mayor contenido de cuarzo y en segundo lugar halita. En menor proporción, ambas muestras presentan minerales arcillosos, mica, glauberita, feldespatos y sulfohalita en el mismo orden de abundancia.

La muestra M6 tiene como componente mayoritario azufre que se incorpora a partir del proceso de maduración. También se detecta caolinita por el aporte de APM, uno de sus materiales de partida. Sin embargo, no se identifica la presencia de esmectita (aportada por CATAE), que puede encontrarse dentro de los minerales arcillosos no diferenciables. Esto puede estar asociado al ataque ácido que sufren los minerales en este sistema, siendo más sensible CATAE que APM.

El fango LSM presenta en mayor proporción azufre y esmectita. Esto nos arroja como principal diferencia el mayor contenido de minerales arcillosos (como esmectita) en el fango natural LSM que en el fango madurado M6.

Por otro lado, podemos observar que los fangos LSM y M6 contienen azufre que se presenta en sus tres estados de oxidación: azufre elemental  $S^0$ , sulfuros  $S^{2-}$  y sulfatos  $(SO_4)^{2-}$ . Las muestras CH1 y CH2 contienen únicamente sulfatos, presentes en los minerales glauberita y sulfohalita.

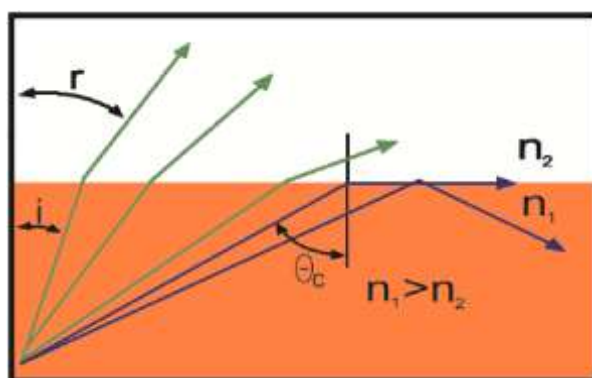
En cuanto al fango madurado en Copahue, resulta de trascendental importancia la incorporación de azufre al sistema, componente característico de los fangos naturales. Adicionalmente, la presencia de alunita y piritita aportan mayores semejanzas con los fangos naturales, como LSM, contribuyendo inclusive a las características de color de los mismos.

### **2.2.2. Espectroscopia ATR**

La interacción entre la radiación y la materia puede provocar tres fenómenos: absorción, transmisión y reflexión. Las técnicas convencionales de IR miden la absorbancia o transmitancia de la muestra cuando incide una radiación electromagnética, sin embargo se han desarrollado técnicas que miden el fenómeno de reflexión en la muestra, tal como lo hace la técnica de *Reflectancia Total Atenuada* (ATR, por sus siglas en inglés). Se define reflectancia<sup>27</sup>  $\rho$  (o poder de reflexión), a la relación entre la intensidad de la radiación reflejada ( $I_R$ ) y la de la radiación incidente ( $I_0$ ) en la interfase.

$$\rho = \frac{I_R}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$

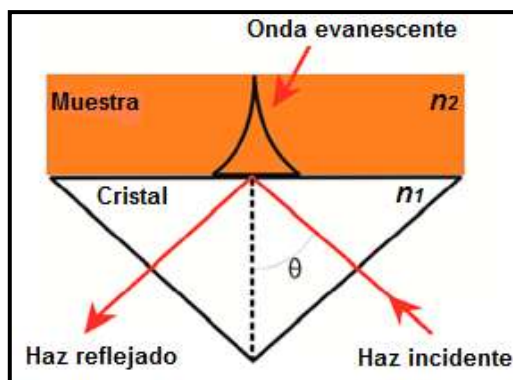
La reflexión puede ser interna o externa (difusa y especular). La espectroscopia ATR se basa en la reflexión interna, la cual ocurre cuando un haz de radiación incide desde un medio más denso (con un alto índice de refracción,  $n_1$ ) en un medio menos denso (con un menor índice de refracción,  $n_2$ ); la fracción de haz incidente reflejado aumenta a medida que se incrementa el ángulo de incidencia. Cuando dicho ángulo es mayor que el ángulo crítico  $\theta_c$ , la radiación incidente se refleja totalmente en la interfase, dando como resultado una total reflexión interna, tal como se muestra en la Figura 2.8.



**Figura 2.8.** Fenómeno de reflexión interna con variación del ángulo de incidencia.

En ATR se utiliza como elemento de reflexión interna un cristal con un alto índice de refracción ( $n_1$ ) y excelentes propiedades de transmisión de IR (cristal IRE) que se coloca en estrecho contacto con la muestra. La reflexión interna total (a un ángulo de incidencia mayor al crítico) en la interfase muestra-IRE crea una "onda evanescente" que penetra en la muestra (ver Figura 2.9), que es el medio con índice de refracción más bajo ( $n_2$ )<sup>28</sup>.

La ventaja con respecto a la técnica de IR convencional se basa en que la muestra se coloca directamente sobre el porta muestra. No se necesita una preparación previa de la misma como en el caso del IR convencional (por dispersión), en el que es necesaria la preparación de pastillas de KBr, las cuales se preparan con una mayor cantidad de muestra en comparación a la que se precisa para obtener un espectro mediante ATR.



**Figura 2.9.** Fenómeno de reflexión interna total en la interfase muestra-cristal.

### Procedimiento

Los espectros ATR se obtuvieron con un espectrofotómetro de infrarrojo (Figura 2.10). El equipo tiene un pequeño orificio con un cristal de ZnSe (seleniuro de cinc) para colocar la muestra, que permite el análisis de una pequeña cantidad de muestra. Una vez colocada la muestra debe ajustarse la perilla de la prensa para obtener un buen contacto entre la muestra y el cristal de ZnSe.

Las mediciones de reflectancia se realizaron en el rango de  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  (IR medio).

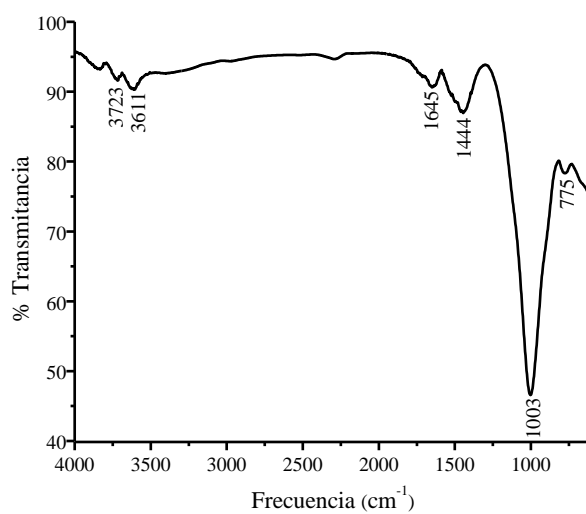


**Figura 2.10.** Equipo utilizado en espectroscopia ATR.

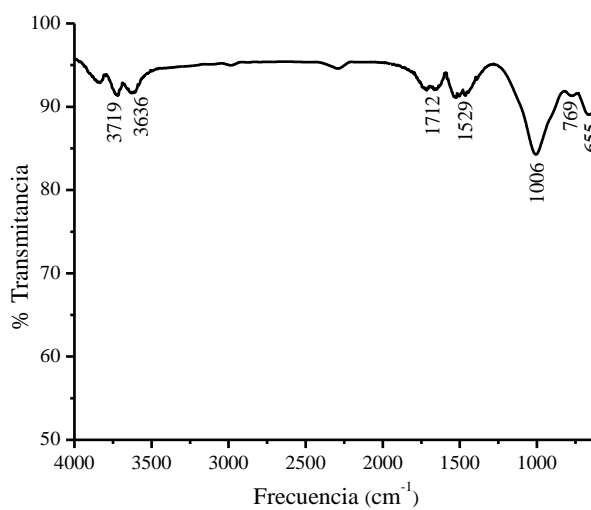
### Resultados

Los espectros para cada una de las muestras analizadas se observan en las Figuras 2.11 a 2.13.

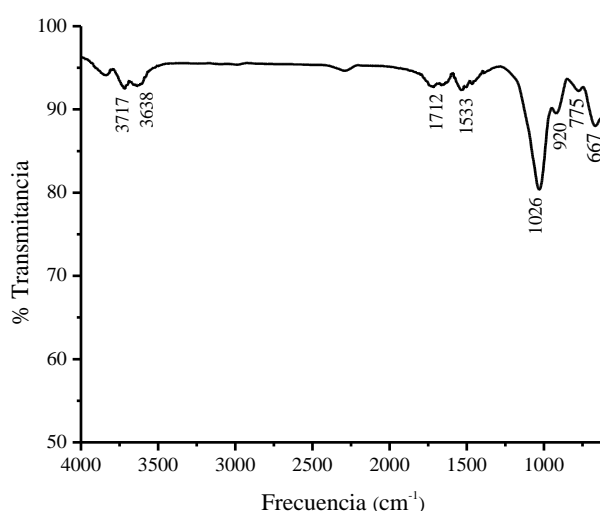
En dichos espectros aparecen señales características de vibraciones, tensiones, estiramientos de enlaces covalentes definidos, que se presentan también en materiales puros analizados por el equipo de trabajo, los cuales se detallan en la Tabla 2.6



**Figura 2.11.** ATR muestra CH1.



**Figura 2.12.** ATR muestra CH2.



**Figura 2.13.** ATR muestra M6.

**Tabla 2.6.** Señales características de los espectros ATR.

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Enlace	Muestra
3638-3611	Estiramiento de OH internos*	CH1- CH2- M6
1712-1664	Característico de grupos (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-*</sup> **	CH2
1645	Enlaces O-H*	CH1
1533-1529	Característico de grupos (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-*</sup> **	M6- CH2
1444	Característico de CO <sub>3</sub> <sup>**</sup>	CH1
1028-1001	Estiramiento Si-O en el plano*	CH1- CH2-M6
920	Deformación AlAlOH*	M6
775-769	Estiramiento Si-O cuarzo*	CH1- CH2- M6
667	Si-O*	M6
655	Deformación enlace Mg-OH*	CH2

\* Madejov, J., Komadel, P. *Baseline studies of the clay minerals society source Clays: infrared methods* (2001)

\*\* En el apéndice A se muestran los espectros ATR de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Discusión

Las muestras presentan las señales correspondientes a los enlaces Si-O y OH características de los silicatos y minerales arcillosos que se encuentran en cada una de ellas, según lo expuesto en la Tabla 2.5 de DRX. También se encontraron algunas señales



similares a las que se obtuvieron en el análisis de las muestras patrón de sales como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (mostradas en el Apéndice A).

Para el caso de CH2 se detecta una señal a la frecuencia de  $655\text{ cm}^{-1}$  que, si bien puede atribuirse a la presencia de Mg, no se ha encontrado evidencia de su presencia en la DRX. Según los resultados presentados en la sección 2.2.1, para la muestra M6 no se detectó CATAE mediante DRX lo cual puede estar asociado a una modificación en su estructura cristalina durante el proceso de maduración, que no permite que pueda ser identificada mediante esta técnica. Sin embargo, utilizando ATR se obtuvo una señal que puede estar asociada a la arcilla montmorillonita. Esta se encuentra a  $920\text{ cm}^{-1}$  y corresponde a la deformación  $\text{AlAlOH}$ .

### ***2.2.3. Análisis químico***

El análisis cuali-cuantitativo de analitos o compuestos se realizó mediante *espectrometría de fluorescencia de rayos X* (EFRX), la cual es una técnica de espectroscopía atómica.

La identificación de compuestos está basada en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio. Al producirse la excitación del átomo, pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos, las cuales son características de cada analito en particular.

El análisis cuantitativo de diferentes elementos o compuestos se puede llevar a cabo utilizando métodos espectroscópicos de absorción y emisión. En los casos de espectroscopia de emisión, donde se incluye la EFRX, se cuantifica la energía liberada en forma de fluorescencia cuando el electrón pasa de un orbital de mayor energía a otro de menor energía<sup>29</sup>.

También se determina la pérdida por calcinación (PPC), que indica el contenido de compuestos volátiles, como por ejemplo carbonatos (que se descomponen liberando  $\text{CO}_2$ ), azufre, sulfuros y sulfatos (que se descomponen liberando  $\text{SO}_2$ ), y materia orgánica. Este parámetro está relacionado directamente con las propiedades térmicas como se verá más adelante.

#### **Procedimiento**

Los análisis cuali-cuantitativos fueron realizados empleando un Espectrómetro Dispersivo en Energía Shimadzu, modelo EDX-800HS, mediante el método de parámetros

fundamentales, en el laboratorio del Asentamiento Universitario Zapala, perteneciente a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue.

La PPC se efectuó en horno mufla a 1000 °C durante una hora. El porcentaje de cenizas (C) es el contenido de componentes sólidos después de su incineración, es decir que se obtiene a partir de la siguiente relación:  $C = 100 - PPC$ .

### Resultados

En la Tabla 2.7 se exponen los resultados obtenidos para el análisis químico de las muestras de fangos.

**Tabla 2.7.** Análisis químico de muestras de fangos.

Muestra → % ↓	CH1	CH2	M6
<b>SO<sub>3</sub></b>	3,40	2,52	30,18
<b>SiO<sub>2</sub></b>	37,62	50,60	6,90
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,22	14,17	4,13
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	7,25	3,89	-
<b>CaO</b>	4,32	4,61	0,03
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,27	3,80	0,35
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,37	2,79	0,10
<b>MgO</b>	2,32	2,47	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,45	0,59	0,14
<b>MnO</b>	0,06	0,07	-
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,04	0,02	tr
<b>SrO</b>	0,03	0,03	tr
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,01	0,01	tr
<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	0,01	0,01	-
<b>ZnO</b>	tr	0,01	-
<b>CuO</b>	-	0,01	-
<b>Cl</b>	6,81	3,04	-
<b>PPC</b>	20,81	11,33	57,35

## Discusión

Conforme a datos previamente publicados sobre los fangos del sistema termal Copahue<sup>19</sup>, cabe destacar que del análisis químico realizado al fango natural LSM se obtuvo como resultado un 39% m/m de azufre y una pérdida por calcinación del 51% m/m.

Se pueden observar grandes diferencias entre los fangos originarios de la laguna Mar Chiquita y del sistema termal Copahue. Por un lado M6 presenta un alto contenido orgánico y de azufre, lo cual se refleja en la elevada PPC. Por otro lado, los fangos CH1 y CH2 tienen un alto porcentaje de minerales de Si y Al tal como se observó en los resultados de DRX, y por lo tanto una baja PPC. También se tiene una elevada presencia de Na y Cl en estos dos materiales debido a la cantidad de sales depositadas junto con el resto de los minerales. Se verá posteriormente, al analizar la composición de las aguas, que es el NaCl la sal predominante entre las disueltas en el agua de la laguna Mar Chiquita.

En cuanto a las diferencias presentadas entre CH1 y CH2, concuerdan con los resultados de DRX; CH1 presenta mayor contenido de Na, Cl y menor contenido de Si y Al, es decir que tiene mayor proporción de sales (NaCl) y menor proporción de cuarzo que CH2. En cuanto a la PPC, observamos que es mayor en CH1. Esto tiene una importante influencia en las propiedades térmicas, lo cual se discute en la siguiente sección.

## **2.3. Propiedades**

### ***2.3.1. Propiedades térmicas- curvas de enfriamiento***

Una de las propiedades más importante de los peloides es su cinética de enfriamiento, requiriendo que la misma sea lo más lenta posible. Esto se debe a que el calor aportado por el fango es un agente terapéutico y, por lo tanto, es deseable que se mantenga a una temperatura superior a la temperatura corporal durante el tiempo de aplicación al paciente. La temperatura de aplicación habitualmente es de 42 a 45°C, pudiendo alcanzar en algunos casos los 50°C<sup>30</sup>.

En términos farmacológicos, los excipientes son: “aquellas materias que se añaden a los principios activos para servirles de vehículo, posibilitar su preparación y estabilidad, modificar sus propiedades organolépticas o determinadas propiedades fisicoquímicas y mejorar su biodisponibilidad”. Los excipientes mejoran la eficacia y la tolerancia de los principios activos<sup>31</sup>.

En un peloide, se considera al agua como el principio activo responsable de su acción termoterápica debido a su gran calor específico mientras que la fase sólida se la considera como el excipiente que le sirve de vehículo, mejorando su eficacia y tolerancia por el paciente, al moderar la transmisión de calor, con una textura y sensación agradable al aplicarlo sobre la piel<sup>32</sup>.

El elevado calor específico del agua, que presenta un valor de 4,179 J/g K a 25°C, y también su elevado coeficiente de conductividad térmica, hace imposible aplicarla directamente a un paciente a una temperatura de 45°C, que es una temperatura habitual de aplicación del fango. Por otro lado, los compuestos sólidos que entran a formar parte de los peloides (como la arcilla, el óxido de aluminio, el óxido de hierro, el óxido de magnesio, etc.) tienen un calor específico entre 4 y 6 veces menor que el agua. Por lo tanto, la capacidad calorífica en los peloides es tanto más baja cuanto mayor es el componente mineral y está directamente relacionada con la hidratación<sup>33</sup>.

La ecuación propuesta por Silvestr Prát y Bohumil Brozek<sup>34</sup>, permite calcular el *calor específico*  $c$  (J/kg K), definido como la cantidad de calor necesario por unidad de masa para elevar o disminuir un grado la temperatura, que está en función de su contenido en agua y cenizas.

$$c=1,26023+0,02926 A-0,00628 C+0,000063 AC$$

Siendo  $A$  el porcentaje en peso de agua en el peloide y  $C$  el porcentaje en peso de cenizas.

El *coeficiente de conductividad térmica*  $\lambda$  de un peloide, también puede calcularse en función de su contenido de agua y cenizas. Este parámetro se define como la cantidad de calor, que por unidad de superficie y de tiempo, atraviesa un plano perpendicular al gradiente de temperatura, cuando este es igual a la unidad. Se expresa en W/m K y puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$\lambda=2,85 \cdot 10^{-2}+7,74 \cdot 10^{-3} C+5,11 \cdot 10^{-3} A-7,74 \cdot 10^{-5} AC$$

Lewis introdujo el concepto de *retentividad*  $R$ <sup>33</sup>, el cuales útil para conocer la velocidad de cesión de calor de un fango. Esta se define como el tiempo que tarda la unidad de volumen de un fango en disminuir un grado su temperatura cuando la pérdida de calor por segundo es igual al coeficiente de conductividad térmica, y se determina mediante la siguiente expresión:

$$R = \frac{C_{vol}}{\lambda}$$

Siendo  $C_{vol}$  la capacidad calorífica volumétrica ( $J/m^3 K$ ) y  $\lambda$  la conductividad térmica ( $W/K m$ ). Las unidades de  $R$  son ( $s/m^2$ ).

Mediante estas ecuaciones se pueden obtener los parámetros que definen las propiedades térmicas de los fangos. Otra forma de análisis se puede realizar a partir de las *curvas de enfriamiento*.

La cesión de calor de los fangos se rige por la *ley del enfriamiento de Newton*, en la que la velocidad de pérdida de temperatura de un cuerpo caliente (fango) es proporcional a la diferencia entre su temperatura y la del foco frío, que es el paciente que mantiene fisiológicamente su temperatura a unos  $36^\circ C$ . La ecuación de Newton se cumple cuando la diferencia de temperaturas entre el foco caliente y el foco frío no es demasiado grande tal como ocurre en los peloides-pacientes.

La ley de Newton sigue la ecuación diferencial:

$$\frac{dT}{dt} = -k (T - T_0)$$

Siendo,

- $T$  la temperatura instantánea del cuerpo que se enfría, que en este caso es el fango
- $T_0$  la temperatura del foco frío, en este caso el paciente
- $k$  es una constante que define el ritmo de enfriamiento del fango

La solución a esta ecuación diferencial es:

$$T(t) = T_0 + A e^{-k(t-t_0)}$$

En la que:

- $A$  es la amplitud térmica, diferencia entre la temperatura inicial del peloide ( $T_i$ ) y la del paciente ( $T_0$ ),

$$A = T_i - T_0$$

- $k$  será igual a  $1/t_r$ , donde  $t_r$  se denomina *tiempo de relajación* y se define como el tiempo necesario para que la magnitud en decrecimiento exponencial  $T(t)$ , disminuya su valor

inicial  $T_i$ , en un 63,22 % de la amplitud  $A$ . Un valor grande del tiempo de relajación,  $t_r$ , indica una menor velocidad de cesión de calor.

Conociendo la velocidad de enfriamiento  $k$  para un fango en particular, también es posible obtener el calor específico, tal como se describe a continuación.

### Procedimiento

Se realizaron las curvas de enfriamiento para las muestras de fangos en su estado natural y para una pasta de CATAE en agua destilada al 20%. Las mismas se llevaron a cabo en un baño termostático a 35°C, utilizando un sensor de temperatura Testo 175 T3 2010 sensor Termopar Cu-CuNi. Se calentó cada muestra en un baño de agua hasta una temperatura de 70°C dejando unos minutos para la homogeneización de la misma, luego se sumergió en el baño termostático y se tomaron mediciones cada 10 segundos hasta alcanzar una temperatura de 36°C. Para graficar cada curva de enfriamiento se utilizó el rango de valores entre 45 y 36°C. En la Figura 2.14 se muestran los equipos utilizados.

La curva *temperatura vs tiempo* se obtiene gráficamente y de ella se halla la ecuación que mejor se ajusta a dicha curva experimental, que en este caso fue una linealización<sup>35</sup>, cuyos detalles se exponen en el Apéndice B. De esta manera resulta posible obtener la velocidad de enfriamiento para cada muestra.



**Figura 2.14.** Equipamiento utilizado para determinación de las curvas de enfriamiento.

La pasta de bentonita al 20% es utilizada como referencia para determinar una constante  $p$  característica del equipo utilizado<sup>36</sup>,

$$p = c_p m k$$

Siendo  $c_p$  el calor específico de la pasta de bentonita,  $m$  la masa y  $k$  la constante de enfriamiento determinada a partir de su curva de enfriamiento.

El calor específico se puede calcular como<sup>35,36</sup>

$$c_p = 0,20 c_b + 0,80 c_a$$

siendo  $c_b$  y  $c_a$  los calores específicos de CATAE y del agua, respectivamente. Tomando los valores de  $c_b = 0,77 \text{ J/g K}^{36}$  y  $c_a = 4,18 \text{ J/g K}$ , se obtiene  $c_p = 3,50 \text{ J/g K}$ .

El valor de  $p$  obtenido es utilizado para determinar el calor específico de cada fango.

### Resultados

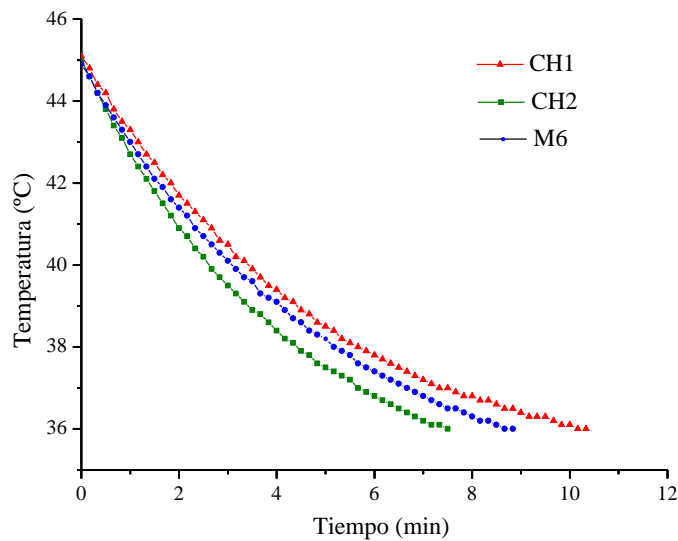
En la Tabla 2.8 se exponen los resultados de los parámetros que determinan las propiedades térmicas para cada fango; por un lado, aquellos que fueron obtenidos utilizando las ecuaciones propuestas por Prat y Brozek; por otro lado los que se obtuvieron a partir de las curvas de enfriamiento. También se muestran los resultados de porcentaje en agua (A) y ceniza (C) ya presentados en secciones anteriores.

**Tabla 2.8.** Parámetros de las propiedades térmicas de los fangos.

	<b>Parámetro</b>	<b>CH1</b>	<b>CH2</b>	<b>M6</b>
<b>Ecuaciones</b>	<b>c</b> (J/kg K)	3223	2822	3024
	<b>C<sub>vol</sub> 10<sup>6</sup></b> (J/m <sup>3</sup> K)	3,82	3,90	4,06
	<b>λ</b> (W/m K)	0,57	0,61	0,47
	<b>R 10<sup>6</sup></b> (s/m <sup>2</sup> )	6,72	6,41	8,58
<b>Curvas de enfriamiento</b>	<b>masa</b> (g)	44,99	45,61	45,68
	<b>A</b> (°C)	10,47	10,52	9,90
	<b>K</b> (min <sup>-1</sup> )	0,22	0,29	0,24
	<b>t<sub>r</sub></b> (min)	4,54	3,45	4,16
	<b>c</b> (J/kg K)	3447	2580	3112
	<b>Error relativo* c (%)</b>	6,95	8,57	2,91
	<b>A (%)</b>	71,84	60,80	63,62
	<b>C (%)</b>	79,19	88,67	42,65

\* El error relativo de los calores específicos fue calculado tomando como valor referencia aquel que fue obtenido mediante las ecuaciones de Prat y Brozek.

En la Figura 2.15, se muestran las curvas de enfriamiento obtenidas para los fangos CH1, CH2 y M6. La curva de enfriamiento obtenida para la pasta de bentonita se muestra en el Apéndice B.



**Figura 2.15.** Curvas de enfriamiento de fangos.

### Discusión

A partir de los resultados expuestos podemos concluir lo siguiente:

- CH1 presenta el valor de calor específico más elevado, esto se puede asociar a que contiene el mayor porcentaje de agua (72%).Seguido por M6 que tiene 64% de agua y por ultimo CH2 con 61% de agua. Comparando las muestras CH2 y M6, que presentan un contenido de agua aproximados, el mayor valor de calor específico de M6 también puede atribuirse al menor porcentaje de cenizas.
- El coeficiente de conductividad térmica es mayor para peloides con alto porcentaje en cenizas, tal es el caso de CH2. Además, según los datos de DRX, presenta mayor contenido de cuarzo (mineral que presenta un alto coeficiente de conductividad térmica) que CH1, lo cual hace aumentar el valor de este parámetro. La muestra M6 tiene el menor valor de  $\lambda$ , debido a su menor % de cenizas y menor proporción de cuarzo si lo comparamos con las muestras procedentes del sistema salobre Mar Chiquita.
- La retentividad calorífica es mayor para los fangos con menor porcentaje de cenizas como es el caso de M6.Luego se encuentra CH1 y CH2, lo cual se debe al menor contenido de cenizas de CH1 con respecto a CH2.Debemos tener en cuenta que este parámetro está relacionado con la capacidad de cesión de calor por unidad de volumen.
- Según los resultados obtenidos para las curvas de enfriamiento, realizadas con aproximadamente la misma cantidad de masa para cada fango, CH1 tiene menor velocidad de enfriamiento, seguido de M6 y luego CH2.



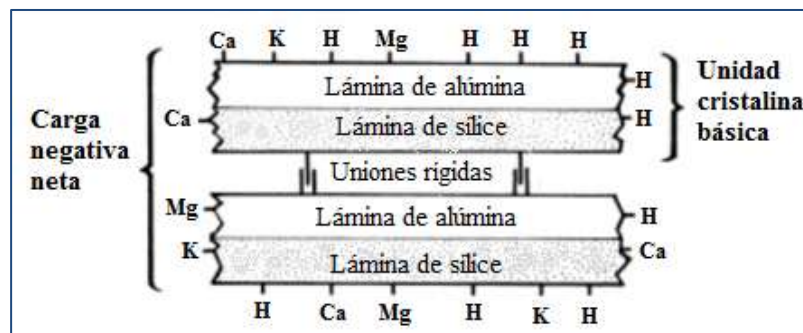
- Los valores de calores específicos obtenidos mediante las dos vías difieren entre sí en un porcentaje menor al 10%, sin embargo los valores obtenidos siguen el mismo orden, CH2, M6 y CH1 en forma creciente.

### 2.3.2. Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como un proceso físico químico por el cual las partículas sólidas del suelo o fango adsorben cationes de la fase acuosa liberando al mismo tiempo otros iones en cantidades equivalentes, estableciéndose el equilibrio químico entre ambas fases. La CIC refleja la suma total de los cationes intercambiables de un suelo o fango; depende de la cantidad y tipo de material arcilloso, del contenido de materia orgánica y de cualquier otro material con propiedades adsorbentes contenido dentro de la muestra analizada.

Los minerales arcillosos y los componentes orgánicos y metal-orgánicos en los suelos presentan importantes propiedades como la adsorción, absorción e intercambio de iones en el suelo, carga neta negativa, fijación de cationes, etc. Si bien otros tipos minerales, como la arena, tienen CIC, esta es muy baja si se compara con la que presentan dichos minerales arcillosos o componentes orgánicos.

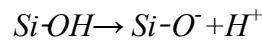
En general, las arcillas tienen carga neta negativa, tal como se muestra en la Figura 2.16. Este es el caso de una arcilla no expandible, como la caolinita, en la cual no hay absorción de cationes entre unidades cristalinas<sup>22</sup>.



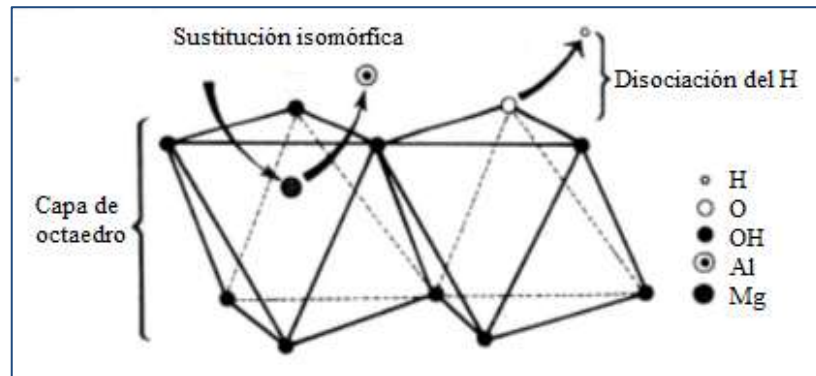
**Figura 2.16.** Esquema de una arcilla no expandible, se indican los cationes adsorbidos por la carga negativa.

En las estructuras cristalinas de las arcillas (octaedros y tetraedros), cuando un ion de radio iónico similar y de menor valencia desplaza a otro elemento iónico de su posición original en la lámina, se produce un desbalance de cargas que le confiere una carga negativa neta. Este fenómeno se denomina sustitución isomórfica. Un ejemplo es el caso del  $Mg^{2+}$  que sustituye al  $Al^{3+}$  en una capa de octaedros. También se producen rupturas de

enlaces en los bordes de las láminas, ya que los iones  $H^+$  se pueden dissociar de los grupos OH quedando la estructura cristalina con una carga negativa:

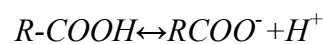


Este mecanismo varía con el cambio de pH de la solución del fango. Los dos tipos de cargas adquiridas permiten a las arcillas adsorber cationes del medio; esto se esquematiza en la Figura 2.17.



**Figura 2.17.** (a) Sustitución del ion  $Al^{3+}$  en la capa octaédrica de la estructura cristalina.  
(b) Disociación del H que formaba parte del grupo OH.

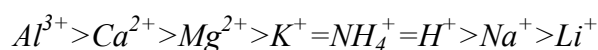
Cabe aclarar que las partículas orgánicas del suelo (humus) tienen un comportamiento similar a los minerales arcillosos, pudiendo adsorber o retener cationes disueltos y disponibles en la solución del suelo. Esta capacidad se debe a la disociación de los grupos funcionales orgánicos, como los carbonilos ( $R-C=O$ ), alcoholes ( $R-C-OH$ ) y carboxilos ( $R-COOH$ ); siendo estos últimos los más importantes<sup>23</sup>:



Las arcillas pueden retener cationes en su superficie externa, como la caolinita, cuya organización estructural y la unión de puentes de hidrógeno no permite su expansión y la captura interlaminar de cationes, por lo que presenta una baja CIC. Este mecanismo de retención se llama adsorción y es un fenómeno de superficie. Otras arcillas pertenecientes al grupo de las esmectitas son capaces de retener cationes no sólo en su superficie sino también inter e intralaminarmente, lo cual les confiere un mayor valor de CIC.

El tipo de ion (catión) que es adsorbido por una arcilla dependerá de sus características. En general los iones divalente y trivalente ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) son más fuertemente atraídos que los iones monovalentes ( $K^+$ ,  $Na^+$ ). Un segundo factor que influye es el radio iónico y el grado de hidratación consecuente del ión: los iones de menor radio iónico se hidratan más (como el  $Ca^{2+}$ ) y en consecuencia son adsorbidos conservando su esfera de hidratación, lo

cual no sucede con aquellos de mayor radio iónico ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) que se hidratan menos. Por lo tanto, estos dos factores indican que la adsorción depende de la densidad de carga del catión, que es la carga dividida entre su volumen. Como regla general se puede establecer este orden de adsorción<sup>23</sup>:



Un tercer factor es la concentración del ion en la solución del suelo o fango: como la adsorción se rige por principios de estequiometría química, a mayor concentración de un ion en el medio acuoso de la solución de suelo, mayor cantidad de él será retenido, hasta alcanzar su respectivo equilibrio químico<sup>22</sup>.

La importancia de esta propiedad en fangos radica en la posibilidad de intercambiar iones, retirando los elementos tóxicos y nocivos de la interfase generada entre el fango y la piel (sudoración), y a la vez suministrar otros elementos que sean beneficiosos para el organismo<sup>37</sup>. Se han realizado diversas investigaciones estableciendo contacto entre fangos y una solución similar al sudor humano (compuesto principalmente por NaCl), analizando posteriormente la composición de los lixiviados. En estos casos se han detectado sustancias procedentes de los fangos, asociadas a sus características y composición mineralógica, evidenciando así el intercambio que se produce entre estos materiales y las soluciones fisiológicas de contacto. Por otra parte, se ha demostrado la incorporación de nutrientes desde las aguas de los sistemas de maduración hacia el interior de las arcillas que pretenden usarse con propósitos terapéuticos. En ambas situaciones es un parámetro de relevancia la capacidad de intercambio de iones<sup>24,38</sup>.

### Procedimiento

El método para determinar CIC se basa en el intercambio completo de los cationes originales por el complejo Cu (II) trietilentetramina, el cual es estable y de coloración azul<sup>39</sup>.

Se pesó 25 mg de cada muestra de fango previamente secado en tubos de ensayo, se agregaron 5 mL de agua destilada y se agitaron en vortex cada uno de los tubos. Luego se añadieron 3 mL de la solución 0,01 M  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - 0,01 M trietilentetramina-disulfato (TEA). Se agitaron en vortex nuevamente y, luego de 24 horas, se centrifugaron los tubos durante 15 min a 8000 rpm en centrifuga de alta velocidad SORVALL RC 5C Plus Rotor SM-24. Se separó el sobrenadante y se registró la absorbancia a 580 nm. Para la

cuantificación del complejo de cobre en el sobrenadante se construyó una curva de calibración con soluciones de cobre-TEA en un intervalo de concentraciones de 0,001-0,006 M, la cual se puede ver en el Apéndice C. Cada determinación se realizó por duplicado, informando el valor promedio obtenido de ambos resultados.

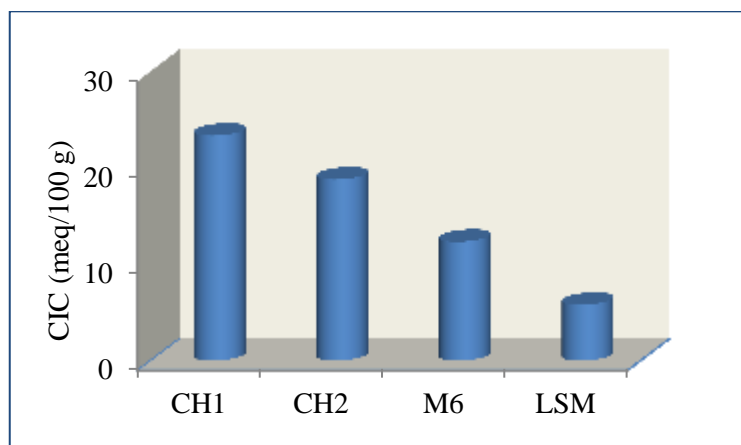
### Resultados

Los resultados de CIC para cada muestra se exponen en la Tabla 2.9 y Figura 2.18.

**Tabla 2.9.** Resultados CIC en meq/100 gr de muestra.

<b>Muestra</b>	<b>CIC, meq/100 g</b>
<b>CH1</b>	23,35
<b>CH2</b>	18,80
<b>M6</b>	12,34
<b>LSM*</b>	5,79
<b>CATAE</b>	83,14
<b>APM*</b>	6,50

\*Fuente: Giménez, J. *Maduración de peloides en el sistema termal Copahue* (2011)



**Figura 2.18.** Resultados CIC de fangos.

### Discusión

Comparando los resultados obtenidos para los fangos, CH1 presenta la mayor capacidad de intercambio catiónico, su valor es casi el doble al que presenta M6 y al menos cuatro veces al de LSM. El segundo valor más elevado de CIC se obtuvo para la muestra CH2. A partir de esto se puede observar la mejor CIC de los dos fangos naturales de la laguna Mar Chiquita comparados con el fango natural y madurado de Copahue, a pesar de la ausencia

de arcillas del tipo esmectitas en estos materiales. Es necesario aclarar que, si bien mediante el equipo utilizado para realizar DRX los minerales arcillosos no pudieron ser diferenciados, recurriendo a investigaciones anteriores podemos afirmar que no se encuentran este tipo de arcillas<sup>13</sup>. Sin embargo se ha evidenciado la presencia de mica, compuesta por las arcillas illita y muscovita. La arcilla illita no es expandible pero presenta alta sustitución isomórfica en tetraedros<sup>23</sup>, lo cual le otorga un valor medio de CIC si la comparamos con las arcillas expandibles (esmectitas) y las no expandibles con baja sustitución isomórfica (caolinitas).

Se observa una mejor CIC para el fango madurado M6 en relación al fango natural LSM, lo cual podría estar asociado al tipo de minerales arcillosos, considerando que uno de los materiales de partida, CATAE, tiene un elevado valor de CIC, y a un mayor contenido orgánico desarrollado durante el tiempo de maduración. Esto se refleja en los valores de pérdida por calcinación, el cual resultó mayor para M6 (57% m/m) que para LSM (51% m/m).

### ***2.3.3. Capacidad de adsorción***

La *adsorción* es el proceso por el cual un átomo o molécula se adhiere a la superficie de un sólido, es un medio para neutralizar las fuerzas de atracción que existe en una superficie debidas a la discontinuidad en la naturaleza de la estructura. En este caso consideramos la adsorción sólido/líquido, es decir que un ion en solución o agua mineromedicinales adsorbido en la superficie sólida o fango.

Un mecanismo capaz de producir adsorción es el intercambio iónico, es decir el reemplazo de iones adsorbidos en la superficie sólida por otros iones (principalmente cationes) presentes en la solución, fenómeno explicado en la sección 2.3.2. Entre otros mecanismos posibles se encuentra la adsorción en sitios activos no ocupados, a través de distintas interacciones, fuerzas de London o puentes de hidrógeno<sup>40</sup>.

El método de *adsorción con azul de metileno* (AM) mide tanto la capacidad de retención de sustancias del material, como su superficie específica. Esta técnica se basa en las reacciones químicas que son activadas por un exceso de carga eléctrica negativa en las partículas minerales y la capacidad de intercambio iónico que tiene lugar entre el catión del mineral y los cationes del azul de metileno presentes en solución<sup>41</sup>.

El parámetro a determinar es la superficie específica  $S$ , del fango (adsorbente), por medio de la relación<sup>42</sup>

$$S = q_m N_0 a$$

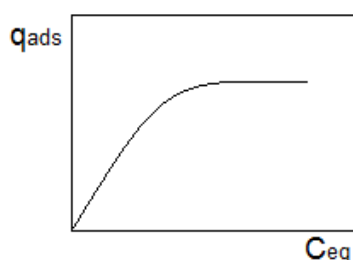
Donde

$q_m$ : cantidad de adsorbato (AM) necesaria para formar una monocapa sobre un gramo de adsorbente.

$N_0$ : Número de Avogadro.

$a$ : Superficie cubierta por una molécula de azul de metileno adsorbida.

Para la determinación de  $q_m$  se obtuvieron las isothermas de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de soluto adsorbido en la superficie y la concentración en fase líquida de dicho soluto. El modelo más simple es la isoterma de adsorción de Langmuir (esquemmatizada en la Figura 2.19), que supone una adsorción en monocapa y una superficie homogénea del adsorbente.



**Figura 2.19.** Isooterma de Langmuir.

La forma matemática para esta isoterma es<sup>42</sup>

$$\frac{C_{eq}}{q_{ads}} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_{eq}}{q_m}$$

Siendo

$q_{ads}$ : Cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente

$C_{eq}$ : Concentración en equilibrio

$K$ : constante relacionada con el calor de adsorción

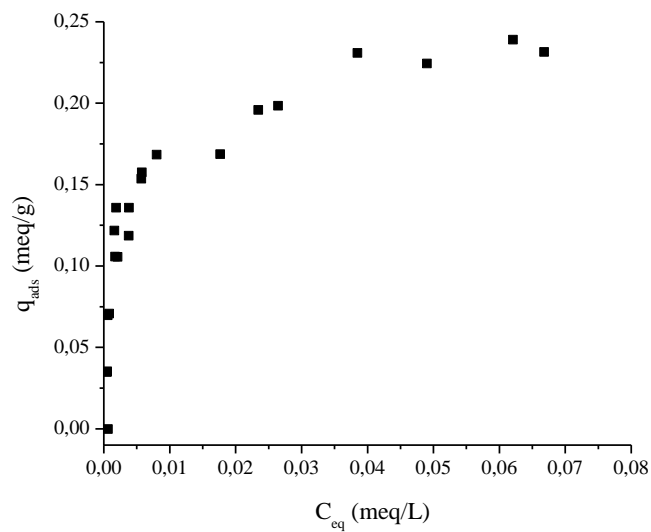
### Procedimiento

Se colocaron 20 mg de cada muestra de fango seco en una serie de 10 tubos de ensayos. A cada tubo se agregaron 8 mL de una solución de AM de diferentes concentraciones, a partir de una solución de AM 0,71 mM. Se agitaron en vortex, se dejaron por 24 horas en un agitador rotatorio y luego se centrifugaron los tubos durante 20 min a 8000 rpm en centrifuga de alta velocidad SORVALL RC 5C Plus Rotor SM-24. Se separó el

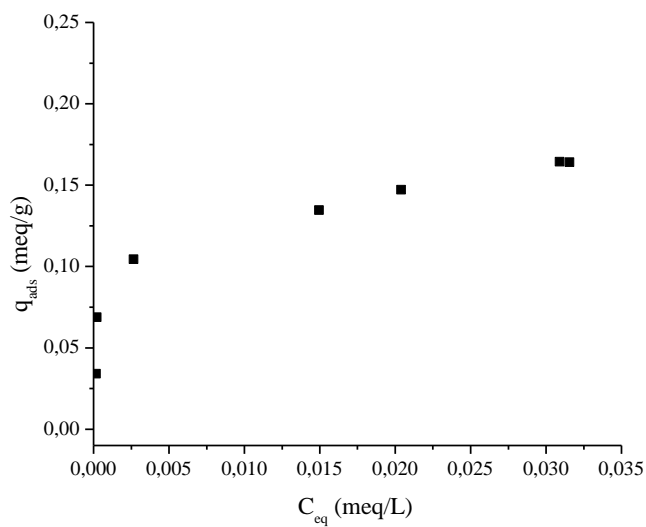
sobrenadante y se registró un barrido espectral a longitudes de onda desde 800 a 200 nm, para determinar los máximos de absorbancia. Para la cuantificación de la solución de azul de metileno en el sobrenadante se construyó una curva de calibración con soluciones en un intervalo de concentraciones de 0,005-0,025 mM (ver apéndice C). Cada una de las determinaciones se realizaron por duplicado y el valor informado corresponde al promedio entre los dos valores obtenidos.

### Resultados

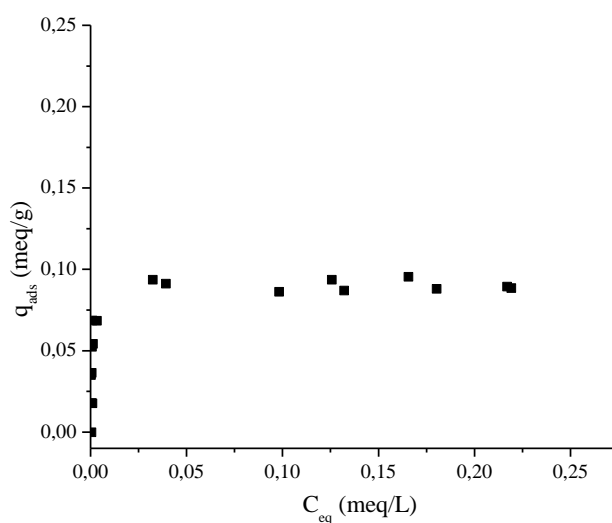
A continuación se muestran las isotermas de adsorción de AM para cada fango,



**Figura 2.20.** Isotherma de adsorción- fango CH1 a 22°C.



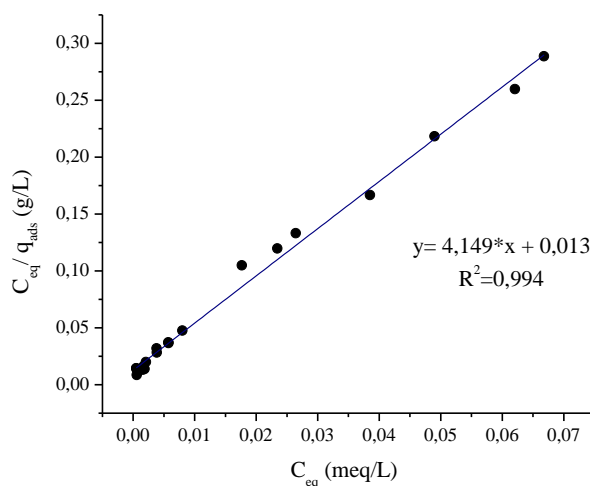
**Figura 2.21.** Isotherma de adsorción-fango CH2 a 24°C.



**Figura 2.22.** Isoterma de adsorción- fango M6 a 23°C.

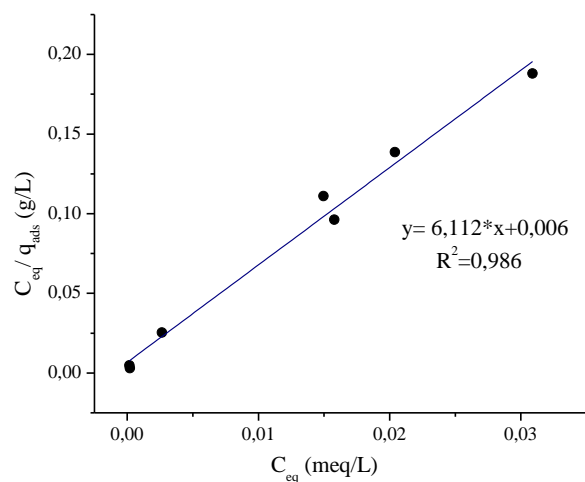
En el Apéndice C se muestran los barridos espectrales de cada fango para una misma concentración inicial de AM. Respecto de dichos barridos espectrales cabe destacar que, si bien en las interacciones entre el AM y las arcillas del tipo de CATAE, se producen desplazamientos de las longitudes de onda máxima, en los materiales aquí analizados no se encontró esta clase de modificación, pudiendo realizar las determinaciones a 664 nm.

También se presentan los ajustes lineales de acuerdo a modelo de Langmuir para cada fango, en las Figuras 2.23 a 2.25. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 2.10.

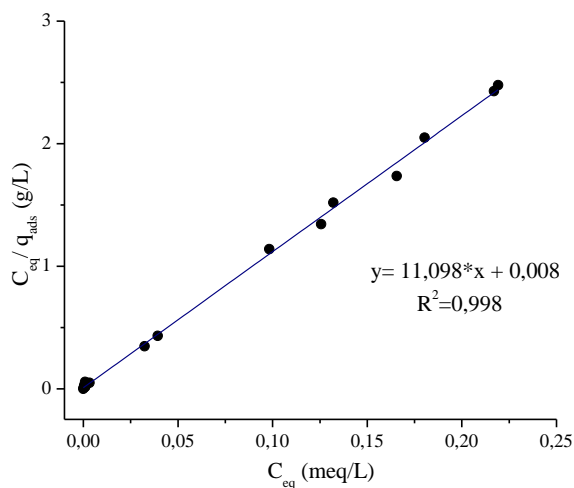


**Figura 2.23.** Ajuste al modelo de Langmuir- fango CH1.





**Figura 2.24.** Ajuste al modelo de Langmuir- fango CH2.



**Figura 2.25.** Ajuste al modelo de Langmuir- fango M6.

Según investigaciones previas<sup>43</sup>, podemos tomar que el valor de la superficie ocupada por una molécula de azul de metileno es de  $112 \text{ \AA}^2$ .

**Tabla 2.10.** Resultados obtenidos de las isotermas de adsorción de Langmuir.

	$q_m$ (meq/g)	$K$ (meq/l) <sup>-1</sup>	$q_m$ (mg/g)	$S$ (m <sup>2</sup> /g)
<b>CH1</b>	0,24	319,15	90,12	162,45
<b>CH2</b>	0,16	1018,67	61,17	110,27
<b>M6</b>	0,09	1387,25	33,69	60,73

Un valor de referencia de adsorción de azul de metileno para la bentonita, según el método de Langmuir es<sup>42</sup>

$$q_m = 402 \text{ mg/g}, S = 725,1 \text{ m}^2/\text{g}$$

### Discusión

El fango comercial CH1 presenta mayor capacidad de adsorción, mientras que el fango madurado M6 es el que presenta el menor valor. Esto se puede observar en la representación  $q_{ads}$  vs  $C_{eq}$ , donde se hace constante la cantidad de soluto adsorbido (meq azul de metileno/gr adsorbente) al variar la concentración en equilibrio, y también en el correspondiente valor de  $q_m$  (cantidad adsorbida para la formación de la monocapa) calculado mediante el modelo de Langmuir.

Las isotermas de adsorción de AM comienzan con una fase ascendente donde los datos experimentales se acercan considerablemente al eje vertical  $q_{ads}$  (meq/g), lo cual implica que se incrementa la cantidad adsorbida dejando muy bajas cantidades en el equilibrio, hasta alcanzar valores cercanos a la saturación. Esto demuestra la elevada afinidad de la molécula por la superficie del sólido (fango) en lugar del medio acuoso. Cuando se va acercando a la saturación comienza a producirse un mayor reparto entre las dos fases y finalmente, cuando la superficie del sólido se satura, casi todo el AM que se adiciona permanece en el medio acuoso, por lo cual aumenta la concentración de equilibrio en solución pero no la cantidad adsorbida.

Los resultados obtenidos de capacidad de adsorción de cada fango concuerdan con la CIC, esto es debido a que, al ser el intercambio iónico uno de los mecanismos capaces de producir la adsorción, al aumentar la CIC también lo hace la capacidad de adsorción de un fango.

#### **2.3.4. Capacidad antioxidante**

Los radicales libres (RLs) y las teorías sobre la forma en la que actúan, actualmente en desarrollo, pueden explicar el origen del envejecimiento, en el cual están implicados múltiples mecanismos degenerativos<sup>44</sup>.

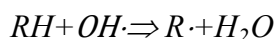
Nuestro organismo necesita de energía diaria para poder efectuar toda una serie de procesos naturales como la respiración, digestión y el metabolismo en general. Productos residuales, colaterales de este proceso de creación de energía son los RLs, particularmente

de oxígeno. Estos RLs, debido a su gran capacidad reactiva, ejercen una acción oxidante y destructora, lesionando las células, y envejeciendo nuestros órganos y tejidos. Ante esta acción debemos defendernos con antioxidantes celulares, bien producidos por nuestro propio organismo (endógenos) o bien de forma exógena, mediante Vitamina C, Vitamina E, betacarotenos, etc.

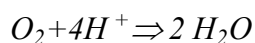
Un *radical libre* (RL) es cualquier molécula o átomo que tiene un electrón desapareado en su última capa u orbital más externo. Esta característica lo hace muy inestable y muy reactivo, tendiendo a producir uno de estos tres tipos de reacciones:

1. Ceder el electrón extra para estabilizar su orbital de valencia (RL reductor)
2. Aceptar un electrón para estabilizar el electrón desapareado (RL oxidante)
3. Unirse a un no- Radical.

En cualquiera de estas tres reacciones se generan RLs de otras moléculas, según esta reacción genérica:



En condiciones normales las células metabolizan la mayor parte del O<sub>2</sub> (el 95%) en agua sin formar intermediarios tóxicos, mediante la vía de reducción tetravalente:

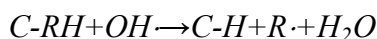


Sin embargo un pequeño porcentaje (próximo al 5%) lo hace en condiciones normales mediante la reducción univalente, que presenta cuatro etapas<sup>45</sup>

- 1)  $O_2 + 1e^- (\text{cedido desde la cadena respiratoria}) \rightarrow O_2\cdot^-$
- 2)  $O_2\cdot^- + e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$
- 3)  $H_2O_2 + H^+ + e^- \rightarrow OH\cdot + H_2O$
- 4)  $OH\cdot + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$

Mediante esta vía se forman tres intermediarios altamente tóxicos: los RLs anión superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>·) e hidroxilo (OH·) junto con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como intermediario entre ambos. Estos tres metabolitos, en especial el hidroxilo, son altamente reactivos y por lo tanto tóxicos, fijándose a los componentes estructurales básicos de las células: ácidos nucleicos, proteínas, carbohidratos y lípidos. Por acción de los RLs, una

molécula de cadena larga puede partirse en múltiples segmentos formándose como subproductos al menos un RL.



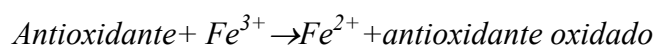
La luz solar (tanto en el espectro visible como en el no visible) y las radiaciones ionizantes son capaces de activar muchos átomos y moléculas, y entre ellos particularmente el oxígeno llevándolo a un estado excitado.

Por lo tanto los RLs pueden dañar las macromoléculas (lípidos, proteínas y ácidos nucleicos), provocando la muerte de células y tejidos, lo cual lleva a la aparición de enfermedades y envejecimiento del organismo<sup>44</sup>.

Un *antioxidante* es cualquier sustancia capaz de impedir la acción de los RLs, al captar el electrón desapareado del orbital externo. El electrón se va transportando en cadena hasta que se forman moléculas más estables. Los antioxidantes también pueden definirse como agentes reductores, inactivando a los oxidantes a partir de una reacción redox en la que una de las especies se reduce a expensas de la oxidación de otra. Por lo tanto, *el poder antioxidante puede ser definido como la habilidad de reducción*<sup>46</sup>.

### Procedimiento

Para la determinación de la capacidad antioxidante de los fangos se utiliza el *método FRAP* (del inglés, ferric-reducing antioxidant power), el cual se basa en la reducción del ión férrico ( $Fe^{3+}$ ) a ferroso ( $Fe^{2+}$ ). Este último forma, en medio ácido, el complejo  $Fe^{2+}$ -TPTZ (tripirydyltriazine) de coloración azul. Los valores de actividad antioxidante son obtenidos mediante la lectura de la absorbancia máxima a 593 nm mediante el espectrofotómetro uv-visible y se expresan como  $Fe^{2+}$   $\mu$ moles/100 g de muestra, cuantificados a partir de una curva de calibración obtenida con una solución de  $FeSO_4\cdot 7H_2O$  de distintas concentraciones a la cual se le añade el reactivo FRAP. Este ensayo se lleva a cabo en condiciones ácidas (pH 3,6) con el fin de mantener la solubilidad de hierro y la transferencia de electrones. Esto aumenta el potencial redox, causando un cambio en el mecanismo de reacción dominante, es decir, que bajo estas condiciones se favorece la reducción del complejo<sup>47</sup>.



Se utilizaron los siguientes reactivos:

1. Solución FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0,002 M
2. FRAP: 25 mL TPTZ (2,4,6 tripyridy-5-triazine) 0,01 M  
 + 2,5 mL FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 0,02 M  
 + 25 mL buffer acetato 0,3M (pH 3,6)

Para la determinación en las muestras sólidas se pesó en un tubo de ensayo 1 g de muestra (previamente secadas), se agregaron 8 mL de agua destilada y se agitó en vortex. Luego de dejar sedimentar unos minutos, se tomaron 0,12 mL del sobrenadante y se agregó 0,90 mL de reactivo FRAP. Se realizaron lecturas de absorbancia a 595 nm a distintos tiempos. Cada una de las determinaciones se realizó por duplicado, los resultados informados en la Tabla 2.11 corresponde a un promedio de ambos valores.

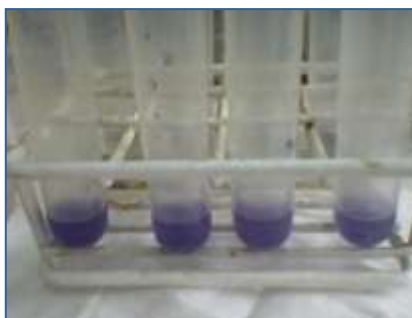
### Resultados

Fueron analizadas las capacidades antioxidantes de CH1, CH2, M6, LSM, CATAE y APM. De todas estas muestras sólo dieron un resultado positivo CH1, CH2 y M6, en las cuales al momento de agregar el reactivo FRAP se observó coloración azul, tal como se muestra en la Figura 2.26 para las muestras CH2 y M6. En la Tabla 2.11 se muestran los resultados de actividad antioxidante (expresados en  $\mu\text{mol Fe}^{2+}/100 \text{ g}$  muestra seca) obtenidos por espectroscopia UV a 595 nm, luego aproximadamente 5 minutos de contacto de los reactivos en un baño de agua a 37°C.

**Tabla 2.11.** Resultados de capacidad antioxidante.

<b>Muestra</b>	<b>Cap. Antioxidante (<math>\mu\text{mol Fe}^{2+}/100 \text{ g}</math>)</b>
<b>CH1</b>	447,53
<b>CH2</b>	259,68
<b>M6</b>	264,68

Transcurridos 60 minutos, en las muestras CATAE, APM y LSM tampoco se desarrolló coloración. Sin embargo la medición de la absorbancia de LSM luego de este tiempo dio un resultado positivo.



**Figura 2.26:** Coloración desarrollada en las muestras CH2 y M6.

### Discusión

Esta característica hallada resulta relevante y destacada para los tratamientos de fangoterapia. En los fangos procedentes de la laguna Mar Chiquita la capacidad antioxidante se manifiesta levemente intensificada cuando el material es estacionado y almacenado, como es el caso de CH1. El incremento de color con el tiempo puede ofrecer una pauta en relación a los tiempos de aplicación de los mismos.

Resulta muy distinguido el resultado obtenido para el fango madurado M6, ya que las arcillas de origen no presentan capacidad antioxidante, como tampoco el fango natural LSM (aunque luego de 60 min puede haber indicios de esta propiedad en LSM no es tiempo apropiado para su aplicación). De tal modo que el producto conseguido durante la maduración logra una propiedad que supera al material natural.

Tal como lo han reportado otros autores<sup>48,49</sup>, se encontró que los resultados obtenidos mediante la técnica FRAP pueden variar según el tiempo de reacción entre los antioxidantes y  $Fe^{3+}$ , por lo tanto un solo punto de medición puede representar una oxidación incompleta, ya que cada tipo de antioxidantes requieren diferentes tiempos de reacción para la detección. Debemos tener en cuenta que el tiempo de aplicación es un parámetro importante en la fangoterapia como también en la balneoterapia.

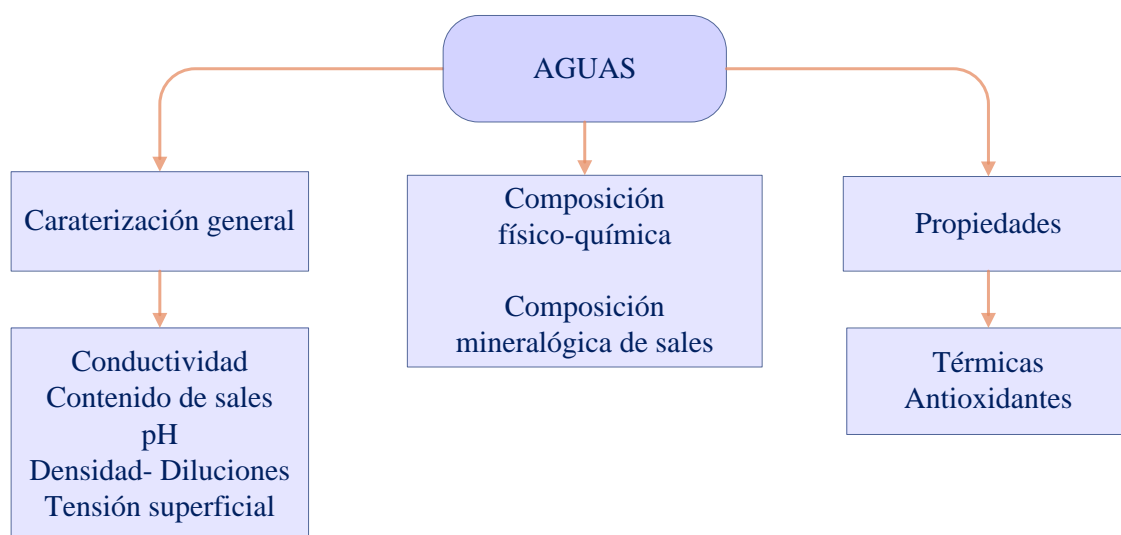
Esta importante característica podría estar asociada a la presencia de azufre en el sistema (en sus diferentes estados de oxidación). Esto está basado en investigaciones realizadas sobre el efecto antioxidante que producen determinados tipos de aguas mineromedicinales (sulfuradas<sup>50</sup> y carbonatadas-sulfatadas<sup>51</sup>) mediante diferentes vías de administración (oral, tópica e inhalatoria) en el paciente. Como se explicó anteriormente, el AMM es la fase líquida que constituye el fango y en la cual se produce su maduración. Se discute más sobre este tema en la sección 3.4.2, donde se realiza la determinación de capacidad antioxidante a las muestras de agua.

Este campo de estudio no había sido desarrollado con anterioridad en el grupo de investigación, razón por la cual se propone profundizar las investigaciones en este tema, para poder asegurar cuales son los componentes constituyentes que le otorgan a los fangos la propiedad antioxidante.

## Capítulo 3

### Caracterización de aguas

El esquema general de trabajo es el que se muestra a continuación:



**Esquema 3.1.** Esquema de trabajo para la caracterización de aguas.

Las muestras analizadas y las localizaciones de procedencia se detallan en la Tabla 3.1,

**Tabla 3.1.** Muestras de agua y sales seleccionadas.

Muestra	Tipo de muestra	Procedencia
ACh	Agua mineromedicinal	Laguna Mar Chiquita- Córdoba
AP	Agua potable	Miramar- Córdoba
AS	Agua mineromedicinal	Laguna sulfurosa Copahue- Neuquén
SCh	Sales evaporadas de ACh	Laguna Mar Chiquita- Córdoba

### 3.1. Caracterización general

#### 3.1.1. Conductividad, contenido de sales y pH

La *conductividad* mide la capacidad del agua de conducir la electricidad, debido a la disociación electrolítica, indicando la cantidad de iones presentes<sup>52</sup>. Esta habilidad está asociada a la concentración, movilidad y valencia de las especies iónicas, y a la temperatura<sup>53</sup>. Se utiliza para determinar, de una manera rápida, la concentración de sustancias disueltas, siendo de interés para el estudio de la mineralización.



Algunos valores de conductividad de referencia por uso o presencia cercana a la zona son:

**Tabla 3.2.** Conductividad para soluciones y sistemas naturales

	<b>Conductividad (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</b>
Agua destilada	1,5
Rio Limay	172
Rio Neuquén	314
Lago Pellegrini	4100
Solución fisiológica	17000

La *salinidad* mide la masa de sales disueltas en volumen de solución (g sales/L). La conductividad de una solución está directamente relacionada con el contenido de sales, debido a la disociación iónica de estas.

El *pH* es una medida de la concentración de iones hidronios en una solución acuosa y se define como,

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Es una medida de la naturaleza ácida o alcalina de la solución acuosa que puede definir el uso específico del agua<sup>49</sup>. Su valor está influido por los gases y sales disueltas; la presencia de sustancias ionizables y la temperatura modifican el valor del pH de las aguas mineromedicinales.

Los valores de pH varían desde 0 a 14, un pH elevado (mayor a 7) indica una solución básica, un pH bajo (menor que 7) denota una solución ácida, y una solución neutra presenta un pH igual a 7.

#### Procedimiento

El conductímetro (Figura 3.1) es el aparato utilizado para determinar la conductividad, en unidades  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Su fundamento es la medición de la resistencia de paso de la electricidad entre dos electrodos a una distancia fija a través de la solución acuosa. El valor inverso de dicha resistencia define la conductividad de la solución.



**Figura 3.1.** Conductímetro utilizado para la medición de conductividad.

La determinación de la salinidad se realizó por duplicado mediante el secado de la muestra de agua en un baño de arena. Se colocó un volumen determinado de cada muestra en una cápsula, cuya masa fue registrada, y por diferencia de pesada se determinó la cantidad de sales disueltas, cuya masa residual fue medida luego de un lapso de tiempo adecuado para su evaporación. Cada muestra fue previamente filtrada en vacío utilizando un filtro de tamaño de poro de 3  $\mu\text{m}$ .

El instrumento utilizado para medir el pH es el pH-metro que tiene un sensor (electrodo) y utiliza el método electroquímico para medir el valor de pH. Es un voltímetro que junto con los electrodos, al ser sumergidos en una sustancia, generan una corriente eléctrica; esta corriente eléctrica dependerá de la concentración de iones de hidrógeno que presente la solución.

### Resultados

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las muestras de agua. El resultado de salinidad expresado es el promedio entre las dos determinaciones realizadas.

**Tabla 3.3.** Resultados de conductividad, contenido de sales y pH a 20°C.

	<b>ACh</b>	<b>AP</b>	<b>AS</b>
<b>Conductividad, <math>\mu\text{S/cm}</math></b>	73300	1640	822
<b>Contenido de sales, g/L</b>	55,19	0,99	0,69
<b>pH</b>	8,18	7,38	4,71

### Discusión

La muestra ACh tiene la mayor conductividad, lo cual está relacionado con el alto contenido de sales en la misma. Se observa que este resultado, de 55 g/L, es inferior al último valor registrado en el año 2011, el cual fue de 70 g/L<sup>13</sup>. Esto se debe al aumento de las precipitaciones registradas al comienzo del año 2015, lo cual provocó un aumento en el nivel de las aguas.

Por otro lado, observamos el bajo contenido de sales del agua proveniente del sistema Copahue, siendo aún inferior a la cantidad encontrada en el agua potable de la localidad de Miramar AP.

La lectura de conductividad de ACh en forma directa da un resultado de 73300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , mientras que si se realiza una dilución de 1/100 de esta muestra se obtiene una conductividad de 103000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Esta diferencia de valores se debe a que, cuando las concentraciones de iones son muy elevadas, se mantienen pares iónicos sin disociarse, y eso reduce la capacidad de conducción del sistema. La medida de 103000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  es la que se relaciona directamente con el contenido total de sales.

Para demostrar esto realizamos el cálculo de la salinidad, usando como método la conductividad, que se ajusta mediante la siguiente ecuación empírica:

$$\text{Sales} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 0,5252 * \text{cond} \left( \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right) - 1,9626$$

Dando como resultado 54,09 g/L de sales para ACh1, si se utiliza el valor de conductividad de 103000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , valor que se aproxima al obtenido mediante la evaporación del agua.

En cuanto al pH, el agua procedente de la laguna Mar Chiquita es levemente alcalina, asociado, de igual manera que la conductividad, al elevado contenido de sales que presenta este sistema. En contraste, el agua procedente del sistema volcánico Copahue presenta un pH ácido.

Estos resultados concuerdan con aquellos obtenidos para la caracterización de fangos, ya que es en estas aguas mineromedicinales, ACh y AS, donde se produce la maduración de CH2 y M6, respectivamente.

### ***3.1.2. Densidad y diluciones- Tensión superficial***

Uno de los mecanismos de acción de las aguas mediante hidroterapia es debido a factores mecánicos que incluyen aspectos tales como: presión hidrostática, flotación, viscosidad, densidad y tensión superficial. A continuación se realiza una breve descripción de cada uno de ellos<sup>8, 54</sup>:

- *Flotación*: el cuerpo humano tiende a flotar en el agua según el Principio de Arquímedes, “todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical y hacia arriba igual al peso del fluido desalojado”. La flotación facilita el movimiento bajo el agua, lo cual es importante en pacientes con movilidad reducida para que puedan lograr una recuperación progresiva del apoyo, la movilización activa, la reducción del estrés sobre las articulaciones y una mejora del equilibrio.
- *Presión hidrostática*: aumenta con la profundidad y tiene el mismo valor en cada plano horizontal. Tiene un efecto de compresión sobre el sistema venoso y las grandes cavidades corporales, facilita la circulación de retorno venoso y tiene efectos cardiovasculares. Es beneficioso en pacientes con pequeñas varices o con ligera retención de líquidos en extremidades inferiores.
- *Fuerzas intrínsecas como densidad, cohesión, viscosidad y tensión superficial*: se logra el movimiento contra resistencia, modificando la resistencia hemodinámica al movimiento. La resistencia hemodinámica define la dificultad de paso de la sangre por un vaso sanguíneo.

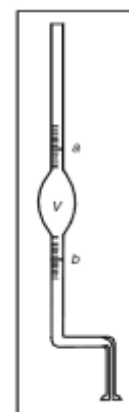
Debido a esto resulta importante tener información de algunas de las propiedades mencionadas de las aguas usadas en hidroterapia o balneoterapia. En este caso se realizaron mediciones de densidades para distintas mezclas de las aguas ACh y AP, como así también de la tensión superficial para el agua de la laguna Mar Chiquita ACh.

#### **Procedimiento**

Por un lado se determinó por pesada la densidad de distintas mezclas de agua ACh y AP. El rango de concentraciones de ACh varía desde 0 a 100 % v/v en un volumen total de 5 ml. También se registraron los valores de conductividad para cada una de las diluciones

(tener en cuenta que este valor esta medido directamente sobre la dilución original entre ACh y AP, sin realizar una dilución posterior para aquellas que presentan elevados valores)

Por otro lado se midió la tensión superficial de la muestra ACh mediante el uso del estalagmómetro, el cual consiste en un tubo de vidrio con un capilar en su parte inferior y un ensanchamiento en su parte central que permite fijar un cierto volumen de líquido delimitado por las divisiones a y b (esquematizado en la Figura 3.2). Se debe contar la cantidad de gotas obtenidas entre estos dos aforos.



**Figura 3.2.**  
Estalagmómetro

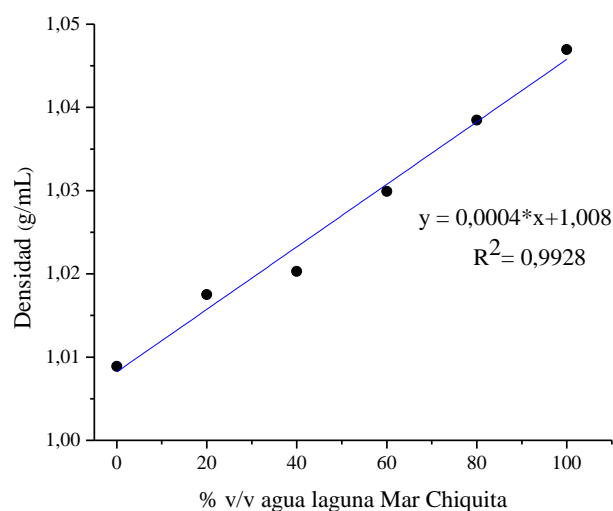
### Resultados

En la Tabla 3.4 se presentan los resultados obtenidos para las distintas diluciones realizadas; en la Figura 3.3 y 3.4 se realiza una regresión lineal para los datos *densidad vs % v/v CHI* y *conductividad vs %v/v CHI*, respectivamente.

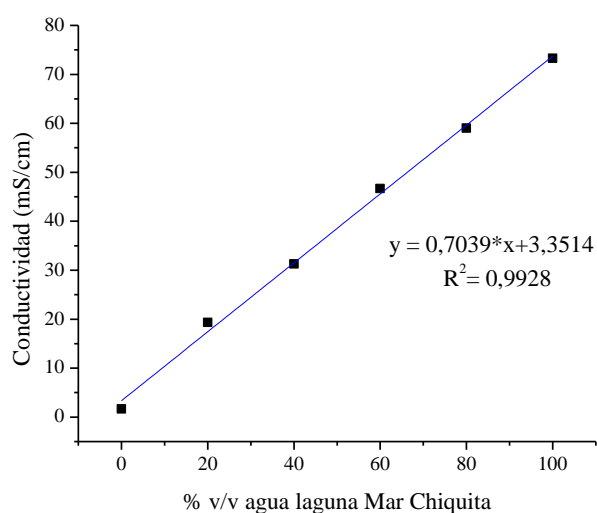
**Tabla 3.4.** Resultados de densidad y conductividad para mezclas de ACh y AP a 20°C.

ACh, % v/v	Densidad, g/ml	Conductividad, mS/cm
<b>0</b>	1,0089	1,64
<b>20</b>	1,0175	19,33
<b>40</b>	1,0203	31,30
<b>60</b>	1,0299	46,70
<b>80</b>	1,0385	59,00
<b>100</b>	1,0469	73,30

Observar que la conductividad se expresa en mS/cm ( $100 \cdot \mu\text{S}/\text{cm}$ ) y la medición se realizó para todas las mezclas sin realizar diluciones previas, por lo que los valores para las mezclas con mayor concentración de ACh pueden haber pares iónicos sin disociarse, según como se explicó en la sección 3.1.1.



**Figura 3.3.** Densidad de las mezclas de ACh y AP.



**Figura 3.4.** Conductividad de las mezclas de ACh y AP.

Por otro lado, en la Tabla 3.5 se presentan los valores de tensión superficial para ACh y el agua destilada (AD).

La tensión superficial se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\gamma \text{ (dinas/cm)} = \frac{2400,75}{n}$$

Siendo  $n$  el número de gotas, obtenido por duplicado e informando el valor promedio de la tensión superficial.

**Tabla 3.5.** Valores de tensión superficial a 20°C

<b>Muestra</b>	<b><math>\gamma</math> (dinas/cm)</b>
ACh	80,0
AD	78,7

### Discusión

Las mezclas en distintas proporciones de las aguas ACh y AP tienen una relación lineal con la densidad, que tiene un rango de variación desde 1,0089 g/ml a 1,0469 g/ml. Este valor de la densidad tiene resultados beneficiosos en balneoterapia, pues otorga mejores propiedades físicas y mecánicas, como por ejemplo, la mayor facilidad de flotación del paciente, como se describió con anterioridad. Datos obtenidos sobre este parámetro para otros sistemas son: el agua de mar, con aproximadamente 33 g/L de sales, tiene una densidad de 1,024 g/mL<sup>55</sup> (a una temperatura de 25°C), mientras que el agua del Mar Muerto puede alcanzar una densidad de 1,240 g/mL<sup>56</sup> a 23°C (salinidad de 244 g/L).

También observamos la relación lineal de las distintas mezclas de ACh-AP con el valor de conductividad. A modo de comparación se midieron la densidad y conductividad para la solución fisiológica (solución de NaCl 0,9% m/v) dando como resultado 1,0074 gr/mL y 17,03 mS/cm respectivamente. Esta solución tiene una cantidad de sales idéntica a la que tendría una dilución al 15% v/v de ACh en AP. Por lo tanto, son soluciones isotónicas, es decir, que tienen una presión osmótica equivalente a la presión osmótica intracelular. La conductividad de la solución fisiológica resulta levemente superior debido a los iones presentes en el sistema (solo Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>), en cambio la presencia de sulfatos en el agua de la laguna (ACh) disminuye levemente el valor de conductividad.

En cuanto a la tensión superficial, se obtuvo un valor levemente superior para ACh comparado con AD. La cercanía de los resultados no da indicios de presencia de algún componente tensoactivo en el agua de la laguna Mar Chiquita, que pueda disminuir esta propiedad física y otorgar mayor mojabilidad en su aplicación. Además la presencia de sales no se modifica de modo detectable la tensión superficial del agua, mediante esta técnica, a pesar de notarse un pequeño incremento.

## 3.2. Composición físico-química de aguas

### Presencia de iones en el agua

Estudios realizados por otros autores<sup>3</sup> han demostrado que con una exposición en baño de inmersión de unos 20 minutos, pueden ingresar al organismo unos 20 mL de agua mineromedicinal. La cantidad de agua, de sustancias y de iones disueltos que penetren en la piel, dependerá fundamentalmente de la concentración iónica en el AMM.

También está documentado que mediante un baño con agua hasta 4% de NaCl se produce una absorción de agua pronunciada, disminuyendo a medida que aumenta la concentración iónica. Una vez superadas concentraciones del 10% de sales disueltas en el agua de baño, lo más probable es que ocurra la circulación de agua desde el interior hacia el medio externo, pudiendo quedar sales depositadas en la capa más externa de la piel. En el caso del agua de la laguna Mar Chiquita, con un fuerte contenido de iones que ronda el 6%, pueden darse ambos procesos.

Se debe tener en cuenta que el medio acuoso de la capa más externa de la piel (denominada capa córnea) tiene una concentración de solutos de 60 gr/L, siendo isotónica con las aguas de NaCl al 6%, por lo que para que puedan pasar las sustancias disueltas en el agua por un mecanismo de difusión han de superar determinada concentración, que varía para cada elemento. Cabe aclarar que la solución fisiológica NaCl al 0,9 % (mencionada en la sección anterior) es isotónica a nivel celular, mientras que en este caso la barrera a la absorción está dada por la capa externa de la piel formada por células muertas.

### 3.2.1. Sulfatos

La presencia de aniones derivados del azufre en las AMM depende del pH. Algunas acciones de este elemento sobre la piel son la regeneración celular, antioxidante, antibacteriano, antifúngico, entre otras<sup>3</sup>.

La determinación de sulfatos se realizó mediante el *método turbidimétrico*. El ion sulfato precipita en medio ácido con cloruro de bario formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La cantidad de cristales es proporcional a la concentración de sulfatos en la muestra e inversamente proporcional a la transmitancia luminosa de la suspensión; se puede medir espectrofotométricamente a 420 nm, siendo la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  determinada respecto a una curva de calibración realizada con una solución patrón<sup>57</sup>.



### Procedimiento

Se utilizaron los siguientes reactivos:

- Cloruro de bario cristalizado
- Solución alcohólica de glicerina
- Solución ácida de cloruro de sodio (NaCl/HCl)
- Solución patrón de sulfato (0,09 mg/mL)

Primero se elabora una curva de calibración, agregando distintos volúmenes de la solución patrón de sulfato, para obtener concentraciones que varían en un rango de 0 a 12,4 mg/L de  $(\text{SO}_4)^{2-}$ . Por otro lado, se coloca entre 0,5-1 mL de cada muestra en tubos de ensayos, según los datos de conductividad de cada una de dichas muestras.

A todos los tubos (calibrados y muestras) se agrega 1 mL de la solución glicerina/etanol, 0,5 mL de la solución NaCl/HCl y agua destilada hasta completar un volumen de 6,5 mL. Por último se coloca  $\text{BaCl}_2$  (con la punta de una espátula), se agita y se mide el % de transmitancia en el UV visible a 460 nm.

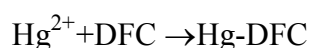
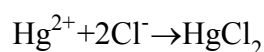
### **3.2.2. Cloruros**

La presencia de cloruros le confiere a las AMM acciones estimulantes sobre las funciones orgánicas y metabólicas<sup>58</sup>; mejoradoras de los procesos de cicatrización y del equilibrio hídrico de los tejidos<sup>3</sup>, así como también favorecen la circulación sanguínea y linfática.

La determinación de cloruros se lleva a cabo mediante el *método del nitrato de mercurio*. El fundamento de esta técnica se basa en la formación de cloruro de mercurio (II), ligeramente ionizado y en medio ácido, utilizando ácido nítrico para el ajuste del pH.

Se utiliza una solución de nitrato de mercurio (II) en presencia de un indicador mixto de difenilcarbazona – azul de bromofenol para la valoración de la muestra hasta la formación, en el punto final, de un complejo de mercurio – difenilcarbazona (DFC) con un viraje de color de amarillo a violeta<sup>59</sup>.

Las reacciones son las siguientes:



### Procedimiento

Los reactivos a utilizar son los siguientes:

- Solución patrón de cloruro de sodio, NaCl (0,500 mg Cl<sup>-</sup> mL<sup>-1</sup>)
- Solución de nitrato de mercurio, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (aprox. 0,0141 N)
- Solución indicadora mezcla de difenilcarbazona y azul de bromofenol.
- Solución de ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> (aprox. 0,2 N)

El procedimiento se explica a continuación

1. Se toman 100 mL de la muestra o una dilución a de ella; que contenga menos de 10 mg de cloruro, para lo cual se mide la conductividad que debe estar en un rango de 200-300 μS.
2. Agregar 10 gotas de solución indicadora mixta.
3. Agregar gota a gota HNO<sub>3</sub> (0,2 N) hasta que el color cambie a amarillo neto (pH ≈ 3,6).
4. Agregar un exceso de 5 gotas más de la solución de ácido nítrico.
5. Titular con la solución de Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hasta viraje permanente del indicador a color violeta.

Los cálculos a realizar son:

$$[\text{Cl}^-] \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(V_{\text{Tm}} - V_{\text{Tb}})}{V_{\text{m}}} * 500 * 1,15$$

Siendo V<sub>Tm</sub> el volumen titulante para la muestra, V<sub>Tb</sub> el volumen titulante para el blanco (100 mL de agua destilada) y V<sub>m</sub> el volumen de la muestra.

### **3.2.3. Alcalinidad**

La alcalinidad total se define como la capacidad del agua para neutralizar ácidos y representa la suma de las bases que pueden ser tituladas. Este parámetro está definido por la presencia de las especies carbonadas HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (bicarbonato), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (carbonato) e OH<sup>-</sup> (hidróxido) producto de la disociación del CO<sub>2</sub> disuelto (ácido carbónico). Estas especies deberán compensarse con la existencia en el medio hídrico de cargas positivas provenientes de bases minerales fuertes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, etc.)<sup>55</sup>. La proporción presente de estos iones depende del pH.

### Procedimiento

La técnica utilizada consistió en la titulación de cada muestra con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- 0,02 N y el uso de dos indicadores ácido-base:

- Fenolftaleína: intervalo de pH 8,3-10 y cambio de color de incoloro a amarillo
- Anaranjado de metilo: intervalo de pH 3,1-4 y cambio de color de rojo a naranja

Determinando el volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ml) necesario para el viraje de fenolftaleína (F) y el correspondiente al viraje de color de anaranjado de metilo (H) se puede obtener la concentración de cada especie carbonada.

$$\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^- (\text{mg/l}) = V^* (\text{ml}) * \text{eq} * \frac{1000}{V} * f$$

Siendo V el volumen de la muestra, f el factor de corrección de la normalidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y V\* el volumen correspondiente al resultado obtenido según la Tabla 3.6:

**Tabla 3.6.** Determinación de V\* en función a los valores de F y H.

		<b>OH<sup>-</sup></b>	<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>
<b>V*</b>	<b>F=0</b>	0	0	H
	<b>F&lt;H</b>	0	2F	H-F
	<b>F=H</b>	0	2F	0
	<b>F&gt;H</b>	F-H	2H	0
	<b>H=0</b>	F	0	0
<b>eq (mg/mL)</b>		0,34	0,60	1,22

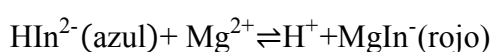
#### **3.2.4. Calcio y Magnesio**

La presencia de iones calcio en las AMM tiene múltiples acciones sobre los procesos celulares de la piel. Por su parte, el magnesio tiene acción antiinflamatoria, cataliza la síntesis de ácidos nucleicos y proteínas, entre otras<sup>10</sup>.

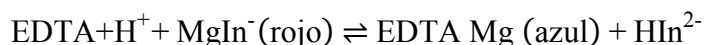
La dureza del agua se debe a cationes metálicos polivalentes como los iones Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. Este parámetro suele medirse aplicando el principio de quelación, siendo uno de los quelantes más comunes la sal disódica del ácido etiléndiaminotetraacético, Na<sub>2</sub>EDTA. Este ácido es tetraprótico (pK<sub>1</sub>=2; pK<sub>2</sub>=2,8; pK<sub>3</sub>=6,2; pK<sub>4</sub>=10,3) y en su forma desprotonada tiene seis sitios potenciales para formar un enlace con un ion metálico: los cuatro grupos carboxilo y los dos grupos amino, cada uno de estos últimos con un par de electrones no compartidos<sup>60</sup>.

En la determinación de dureza con EDTA, hay varios equilibrios competitivos. El pH de la disolución se ajusta a un valor de  $10 \pm 0,1$  con el compromiso de mantener la estabilidad de los quelatos, que aumenta al aumentar el pH, y la necesidad de mantener en solución los iones metálicos; esto se consigue con una solución buffer que forme complejos débiles con los metales, de modo que se desplacen fácilmente al formarse los complejos con EDTA.

Como el EDTA y sus complejos son incoloros, se añade negro de Eriocromo T (NET) para facilitar la detección del punto final. El NET es triprótico y su forma principal a pH 10 es el anión divalente azul,  $\text{HIn}^{2-}$ . Antes de la valoración con EDTA se añade una pequeña cantidad de NET a la disolución y se forma un complejo de color rojo con el  $\text{Mg}^{2+}$



A medida que se añade EDTA, se combina primero con  $\text{Ca}^{2+}$  y después con  $\text{Mg}^{2+}$  en función de los complejos  $\text{EDTA-Ca}^{2+}$  y  $\text{EDTA-Mg}^{2+}$  ( $\text{pK}_F = 10,7$  y  $\text{pK}_F = 8,7$  respectivamente). Cuando el EDTA compleja todo el  $\text{Mg}^{2+}$  libre, elimina el  $\text{Mg}^{2+}$  del complejo rojo con NET formándose el color azul del indicador



La sal  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  también forma complejos estables con Fe, Cu, Pb, Co, Zn, Mn y Ni. Estas interferencias pueden eliminarse por el agregado de cianuro de potasio (KCN), en cuya presencia pueden titularse muestras conteniendo concentraciones tan altas como 10 mg/L de Fe, Pb, Zn o Cu. El Mn en estado de oxidación mayor que 2, reacciona rápidamente con el indicador, siendo necesario reducirlo a bivalente con el agregado de clorhidrato de hidroxilamina<sup>55</sup>.

### Procedimiento

Para la determinación de calcio se realiza una valoración, también utilizando la sal disódica,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ - 0,01 N, para lo cual se debe ajustar el pH a 12,5 utilizando NaOH como regulador de pH. En este caso se utiliza el indicador calcón, de color azul, que forma con los iones calcio un complejo coloreado púrpura, en cambio el magnesio no forma complejos a pH superior a 9,5. Por lo tanto el calcón permite la determinación de calcio en presencia de magnesio.

Los cálculos realizados fueron los siguientes:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ (mg/L)} = \frac{V_{\text{EDTA},2}(\text{mL}) * N_{\text{EDTA}} * f * 1000 * 40,08}{V_a(\text{mL})}$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ (mg/L)} = \frac{(V_{\text{EDTA},1} - V_{\text{EDTA},2})(\text{mL}) * N_{\text{EDTA}} * f * 1000 * 24,31}{V_a(\text{mL})}$$

Siendo  $V_a$  el volumen de la alícuota y  $f$  el factor de corrección de normalidad de la solución de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ .

### 3.2.5. Sodio y potasio

Es frecuente encontrar cationes sodio tanto en las aguas fuertemente mineralizadas como en las de mineralización débil. Mientras que la proporción de potasio en las AMM oscila de 1/5 a 1/20 del contenido de potasio, llegando a 1/40 en el agua de mar. Con frecuencia las aguas ricas en potasio son de origen profundo<sup>7</sup>.

La determinación de sodio y potasio se realizó mediante la *fotometría de llama*. Esta técnica de análisis que sirve para la determinación de elementos alcalinos y alcalinotérreos, se basa en la excitación de electrones de un átomo por la energía térmica de una llama. Los electrones (inestables) ceden su exceso de energía al ambiente al pasar a un estado de menor energía. Dicha energía se disipa en forma de luz y, dado que corresponde a uno o más niveles de energía, aparecen diferentes longitudes de onda en el espectro resultante.

La longitud de onda que hay que utilizar para la determinación de un elemento depende de la selección de una línea espectral de suficiente intensidad que proporcione una adecuada sensibilidad. Asimismo también depende de la inexistencia de otras líneas interferentes en la longitud de onda seleccionada o cerca de ella.

En condiciones constantes y controladas, la intensidad luminosa de la longitud de onda producida por cada uno de los átomos resulta directamente proporcional a la concentración de la sustancia de interés en la muestra. Así la fotometría de llama resulta adecuada para la determinación directa de la concentración de algunos metales, es decir, que resulta inmediata su aplicación como método cuantitativo.

En resumen, los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de

onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento<sup>59</sup>.

### Procedimiento

Para determinar los iones  $\text{Na}^+$  en cada muestra de agua se realiza una curva de calibración utilizando soluciones de concentraciones de 0 ppm a 3 ppm, midiendo la intensidad de emisión para cada una de ellas. Para la curva de calibración correspondiente a los iones  $\text{K}^+$  se utilizan soluciones de 0 ppm a 0,6 ppm. Una vez obtenidos estos datos, se mide la intensidad de emisión para cada muestra, realizando una dilución si fuera necesario. En la Figura 3.5 se muestra el fotómetro de llama utilizado para la cuantificación de sodio y magnesio.



**Figura 3.5:** Fotómetro de llama utilizado para la medición de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ .

### Resultados

En la Tabla 3.7 se expresan los resultados obtenidos en la determinación de cada uno de los cationes y aniones. Cada una de estas determinaciones fue realizada por duplicado y los resultados informados corresponden al valor promedio.

**Tabla 3.7.** Resultados de aniones y cationes presentes en ACh y AP.

	<b>Parámetro</b>	<b>ACh</b>	<b>AP</b>
	Conductividad	103000	1640
<b>Aniones</b>	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	33412	222
	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	8921	325
	$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	189	293
	$\text{CO}_3^{2-}$ (mg/L)	48	0
<b>Cationes</b>	$\text{Na}^+$ (mg/L)	19788	362
	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	453	22,27
	$\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)	560	10
	$\text{K}^+$ (mg/L)	241	14

## Discusión

En el análisis de los iones disueltos del agua de la laguna Mar Chiquita se observa que predominan los aniones cloruros seguidos por los iones sulfatos. En cuanto a los cationes predomina el sodio seguido por el magnesio en una proporción mucho menor. En términos de mineralización según los iones predominantes podemos clasificar a estas aguas como cloruradas, sulfatadas y sódicas.

El agua potable presenta diferencias ya que los aniones predominantes son carbonato y bicarbonato, mientras que los cationes en mayor proporción también es el sodio seguido por el calcio.

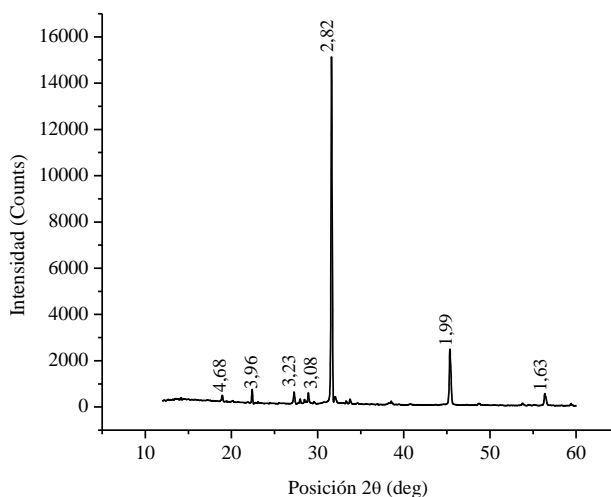
### **3.3. Composición mineralógica de sales**

#### **3.3.1. Difracción de Rayos X**

Se llevó a cabo la misma técnica que la utilizada para la *caracterización de fangos* (sección 2.2.1), en este caso para el análisis de las sales evaporadas *SCh*.

## Resultados

En la Figura 3.6 se observa el difractograma correspondiente a la muestra *SCh*,



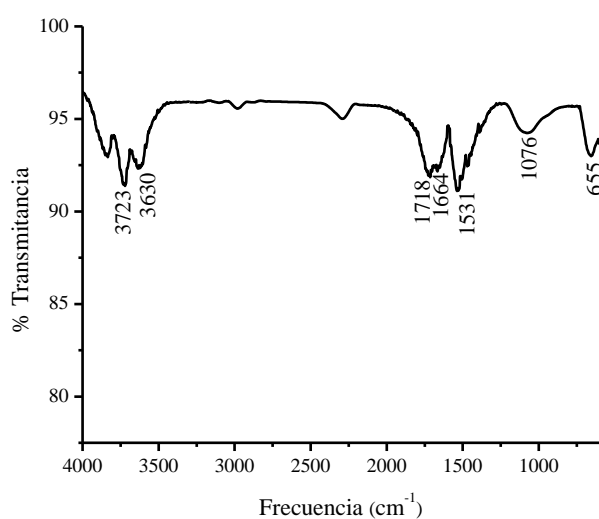
**Figura 3.6.** DRX para *SCh*1.

En dicha representación se puede observar la presencia de Halita  $\text{NaCl}$  (2,82 Å) en mayor proporción, en segundo lugar Glauberita  $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$  (3,08 Å) y por último el mineral Tenardita  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Observamos la marcada presencia de los iones cloruro, sulfato y sodio al igual que el agua ACh, a la cual se le produjo la evaporación para la obtención de SCh.

### 3.3.2. Espectroscopia ATR

Se llevó a cabo la misma técnica que la utilizada para la *caracterización de fangos* (sección 2.2.2), en este caso para el análisis de las sales evaporadas SCh, cuyo espectro se muestra en la Figura 3.7. Los resultados de señales se analizan en la Tabla 3.8.



**Figura 3.7.** Espectroscopia ATR SCh.

**Tabla 3.8.** Señales características de ATR para la muestra SCh

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Enlace
3630	Estiramiento de OH
1718	Característico de grupos (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
1664	Característico de grupos (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>
1531	Característico de grupos (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
1093-1076	Característico de grupos (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
655	Deformación enlace Mg-OH

En el apéndice A se muestran los espectros ATR de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Discusión

Las señales observadas en el espectro ATR para las sales proveniente de la laguna Mar Chiquita corresponden principalmente a sales de sulfatos. También aparece una señal característica de los grupos carbonatos, y a 655 cm<sup>-1</sup> una señal que podría asociarse a la presencia de magnesio, de la misma forma que se obtuvo para el fango CH2.



### 3.4. *Propiedades*

#### 3.4.1. *Propiedades térmicas: curvas de enfriamiento*

La aplicación en balneoterapia o hidroterapia de las aguas mineromedicinales tiene efectos térmicos, ya que se considera un excelente medio para administrar o sustraer calor al organismo debido a su alto calor específico y conductividad térmica, que le permiten almacenar gran cantidad de calor y perderlo lentamente. Estos efectos térmicos producidos en el organismo dependen esencialmente de la temperatura del agua, pudiéndose aplicar frías o calientes, y del tiempo de aplicación<sup>10</sup>.

Las acciones más destacadas producidas en el organismo mediante el baño caliente son: vasodilatadora, relajante, analgésica, descontracturante muscular, que unidas a la acción mecánica del impulso o empuje del agua (efecto de flotación), facilitan extraordinariamente los movimientos dificultados por la insuficiencia muscular, dolores, rigideces, etc<sup>61</sup>.

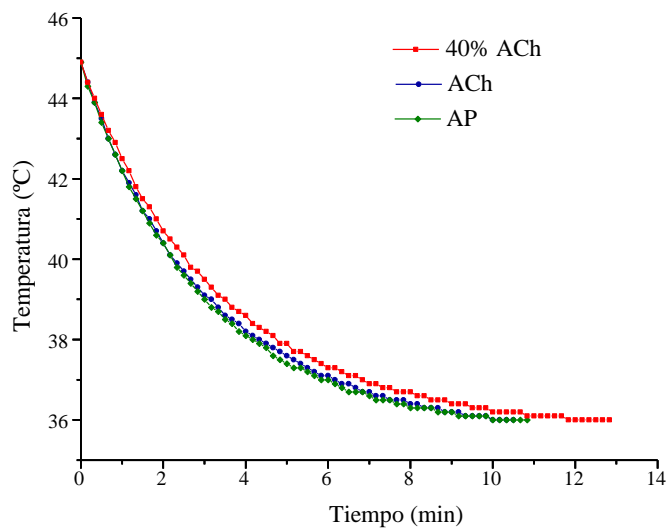
Existen diversas técnicas de aplicación de las AMM en balneoterapia, a las cuales podemos diferenciarlas en dos grupos: aplicaciones sin presión (baños de inmersión, envolturas y/o compresas, nebulizaciones y vapores) y aplicaciones con presión (chorros subacuáticos, hidromasajes, baños de burbujas, entre otras). Se suelen aplicar baños termales generales con agua mineromedicinales a una temperatura de 37,5 a 39° C, con una duración aproximada de 15 a 20 minutos. Luego de recibir el baño caliente, se produce una reacción orgánica con una *fase de hipersudoración* que es facilitada mediante un período de descanso con la cobertura total del cuerpo con mantas, durante unos 30 a 40 minutos. En cuanto a la aplicación mediante *chorros* se realiza a media presión y temperatura entre 39 y 42° C, dando lugar a una intensa acción mecánica (presión) y térmica<sup>9</sup>.

#### Procedimiento

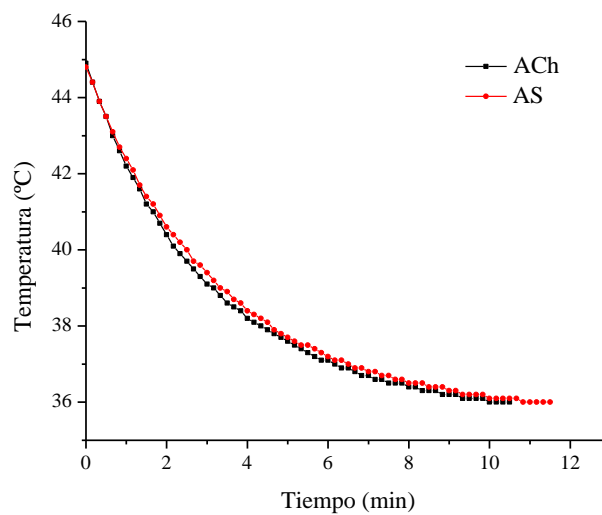
El procedimiento llevado a cabo es el mismo que se ha descrito para la determinación de las curvas de enfriamiento de fangos (ver sección 2.3.1).

#### Resultados

En la Figura 3.8 se comparan las curvas de enfriamiento obtenidas para las muestras de agua ACh, AP y la dilución 40% v/v ACh; en la Figura 3.9 se realiza la comparación entre ACh y AS.



**Figura 3.8.** Curvas de enfriamiento ACh, AP y 40% v/v ACh.



**Figura 3.9.** Curvas de enfriamiento ACh y AS.

En la Tabla 3.9 se muestran cada uno de los parámetros obtenidos del ajuste para cada curva de enfriamiento (ver Apéndice B)

**Tabla 3.9.** Parámetros obtenidos de las curvas de enfriamiento de aguas.

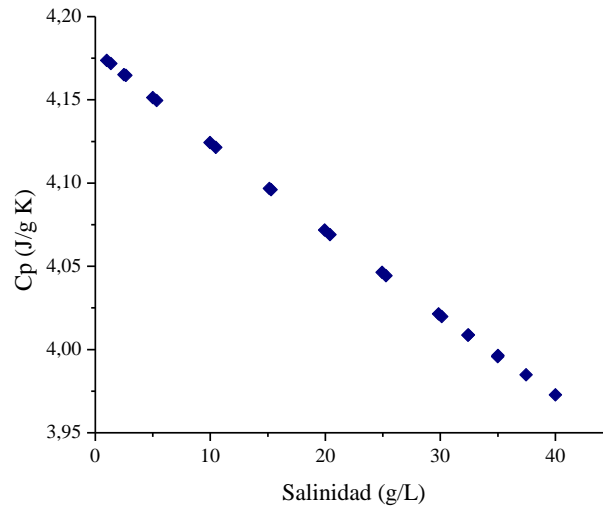
Muestra	masa (gr)	T <sub>0</sub> (°C)	A	t <sub>r</sub> (min)	k=1/t <sub>r</sub>
ACh	40,36	35,74	9,06	3,07	0,32
AP	40,14	35,75	9,08	2,94	0,34
40% v/v ACh	39,29	35,79	9,03	3,36	0,30
AS	40,94	35,71	9,05	3,32	0,30

### Discusión

Si bien no se presentan grandes diferencias entre las curvas de enfriamiento de aguas, según los resultados obtenidos, la dilución con un 40% de ACh1 y AS tienen la menor velocidad de enfriamiento. Le siguen la muestra ACh y por último AP.

No es aplicable, para este caso, el mismo análisis realizado para fangos, a partir del cual pudo obtenerse el calor específico de cada uno de ellos. Sin embargo es importante conocer el comportamiento térmico de las distintas AMM a partir de su curva de enfriamiento.

Se propone continuar la investigación de estos parámetros característicos para la aplicación térmica de las AMM. Una propuesta es la determinación del calor específico mediante calorimetría. Teniendo en cuenta que, el calor específico del agua disminuye con la salinidad (como en el caso del agua de mar) y en general, con la concentración de soluto de las AMM. Autores como Millero, Perron y Desnoyers<sup>62</sup> han determinado el calor específico del agua de mar a distintas temperaturas y concentración de sales. En la Figura 3.10 se observa la relación lineal hallada entre el calor específico y la salinidad del agua de mar a una temperatura de 25°C.



**Figura 3.10.** Calor específico agua de mar vs salinidad, a 25°C.  
(Fuente: Millero et al, 1973<sup>62</sup>)

A partir de calorimetría fue posible obtener el calor específico de la muestra de laguna Mar Chiquita ACh, cuyo valor es de 3,937 J/g K. El sistema propuesto se basa en el contacto de la muestra de agua con un sólido (en este caso se utilizó aluminio) previamente calentado, cuyo calor específico es conocido. A partir de las diferencias de temperaturas iniciales y tomando como la temperatura final aquella a la cual se alcanza el equilibrio del

sistema, se establece que el calor se transfiere desde el material sólido al agua y por lo tanto se puede obtener el valor del calor específico del agua. Se propone seguir indagando en este tema, determinando el calor específico para diferentes tipos de agua según su contenido de sales.

### ***3.4.2. Capacidad antioxidante***

Investigadores españoles han evidenciado el efecto antioxidante de las aguas mineromedicinales sulfuradas<sup>50</sup> y bicarbonatadas sulfatadas<sup>51</sup>, mediante diferentes vías de administración: tópica, inhalatoria e hidropínica o de bebida. Tal como se ha descrito en la sección 2.3.4, la acción de los antioxidantes se basa en la captura de radicales libres o en su capacidad reductora.

De esta manera se abren nuevas vías, mediante el uso terapéutico de las aguas termales, para tratar los procesos degenerativos como así también para actuar contra el propio proceso natural del envejecimiento, retrasando su avance.

#### **Procedimiento**

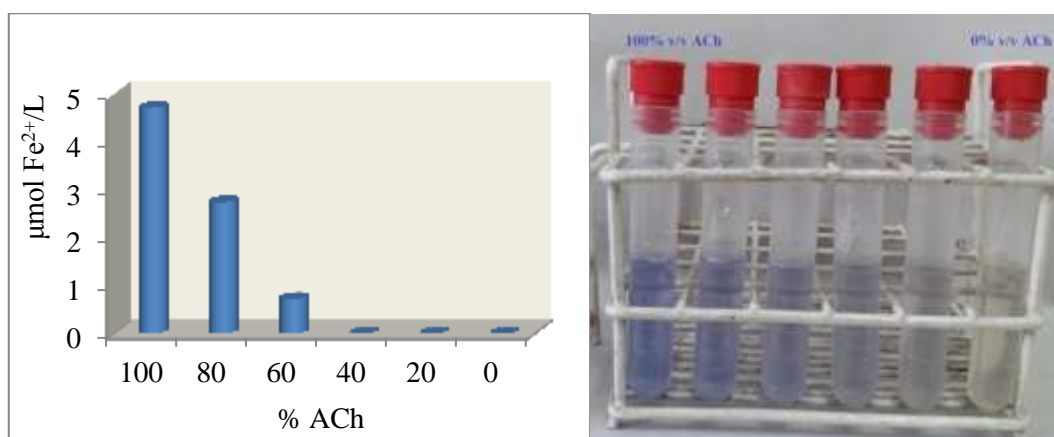
Se procedió de la misma manera que para la determinación de la capacidad antioxidante en fangos, utilizando la técnica FRAP. En este caso se utilizó un volumen de cada muestra de 5 mL en contacto con 0,9 mL de reactivo FRAP. Los resultados se expresan en  $\mu\text{mol Fe}^{2+}/\text{L}$  muestra.

#### **Resultados**

Se analizaron las muestras ACh, AP y AS, como también las diluciones desde 0 a 100% v/v ACh en AP. La muestra ACh y algunas de sus diluciones dieron un resultado positivo de la capacidad antioxidante, es decir que se desarrolló la coloración del complejo  $\text{Fe}^{2+}$ -TPTZ. Sin embargo no se observa el color característico de dicho complejo instantáneamente al agregar el reactivo FRAP, como sucedió para el caso de los fangos analizados (ver sección 2.3.4). Debido a esto se dejaron transcurrir 60 min con tubos conteniendo los reactivos, sumergidos en un baño de agua a 37°C para que se produzca la reacción, observando lentamente la aparición del tono azulado, tal como se puede ver en la Figura 3.11 para cada una de las diluciones de ACh analizadas. En la Tabla 3.10 se expresan los valores obtenidos de capacidad antioxidante.

**Tabla 3.10.** Capacidad antioxidante para diluciones de ACh en AP; tiempo de reacción de 1 hora

<b>% v/v agua ACh</b>	<b>Cap. Antioxidante (<math>\mu\text{mol Fe}^{2+}/\text{L}</math>)</b>
<b>0</b>	-
<b>20</b>	-
<b>40</b>	-
<b>60</b>	0,72
<b>80</b>	2,74
<b>100</b>	4,71



**Figura 3.11.** Capacidad antioxidante para las diluciones 100-0 % v/v ACh. Coloración luego de 1 hora de reacción.

También se realizó la medición de la absorbancia para cada dilución transcurridas 24 horas, observando un aumento de la misma y por lo tanto de la coloración de cada una de estas. De esta manera, para la dilución 40% v/v ACh se obtuvo un resultado positivo. Mientras que en la dilución 0% ACh se observa precipitación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Resulta importante aclarar que la muestra AS no presentó el color característico del complejo azulado aun transcurrida una hora de reacción.

### Discusión

El agua proveniente de la laguna Mar Chiquita fue la única que dio un resultado positivo de la capacidad antioxidante. De las diluciones analizadas se obtiene un resultado positivo para un rango de 60 a 100% v/v ACh. Se observa que la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  es una reacción lenta, lo cual causa un aumento de la coloración característica del

complejo  $\text{Fe}^{2+}$ -TPTZ transcurridas 24 horas, pero como este tiempo no presenta relevancia para la aplicación en hidroterapia, no se presentan los resultados medidos.

La presencia de sulfatos<sup>51</sup>, aunque no sean los aniones mayoritarios, podría otorgar al agua de la laguna Mar Chiquita este carácter antioxidante. En el caso del agua potable, es probable que no presente esta propiedad debido a la baja concentración de sulfatos. Del mismo modo, para la muestra procedente de la laguna Sulfurosa, que presenta un contenido salino mucho menor que el agua ACh, la proporción de sulfatos presentes no da evidencias de esta propiedad, que según investigaciones anteriores es de aproximadamente 475 mg/L<sup>19</sup>. Aun sin poder asociar este resultado, en ciertas aguas es posible que haya componentes que contrarresten a las sustancias antioxidantes<sup>45</sup>, cuando se utiliza una técnica analítica, sin estudiar los efectos en el paciente.

Es importante aclarar que las investigaciones<sup>48,49</sup> citadas han realizado el tratamiento con aguas en sus diferentes vías de administración (oral, tópica e inhalatoria) y analizando su efecto en diferentes combinaciones, para lo cual se requirió una muestra poblacional. Por lo tanto, al igual que en el caso de los fangos, se propone seguir investigando esta propiedad de gran importancia encontrada en las muestras naturales analizadas, para poder anticipar si la aplicación del material mediante fangoterapia o hidroterapia tendrá o no actividad antioxidante. Como también estudiar la influencia de los diversos componentes de la muestra.

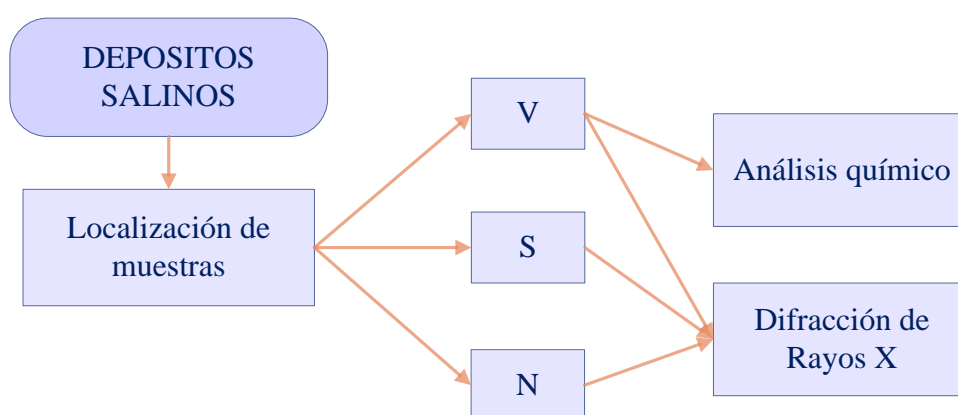
Un dato documentado de importancia es que el azufre en forma de sulfuro, se absorbe tópicamente a razón de 10 ( $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ )/hora; mientras que en forma de sulfato ( $\text{SO}_4$ )<sup>2-</sup> es de 0,1 ( $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ )/hora o menos, siendo en consecuencia mínima la absorción por vía tópica, sin embargo es máxima por vía digestiva, al realizar la administración por vía oral<sup>49</sup>.

## Capítulo 4

### *Sales naturales en el ecosistema de Laguna Mar Chiquita*

Como se describió en el Capítulo 1, la laguna Mar Chiquita es un sistema salino similar a otros encontrados en el mundo, de los cuales es posible obtener diversos materiales para aplicación en cosmética y terapéutica. En este capítulo se evalúa el potencial del sistema para la obtención de sales, analizando la composición de diferentes depósitos salinos ubicados en los alrededores de la laguna Mar Chiquita.

El esquema seguido es el que se muestra a continuación

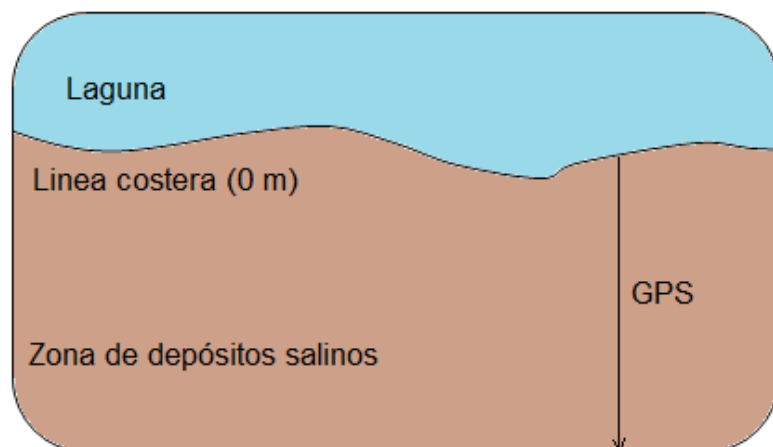


**Esquema 4.1.** Caracterización de los depósitos salinos de laguna Mar Chiquita.

Los componentes del agua de laguna fueron previamente evaluados (sección 3.2), mientras que parte de información acerca de la composición de los depósitos salinos cercanos a la costa de la Laguna de Mar Chiquita, y en inmediaciones de la localidad Miramar de Ansenusa, fueron publicados por Baschini *et al* en el año 2011<sup>13</sup>.

#### **4.1. Localización de muestras**

Para este trabajo fueron seleccionadas tres zonas donde se evidenciaban depósitos salinos notables. En cada una de las localizaciones se tomaron muestras sobre una línea de distancia cercana a la costa, en sus primeros 100 metros, separadas unos 15 metros entre sí, para verificar si los depósitos salinos presentaban cambios, lo cual implicaría en principio, precipitaciones selectivas de acuerdo al volumen de agua de la laguna, siguiendo el esquema que se muestra en la Figura 4.1.

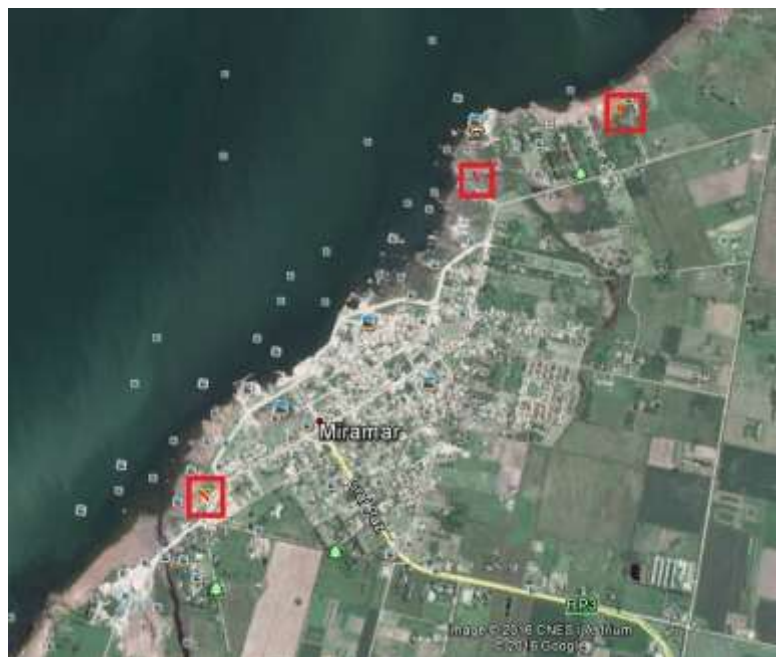


**Figura 4.1.** Diagrama de selección de muestras

Fueron evaluadas muestras fueron designadas como V, S y N. Sus coordenadas GPS se muestran la Tabla 4.1 y se señalan en la imagen satelital de la Figura 4.2.

**Tabla 4.1.** Localización de muestras, punto central.

Muestras	Coordenada GPS Sur	Coordenada GPS Oeste
S	30 54,169	62 40,069
V	30 54,241	62 40,335
N	30 55,137	62 41,070



**Figura 4.2.** Imagen satelital de localización de las muestras.



## ***4.2. Evaluación mineralógica y química de componentes de los depósitos salinos***

Los diagramas de Difracción de Rayos X (DRX) permiten conocer la composición de minerales constituyentes del sistema, mientras que los análisis químicos otorgan información acerca de la cantidad de cada elemento que lo conforma, tal como lo se vio en secciones precedentes. Los datos obtenidos a partir del uso de ambas técnicas aportan información relevante sobre estos sistemas.

### ***4.2.1. Difracción de Rayos X***

La composición mineralógica de las muestras se determinó mediante difracción de Rayos X (DRX), técnica previamente detallada<sup>26</sup> (sección 2.2.1), en este caso con el equipo del Departamento de Science della Terra, de la Universidad de Pavía (Italia), cuya base de datos aporta valiosa información acerca los diferentes minerales presentes. La información obtenida es acerca de la naturaleza de las diversas sustancias que componen cada material, pudiendo otorgarse a cada uno de ellos una fórmula química en particular. Para las muestras analizadas resultó posible, en algunos casos, obtener los porcentajes de cada componente. En las Tablas 4.2 a 4.4 pueden observarse los resultados obtenidos.

Tabla 4.2. Composición mineralógica de las Muestras V

↓% Mineral \ Muestra→ (distancia de la costa)→		V1	V2	V3	V4A	V4B	V5	V6
		5 m	20 m	35 m	44 m	59 m	74 m	89 m
Silicatos	<b>Cuarzo</b> SiO <sub>2</sub>	20	26	10	6	6	12	20
	<b>Feldespato de potasio</b> KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>							40
	<b>Muscovita- Illita (mica)</b> KAl <sub>2</sub> (OH,F) <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	3	5					
	<b>Cristobalita (SiO<sub>2</sub>)</b>	1			4			5
	<b>Albita</b> NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		27	30				
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Calcita</b> CaCO <sub>3</sub>	3	6	2	4	6	12	6
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Halita</b> NaCl	34	13	10	6	2	-	-
Sulfatos	<b>Yeso</b> CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2	18			7	44	18
	<b>Tenardita</b> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			37	68	69		
	<b>Eugsterita</b> Na <sub>4</sub> Ca (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2 H <sub>2</sub> O		5	8	12	10	15	9
	<b>Glauberita</b> CaNa <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	35						

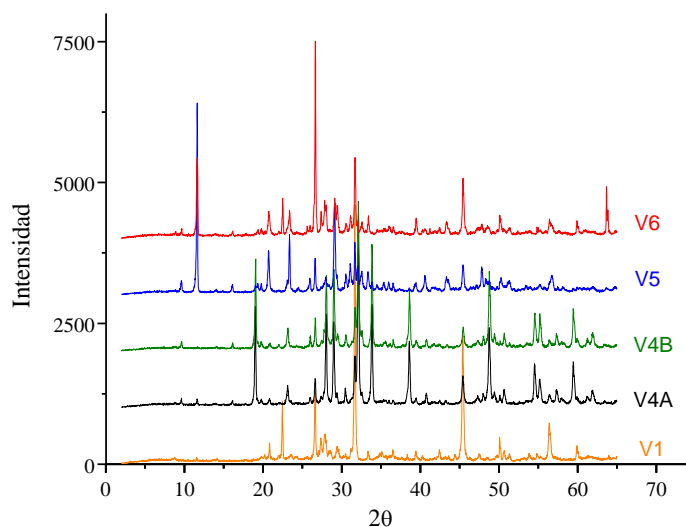
**Tabla 4.3.** Composición mineralógica de las Muestras S

↓% Mineral \ Muestra→ (distancia de la costa)→		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
		5 m	20 m	35 m	50 m	65 m	80 m	95 m
<b>Silicatos</b>	<b>Cuarzo</b> SiO <sub>2</sub>	19	✓	20	39	12	29	44
	<b>Feldespato de potasio</b> KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	No se detecta este componente en las muestras S						
	<b>Muscovita- Illita (mica)</b> KAl <sub>2</sub> (OH,F) <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub>		✓	3	Tr		Tr	Tr
	<b>Cristobalita</b> SiO <sub>2</sub>	3						
	<b>Albita</b> NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		✓	19	32		23	10
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Calcita</b> CaCO <sub>3</sub>	8	✓	3	3	5	3	7
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Halita</b> NaCl	59	✓	18	20	54	30	27
<b>Sulfatas</b>	<b>Yeso</b> CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3	✓	10	6	3	15	12
	<b>Tenardita</b> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9	✓					
	<b>Eugsterita</b> Na <sub>4</sub> Ca (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2 H <sub>2</sub> O		✓					
	<b>Glauberite</b> CaNa <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			27		28		

Tabla 4.4. Composición mineralógica de las Muestras N

↓% Mineral / Muestra→ (distancia de la costa)→		N1 20 m	N2 40 m	N3 55 m	N4A 70 m sal	N4B 70 m Arena r	N5 85 m	N6 100 m	N7 115 m	N8 130 m	N9 145 m	N10 160 m
Silicatos	Cuarzo SiO <sub>2</sub>	✓	7	✓	✓	✓	12	20	23	✓	✓	15
	K-Feldespatos de potasio KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	✓				✓						
	Muscovita- Illita (mica) KAl <sub>2</sub> (OH,F) <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	✓	23	✓	✓	✓	Tr	5 ilite	3		✓ illite	3
	Plagioclasa			✓								
	Cristobalita SiO <sub>2</sub>										✓	
	Anfiboles					✓						
	Albita NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		24		✓		3	25		✓		
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Calcita CaCO <sub>3</sub>	✓									✓	8
	Mg Calcita				✓							
Cl <sup>-</sup>	Halita NaCl	✓	18	✓	✓		12	30	17	✓	✓	6
Sulfatos	Yeso CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	✓		✓	✓	✓	1 tr		2	✓		16
	Thenardita Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	✓		✓	✓					✓	✓	37
	Eugsterita Na <sub>4</sub> Ca (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .2 H <sub>2</sub> O	✓		✓	✓					✓	✓	15
	Glauberite CaNa <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		28				26	25	20			

Los espectros de DRX algunas muestras V se muestran en la Figura 4.3.



**Figura 4.3.** DRX para las muestras V1, V4A, V4B, V5 y V6

### Discusión

En todos los sistemas analizados, si se descarta la fracción de minerales no solubles en agua, las sales presentes corresponden principalmente a cloruro de sodio, sulfato de sodio y carbonato de calcio, más algunas variantes de sulfatos de sodio y calcio. Estos compuestos precipitan de modo natural a causa de la evaporación del agua durante los periodos en los cuales el nivel de la laguna disminuye. Cuando se producen incrementos en el nivel de la laguna Mar Chiquita, tal como sucede en estos momentos (primer semestre del 2016), dichas sales vuelven a disolverse en el sistema. Como se mencionó en el Capítulo 1, la variación en los niveles del agua que se producen define el estado y composición de los depósitos salinos y el ecosistema.

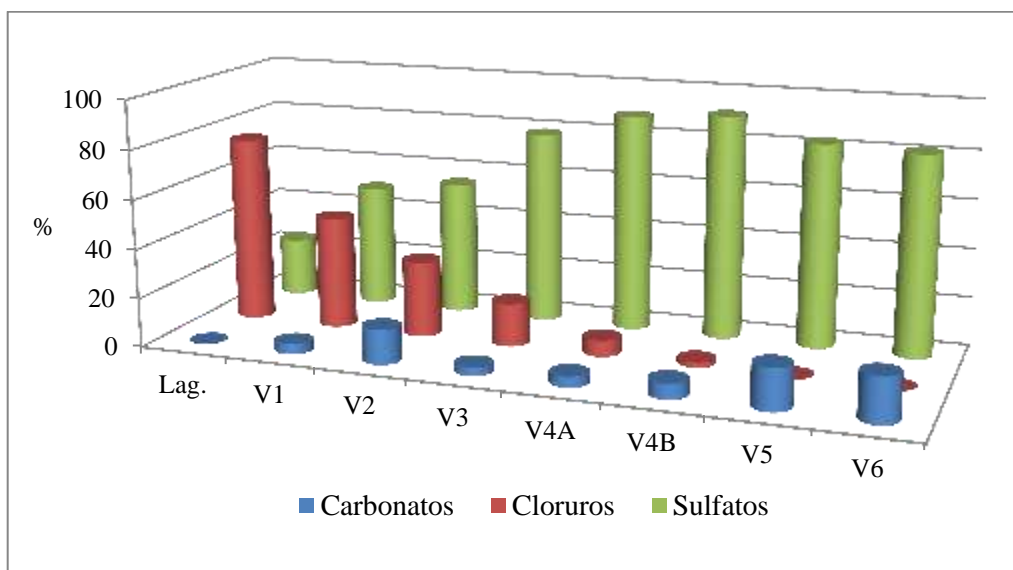
#### ***4.2.2. Análisis de sales de las muestras V***

Si a los valores de composición mineralógica de las muestras V (Tabla 4.2) se le descuenta la fracción de minerales insolubles, se obtienen las proporciones de sales que se exponen en la Tabla 4.5.

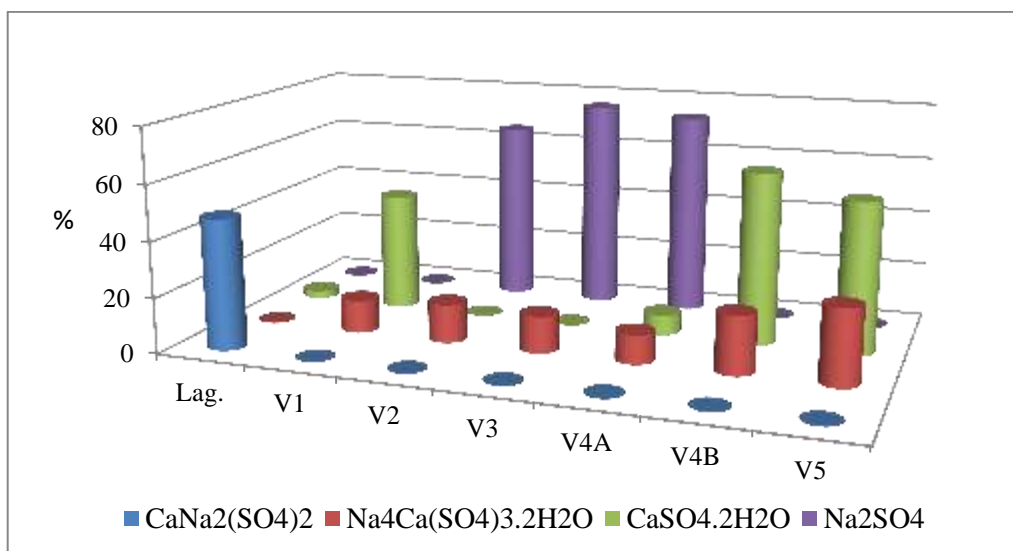
**Tabla 4.5.** Porcentaje y composición de sales a medida que se incrementa la distancia de la costa

<b>Muestra →</b>		<b>Lag.</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>	<b>V3</b>	<b>V4A</b>	<b>V4B</b>	<b>V5</b>	<b>V6</b>
<b>Distancia de la costa, m →</b>		0	5	20	35	44	59	74	89
<b>% sal en la muestra</b>		100	74	42	57	90	94	71	33
<b>% de cada sal. (descontada la fracción mineral)</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	0,0	4,1	14,3	3,5	4,4	6,4	16,9	18,2
	<b>NaCl</b>	76,0	45,9	31,0	17,5	6,7	2,1	0,0	0,0
	<b>CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	0,0	2,7	42,9	0,0	0,0	7,4	62,0	54,5
	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	14,0	0,0	0,0	64,9	75,6	73,4	0,0	0,0
	<b>Na<sub>4</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	10,0	0,0	11,9	14,0	13,3	10,6	21,1	27,3
	<b>CaNa<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	0,0	47,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>% de cada clase de anión</b>	<b>Total CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	0,0	4,1	14,3	3,5	4,4	6,4	16,9	18,2
	<b>Total Cl<sup>-</sup></b>	76,0	45,9	31,0	17,5	6,7	2,1	0,0	0,0
	<b>Total SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	24,0	50,0	54,8	78,9	88,9	91,5	83,1	81,8

En la Figura 4.4 se muestra la distribución de sales de carbonatos, cloruros y sulfatos en las muestras V, y en la Figura 4.5 la distribución de las diferentes sales de anión sulfato.



**Figura 4.4.** Distribución de sales de acuerdo a la composición de los aniones.



**Figura 4.5.** Distribución de las diferentes sales con anión sulfato.

### Discusión

El porcentaje de sales (totales) precipitadas resulta dependiente de la distancia desde la línea costera. Aunque no pueda establecerse una tendencia estricta de patrones de distribución, se encuentra evidencia acerca de la importancia de los aniones que las constituyen, tal como muestra la Figura 4.4. En la misma cada anión (parte inferior de la tabla 4.5) se detalla teniendo en cuenta las diferentes sustancias bajo las que se presenta.

Se evidencia la precipitación natural de sulfatos a distancias mayores de la costa. Del mismo modo, la presencia de carbonatos es en general mayor en las zonas más alejadas del agua. Mientras que la precipitación natural de cloruros ocurre en la línea más cercana al agua, cuando el volumen global del agua de la laguna disminuye considerablemente.

Este hecho puede atribuirse a las diferentes solubilidades de los aniones implicados, siendo los sulfatos y carbonatos menos solubles que los cloruros<sup>16</sup>. Estos últimos, casi independientemente de los cationes acompañantes, resultan solubles (con la excepción del cloruro de plata).

Los sulfatos precipitan del agua en forma prioritaria a los cloruros, por eso se los encuentra en cantidades mayoritarias en las zonas más alejadas de la costa, tal como puede observarse en la Figura 4.4. La Figura 4.5 muestra el modo en que se distribuyen las diferentes sales de precipitación de los sulfatos (acorde a los datos de la parte superior de la Tabla 4.5). Las proporciones elevadas de sulfato de calcio predominan en las zonas más lejanas de la costa (V5 y V6), debido a su baja solubilidad en agua. A distancias intermedias se presentan como más abundante el sulfato de sodio (V3, V4), mientras que el sulfato de sodio y calcio se distribuye en todo el rango de distancias.

Cuando se preparan los sistemas de precipitación selectiva, a partir de aguas naturales salobres (marinas o de lagunas), en diversos estanques de concentración, se observa la precipitación del carbonato de calcio, cuando las concentraciones son de 80 a 140 g sal/L, luego la de sulfato de calcio, para rangos de 300 a 325 g sal/L, y finalmente, a concentraciones que son unas diez veces superiores a la del agua de mar (es decir 350 g/L), ocurre la precipitación de los cloruros de sodio o de otros cationes acompañantes<sup>63</sup>. Estos depósitos salinos se van formando sobre el suelo de la costa - laguna, donde el agua se queda en pequeños espacios tipo estanques, lo cual favorece la evaporación y consecuente precipitación de las sales.



### 4.2.3. Análisis químico

Fueron realizados los análisis químicos (Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Granada) de las muestras V (según la técnica detallada en la sección 2.2.3), en cuanto a sus componentes mayoritarios y minoritarios, cuyos resultados obtenidos se muestran en las Tablas 4.6 y 4.7 respectivamente.

**Tabla 4.6.** Análisis químico de elementos mayoritarios de muestras V.

<b>Muestra → % ↓</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>	<b>V3</b>	<b>V4A</b>	<b>V4B</b>	<b>V5</b>	<b>V6</b>
<b>SO<sub>3</sub></b>	6,68	2,50	38,19	39,46	43,57	33,69	21,19
<b>SiO<sub>2</sub></b>	27,95	6,03	12,64	10,90	7,35	13,95	21,09
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,16	1,22	3,17	2,99	1,81	3,75	4,84
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,25	1,35	1,16	1,01	0,65	1,49	1,89
<b>MnO</b>	0,06	0,05	0,06	0,02	0,06	0,03	0,11
<b>MgO</b>	1,74	0,26	0,87	0,73	0,71	0,87	1,98
<b>CaO</b>	5,21	3,24	4,35	4,96	4,12	12,31	15,09
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	19,80	37,98	32,04	31,30	34,74	19,56	11,84
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,75	0,61	0,91	0,85	0,54	1,04	1,32
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,32	0,11	0,23	0,15	0,11	0,22	0,33
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,15	0,03	0,09	0,06	0,06	0,06	0,11
<b>Cl</b>	16,47	31,63	2,63	3,36	2,06	3,74	6,07
<b>S</b>	2,85	10,84	15,30	15,80	17,45	13,49	8,61
<b>PPC</b>	10,42	15,25	4,13	4,93	4,62	10,00	14,50

**Tabla 4.7.** Componentes minoritarios de las muestras V

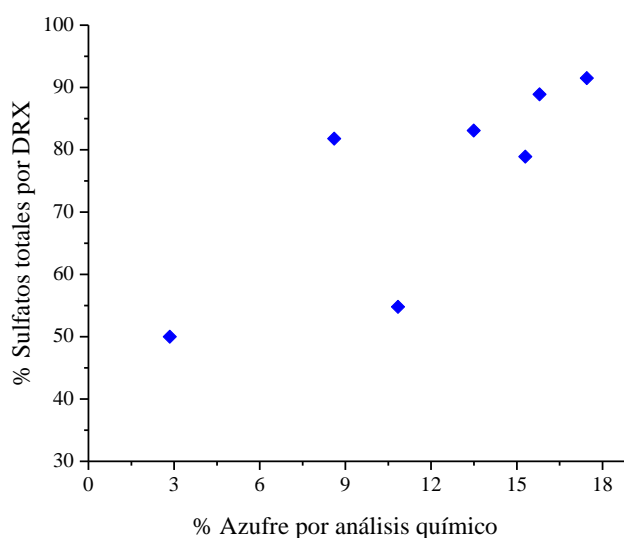
<b>Muestra→ ppm↓</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>	<b>V3</b>	<b>V4A</b>	<b>V4B</b>	<b>V5</b>	<b>V6</b>
<b>Cr</b>	0	435	0	0	0	44	73
<b>Ni</b>	0	32	11	12	0	19	16
<b>Cu</b>	49	46	0	48	46	40	38
<b>Zn</b>	51	35	42	0	0	34	34
<b>Ga</b>	11	10	0	0	0	10	5
<b>As</b>	37	0	38	0	59	0	52
<b>Br</b>	46	75	0	47	0	35	49
<b>Rb</b>	65	68	45	38	25	36	42
<b>Sr</b>	598	768	369	198	382	357	823
<b>Y</b>	0	0	20	0	0	0	16
<b>Zr</b>	138	148	178	54	77	92	214
<b>Mo</b>	0	0	37	0	0	0	0
<b>I</b>	41	0	11	0	45	31	39
<b>Ba</b>	283	203	254	0	0	210	350
<b>W</b>	0	0	54	34	0	0	0

### Discusión

En cuanto a los componentes mayoritarios se destaca la presencia de Cl, que se asocia a la sal cloruro de sodio. De todos modos, no se encuentra una relación lineal entre el contenido de NaCl determinado por DRX y el % Cl determinado mediante análisis químicos.

El predominio del óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) también es atribuible a su presencia como cloruro de sodio en el sistema, y es, entre los cationes (sodio, calcio, potasio y magnesio), el que se destaca por su elevada proporción en estos materiales. También el sodio resulta un importante elemento en la composición de la albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), destacado componente de V2 y V3.

En cuanto a la presencia del azufre, la técnica de difracción de rayos X indica que aparece siempre como sulfatos, sin haberse encontrado otra clase de sales, ni presencia de azufre elemental. Comparando los datos obtenidos mediante esta técnica y el análisis químico puede establecerse una clara tendencia entre la presencia de las diferentes variedades de sulfatos y la cantidad total de azufre del sistema, aunque no pueda establecerse una relación lineal aceptable, tal como lo muestra la Figura 4.6.



**Figura 4.6.** Contenido de sulfatos vs presencia de azufre en los residuos costeros.

Esta información permite aseverar que, como segundo anión acompañante de relevancia en el sistema, se encuentra en sulfato, asociado a los cationes sodio y calcio, dando origen a la formación de una variedad de sales que se distribuyen y precipitan de acuerdo a sus solubilidades.

Respecto a los componentes minoritarios, resulta relevante la presencia de Cromo en algunas de las muestras, siendo necesario evaluar el origen de su procedencia, debido a la toxicidad de este elemento en el ambiente. Estroncio y Bario se encuentran comúnmente asociados a la presencia de carbonatos en ecosistemas naturales similares al aquí analizado, tal como se describe en la composición los fangos del Mar Menor, ubicado en Murcia,

España<sup>64</sup>. También fue analizada la presencia de V, Se, Nb, Pb y Th, sin encontrar vestigios de los mismos.

Merece destacarse que, entre los materiales que se depositan naturalmente, o que forman parte de los sólidos insolubles de los sedimentos costeros, se encuentra una amplia variedad con aplicaciones conocidas en terapéutica y cosmética<sup>65</sup>, tal como se detallan en la Tabla 4.8. Razón por la cual este ecosistema es un lugar con enorme potencial en el aporte de recursos y materiales que pueden ser utilizados en el campo de la salud humana.

**Tabla 4.8.** Compuestos presentes en el ecosistema Mar Chiquita y sus usos en terapéutica

<b>Material</b>	<b>Uso en salud humana</b>
Calcita <b>CaCO<sub>3</sub></b>	Material abrasivo y limpiante de pastas dentales
Halita <b>NaCl</b>	Sales de baño
Tenardita <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sales de baño
Yeso <b>CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	Excipiente de tabletas
Muscovita – Illita (mica) <b>KAl<sub>2</sub>(OH,F)<sub>2</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub></b>	Componente en cremas, emulsiones y pomadas de uso tópico

## *Conclusiones generales*

---

Para el caso de los fangos se ha evidenciado la importancia que presenta el tiempo de maduración, tanto para los materiales procedentes del sistema salobre Mar Chiquita como para aquellos del sistema volcánico Copahue. Como también, la influencia que presenta el tipo de agua mineromedicinal donde se produce dicha maduración, con la cual se realiza la transferencia de elementos químicos, siendo posible la obtención de nuevos productos a causa de una transformación en la matriz sólida, tal como se destaca en el fango madurado M6, producto de la mezcla de dos materiales arcillosos. Todo esto se ve reflejado en las propiedades químicas, tales como capacidad de adsorción e intercambio catiónico, siendo importante enfatizar que para los fangos originarios de la laguna Mar Chiquita resultaron mejores que para aquellos materiales provenientes de Copahue.

En cuanto al comportamiento térmico de los fangos, la alta concentración de sales de aquellos extraídos de la laguna Mar Chiquita les otorga una elevada capacidad de retención de agua, lo cual mejora esta importante propiedad requerida para sus aplicaciones terapéuticas, con respecto a los productos de Copahue. De estos últimos se esperaría un mejor comportamiento a causa de la presencia de materiales arcillosos destacables por su capacidad de retener agua.

Es importante destacar el resultado obtenido del análisis de la capacidad antioxidante de fangos y aguas, que si bien aún queda mucho por investigar, se han sentado las bases necesarias para continuar indagando en este tema.

Por otro lado, se ha demostrado el enorme potencial existente en el sistema natural Mar Chiquita, en cuanto a la presencia de sales utilizadas en cosmética y terapéutica, que si bien dicho sistema presenta características que son ampliamente dependientes de las variaciones hidrológicas y meteorológicas, con la caracterización de sus depósitos costeros se deja un registro de los componentes presentes. Con lo cual, ante un eventual cambio en el ecosistema se podrá evaluar la posibilidad de obtención de los mismos mediante sistemas de cristalización.

Se propone seguir indagando en diferentes temas significativos como capacidad antioxidante de fangos y aguas, posibilidad de desarrollo de fangos madurados en aguas saladas y de sistemas de cristalización fraccionada de sales.

A- Espectros ATR sales puras

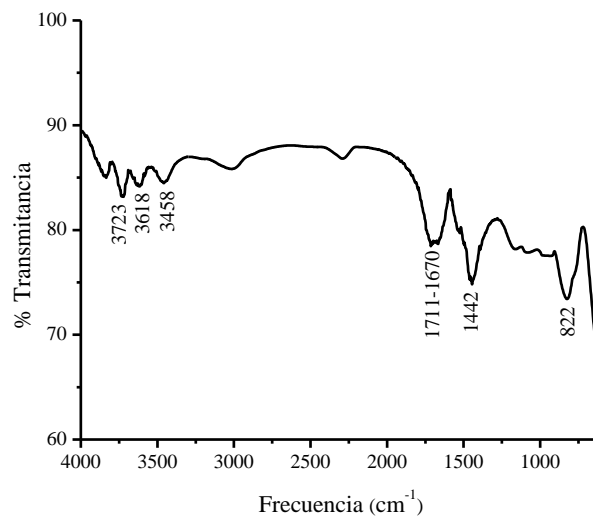


Figura A.1. ATR Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

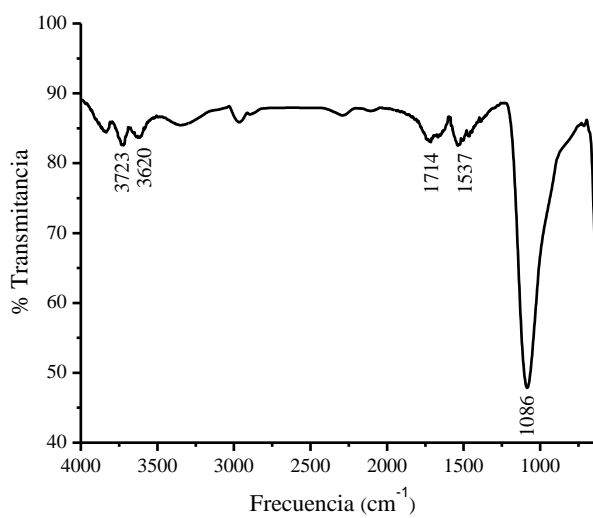


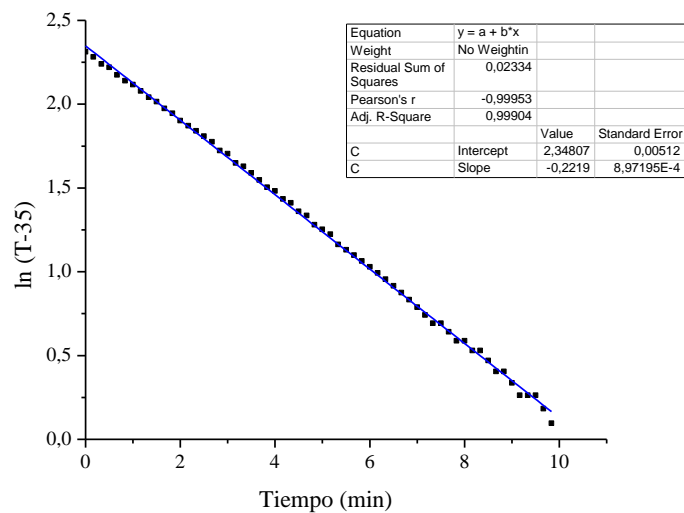
Figura A.2. ATR Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### B- Ajustes de las curvas de enfriamiento

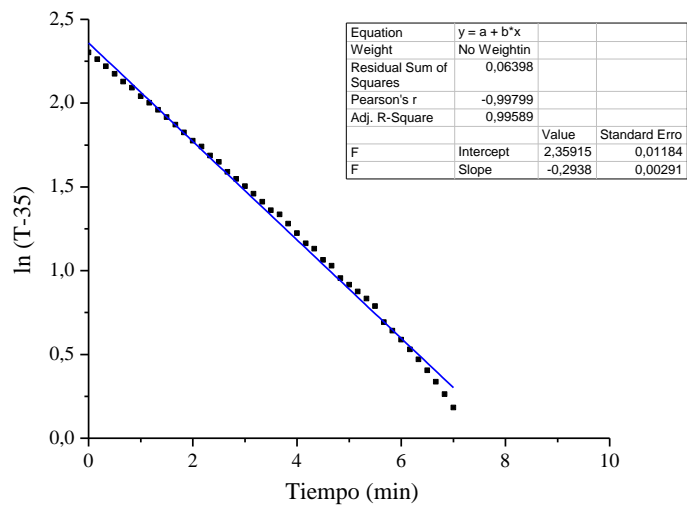
Para hallar los parámetros correspondientes de la curva de enfriamiento obtenida para cada fango se realizó la siguiente linealización

$$\ln(T-T_0) = \ln A - kt$$

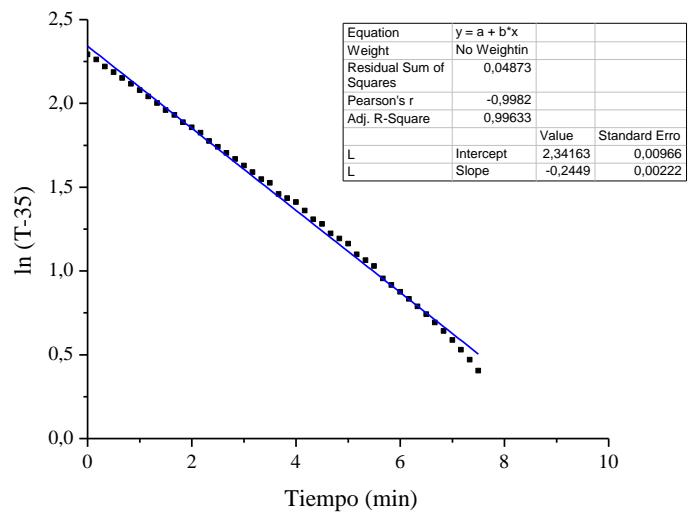
Así, a partir de la pendiente de esta recta, se puede obtener el valor de interés  $k$ . En las Figuras B.1 a B.3 se muestran los resultados obtenidos.



**Figura B.1.** Regresión lineal curva de enfriamiento CH1.

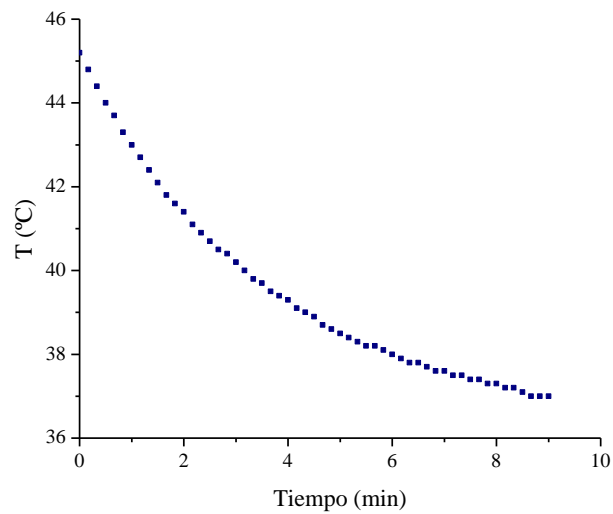


**Figura B.2.** Regresión lineal curva de enfriamiento CH2.



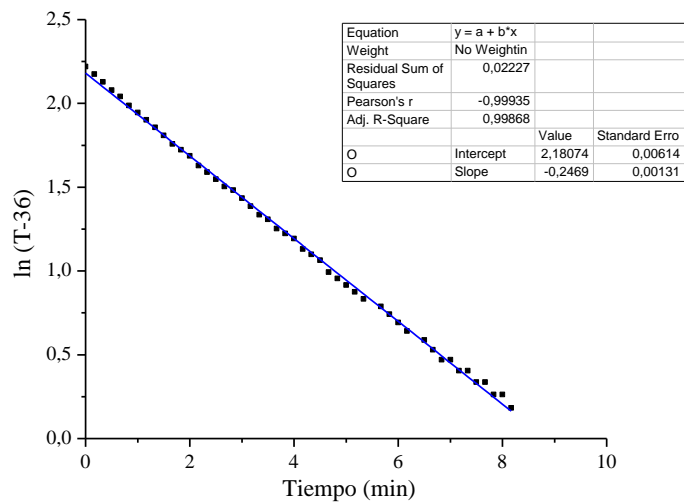
**Figura B.3.** Regresión lineal curva de enfriamiento M6.

La curva de enfriamiento obtenida para la bentonita al 20% y su correspondiente linealización se muestra a continuación



**Figura B.4.** Curva de enfriamiento pasta bentonita al 20%.

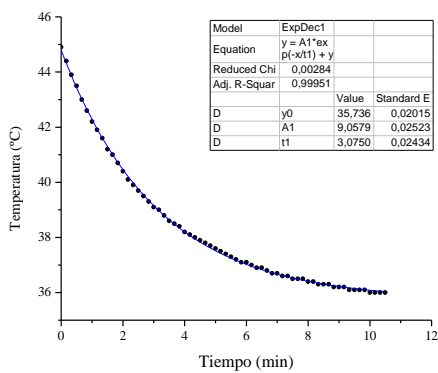




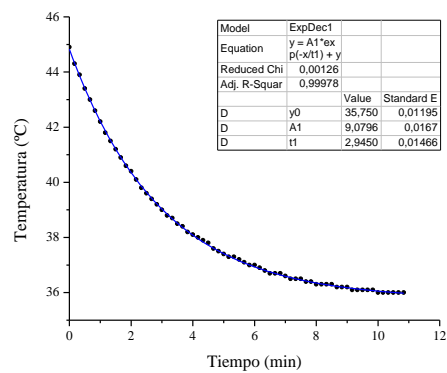
**Figura B.5.** Regresión lineal curva de enfriamiento bentonita al 20%.

Para las curvas de enfriamiento realizadas a las muestras de agua el mejor ajuste resulto ser la siguiente ecuación exponencial:

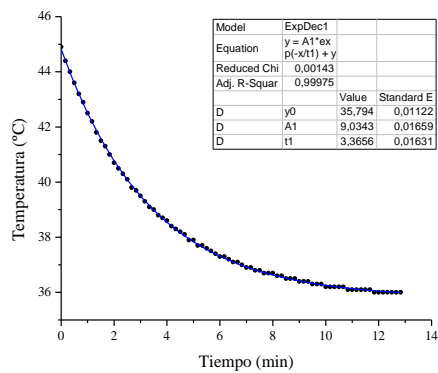
$$T(t)=T_0+Ae^{-t/t_r}$$



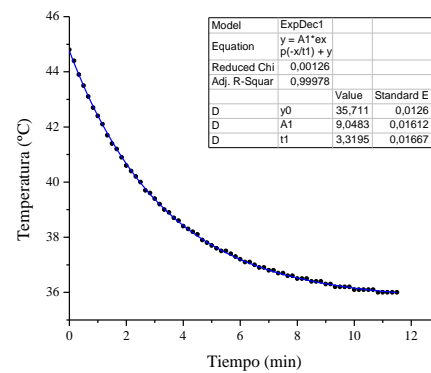
**Figura B.6.** Curva de enfriamiento ACh1



**Figura B.7.** Curva de enfriamiento ACh2



**Figura B.8.** Curva de enfriamiento 40% v/v ACh1

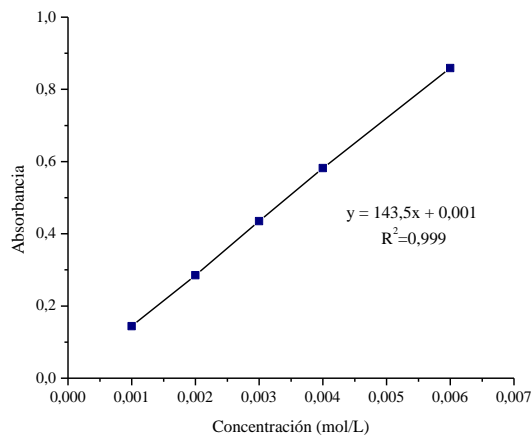


**Figura B.9.** Curva de enfriamiento AS

### C- Curvas de calibración

#### Capacidad de intercambio catiónico

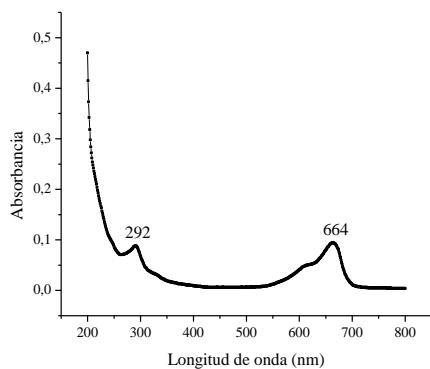
Curva de calibración a 580 nm para soluciones de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - trietilentetramina disulfato (TEA) para un rango de concentraciones de 0,001 a 0,006 M



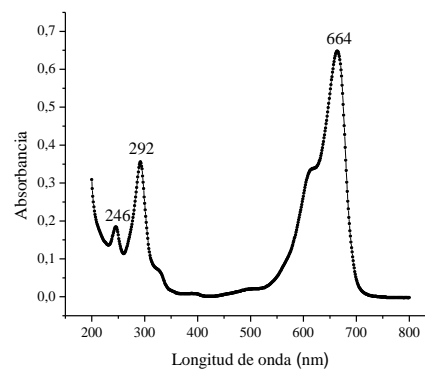
**Figura C.1.** Curva calibración  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - TEA

#### Capacidad de adsorción

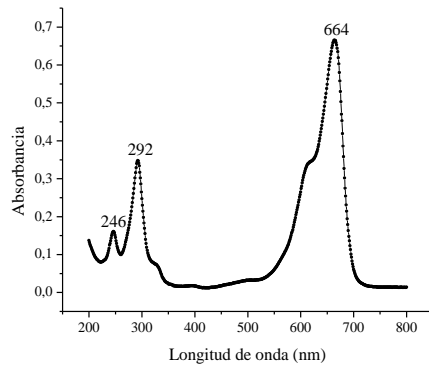
En las Figuras C.2 a C.4 se muestran los espectros característicos para cada fango, en los cuales se observan los máximos de absorbancia para una concentración inicial de AM  $C_0 = 0,355$  meq/l. Observar que para la muestra M6 se realizó una dilución (1:3).



**Figura C.2.** Espectro de absorbancia de CH1.

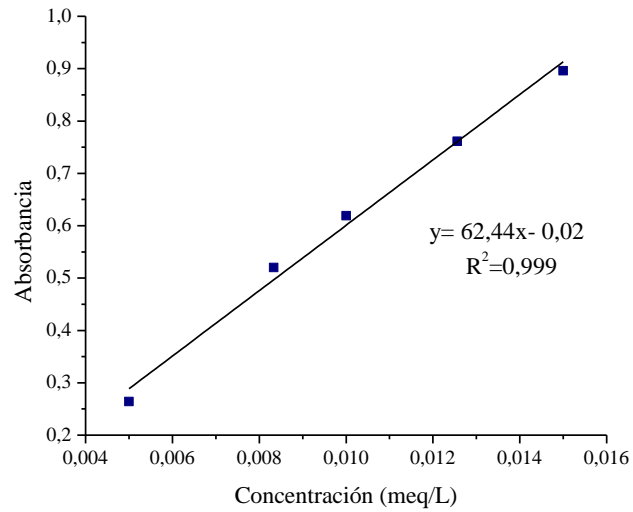


**Figura C.3.** Espectro de absorbancia de CH2.

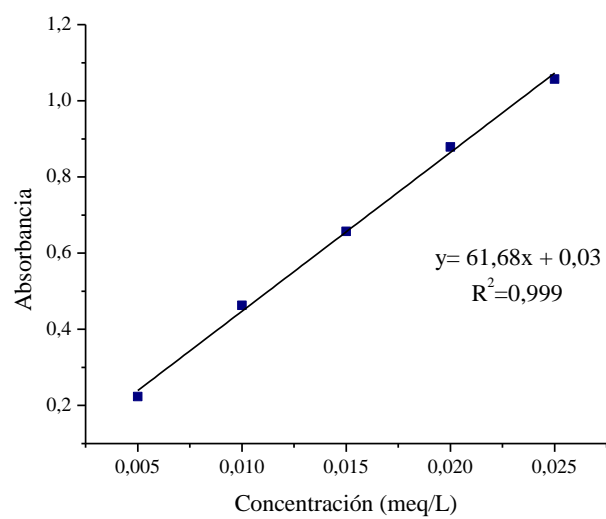


**Figura C.4.** Espectro de absorbancia de M6 (dilución 1:3).

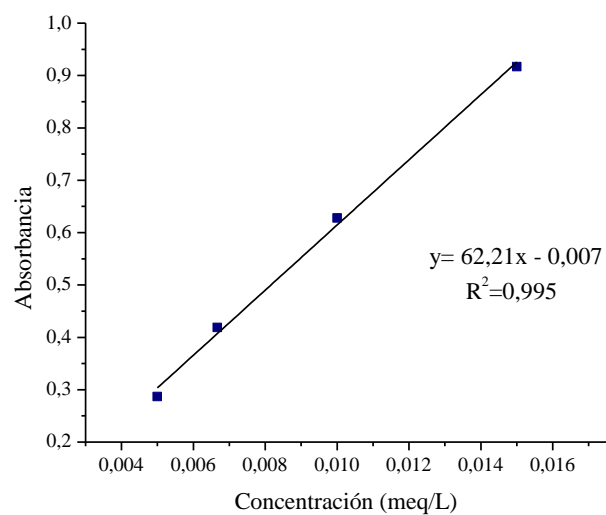
A continuación se muestran las curvas de calibración utilizadas para obtener la concentración de equilibrio de AM para cada fango:



**Figura C.5.** Curva de calibración AM para CH1 a 664 nm.



**Figura C.6.** Curva de calibración AM para CH2 a 664 nm.



**Figura C.7.** Curva de calibración AM para M6 a 664 nm.

## *Bibliografía*

---

1. Baschini M., Pettinari G., Vallés J., Monasterio A. *Fangoterapia en Copahue* – Revista El ojo del Cóndor. Número 4 ISSN: 1853-9505 (2013)
2. Maraver F., Fernández Torán M., Corvillo I., Morer C., Vázquez I., Aguilera L., Armijo F. *Peloterapia, una revisión*. Medicina naturista; Vol.9 - N.º1:38-46 I.S.S.N.:1576-3080 (2015)
3. Faílde, R., Mosqueira, L. *Afecciones dermatológicas y cosmética dermatermal*. Cap. 20 pp. 175-194. Técnicas y Tecnologías en Hidrología Médica e Hidroterapia - AETS (2006)
4. Viseras Iborra, C., Cerezo González, P. *Aplicación de peloides y fangos termales*. Cap. 18 pp. 141-146. Técnicas y tecnologías en hidrología medica e hidroterapia- AETS (2006)
5. Veniale F., Bettero, A., Jobstraibizer, P. G., Setti, M. *Thermal muds: Perspectives of innovations*. Applied Clay Science 36 (2007) 141–147
6. Veniale F., Barberis E., Carcangiu G., Morandi N., Setti M., Tamaninic M., Tessiere D. *Formulation of muds for pelotherapy: effects of “maturation” by different mineral waters*. Applied Clay Science 25, 135– 148 (2004)
7. Mourelle Mosqueira M., Meijide Failde R., Freire Magariños A., Maraver Eyzaguirre F., Carretero Leon M. *Técnicas hidrotermales y estética del bienestar* (2009)
8. Rodríguez J. C. *Aguas mineromedicinales argentinas*. Balnea ISBN: 978-84-669-2981-3, núm. 4 13-34 (2008)
9. Hernández Torres A. *Vías de administración. Hidrología Médica vs Hidroterapia y tratamientos en spas urbanos*. Cap. 4 pp. 33-36. Técnicas y tecnologías en hidrología medica e hidroterapia- AETS (2006)
10. A. Hernández Torres, J.R. Ramón, Á. Casado, E. Cuenca Giralde, M.M. Polo de Santos, Á. García Matas. *Aguas mineromedicinales y efectos antioxidantes en el envejecimiento*. (2009)

- 
11. Maraver Eyzaguirre, F. *Importancia de la medicina termal*. Balnea ISBN: 978-84-669 2981-3, núm. 4 35-50 (2008)
12. San Martín Bacaicoa, J. *Conceptos generales. Terminología. Curas balnearias como agentes terapéuticos. Bases biológicas*. Cap. 3, Técnicas y tecnologías en hidrología médica e hidroterapia (2006)
13. Baschini M., Piovano E., Setti M. *Aguas, fangos y sales naturales con potenciales usos terapéuticos laguna Mar Chiquita - Córdoba – Argentina* (2011)
14. Nissenbaum A., *Ancient and Modern medicinal applications of Dead Sea asphalt (bitumen)*. Israel Journal of the Earth Sciences, 48, 301 – 308 (1999)
15. Piovano, E. L., Zanol, G. y Ariztegui, D. *Historia Geológica y Registro Climático. En: Bañados del Río Dulce y Laguna Mar Chiquita (Córdoba, Argentina)* (Ed. Bucher E.H.) pp 37-55. Academia Nacional de Ciencias (Córdoba, Argentina). (2006)
16. Bucher E. H., Bucher A. E. *Limnología física y química*. En: Bañados del río Dulce y laguna Mar Chiquita (Córdoba, Argentina) (ed. Bucher E. H.) pp. 79-101.
17. Piovano, E.L., Damatto Moreira, S., Ariztegui, D. *Recent environmental changes in Laguna Mar Chiquita (central Argentina): a sedimentary model for a highly variable saline lake*. Sedimentology 49, 1371–1384 (2002)
18. M.L. Ballesteros, K.S.B. Miglioranza, M. Gonzalez, G. Fillmann, D.A. Wunderlin, M.A. Bistoni. *Multimatrix measurement of persistent organic pollutants in Mar Chiquita, a continental saline shallow lake*. Science of the Total Environment 490, 73–80 (2014)
19. Baschini M., Pettinari G., Vallésa J.M., Aguzzi C., Cerezo P., López-Galindo A., Setti M., Viseras C. *Suitability of natural sulphur-rich muds from Copahue (Argentina) for use as semisolid health care products*. Applied Clay Science 49, 205–212(2010)
20. Monasterio A. *Termas de Copahue*. El termalismo argentino, Balnea (2008) núm. 4. 143-150
21. Monasterio AM. *Termas de Copahue. CPH” Lugar de Baños”*. Neuquén: Ed. Patagónias. 2009, 142 pp. ISBN: 978-987-05-9332-4

- 
22. Nuñez Solís, J. *Fundamentos de edafología*. 2da edición (2000)
23. Conti, M., Giuffré, L. *Edafología, bases y aplicaciones ambientales argentinas* (2011)
24. Tateo F., Summa V. *Element mobility in clays for healing use*. Applied Clay Science, Volume 36, Issues 1–3, Pages 64-76 (2007)
25. Domínguez Soto, J., Román Gutiérrez, A., Prieto García, F., Sandoval, O. *Sistema de Notación Munsell y CIELab como herramienta para evaluación de color en suelos*. Rev. Mex. Cienc. Agríc [online]. Vol.3, n.1 (2012)
26. Pozo Rodríguez, M., Gonzalez Yelamos, J., Giner Robles, J. L. *Geología práctica*. Pearson Educación, S.A., ISBN: 978-84-205-3908-9 (2004)
27. Olse, Eugene D. *Métodos ópticos de análisis* (1990)
28. Zahra Monsef Khoshhesab. *Reflectance IR Spectroscopy, Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Prof. Theophanides Theophile (Ed.) ISBN: 978-953-51-0537-4 (2012)
29. Melendez Pizarro, C., Camacho Dávila, A. *Espectroscopia de fluorescencia de Rayos X*. (2009)
30. Mourelle M.L., Medina C., Legido J. L., Carretero M. L., Pozo M. *Cinética de enfriamiento de arcillas especiales para su empleo en peloterapia*. XXVI Reunión (SEM) / XX Reunión (SEA) ( 2006)
31. Armijo, F. *Fases sólidas de los peloides. Propiedades térmicas y mecánicas. From traditional pelotherapy to scientific pelotherapy*. Balnea ISBN: 978-84-606-9368-0, Núm. 10, 143-162 (2015)
32. Maraver Eyzaguirre, F., Armijo Suárez, O., Armijo Castro, F. *Los peloides españoles: en la Cátedra de Hidrología Médica*. (2008)
33. Maraver Eyzaguirre, F., Armijo Suárez, O., Armijo Castro, F. *Los peloides españoles: en la Cátedra de Hidrología Médica*. (2008)
34. Prat S., Brozek B. *Biology and Physics of peloids*. En: Lych S (ed.). Medical Hydrology. Baltimore: Waverly Press; pp. 254-272 (1963)

---

35. Ferrand T., Yvon, J. *Thermal properties of clay pastes for pelotherapy*. Appl. Clay Sci., 6: 21-38 (1991)

36. Cara S., Carcangiu G., Padalino G., Palomba M., Tamanini M. *The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy)*. Applied Clay Science 16, 125–132 (2000)

37. Pozo, M. *Importancia de la composición y propiedades físicas de las arcillas en la preparación de peloides*. Balnea (2015) Núm. 10, 187-206

38. Carretero M. I., Pozo M., Martín-Rubí J. A., Pozo E., Maraver F. *Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas*. Applied Clay Science 48, 506–515 (2010)

39. Meier L. P., Kahr G. *Determination of the cation exchange capacity (CEC) of Clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine*. Clays and Clay Minerals, Vol. 47, No. 3, 38-388 (1999)

40. Salager, J. *Adsorción mojabilidad*. Cuaderno FIRP S160A módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales (1998)

41. Crespo Castillo, R. Jiménez Chappotin, R. *Caracterización de áridos finos y minerales arcillosos con el empleo del azul de metileno como herramienta para la clasificación*. V Congreso Cubano de Minería (2013)

42. Pinzón Bello, J. *Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno*. Revista colombiana de química, Volumen 26, No. 1 (1997)

43. EL-Mekkawi D, Ibrahim F., Selim M. *Removal of methylene blue from water using zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources*. Journal of Environmental Chemical Engineering 4, 1417–1422 (2016)

44. Hernández Torres, A. *Niveles urinarios de los productos de peroxidación lipídica: acción antioxidante en el organismo humano del tratamiento crenoterápico con aguas sulfuradas y peloides*. Tesis Doctoral. Fac. Medicina. UCM. Madrid (1997)



- 
45. Hernández Torres A., Giménez J., Moragón A., Polo de Santos M., Cuenca Giralde E. *Investigación en termalismo y envejecimiento*. Cap. 19 Técnicas y Tecnologías en Hidrología Médica e Hidroterapia, AETS (2006)
46. Benzie, F., Strain, J. *The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a measure of 'Antioxidant Power': The FRAP assay*. Analytical biochemistry 239, 70–76 Article no. 0292 (1996)
47. Fereidoon Shahidi, Ying Zhong. *Measurement of antioxidant activity*. Journal of Functional Foods (2015)
48. Prior, R. L., Wu, X., Schaich, K. *Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 4290–4302 (2005)
49. Pulido, R., Bravo, L., Saura-Calixto, F. *Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing antioxidant power assay*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48, 3396–3402 (2000)
50. Hernandez Torres, A. *Niveles urinarios de los productos de peroxidación lipídica: Acción antioxidante en el organismo humano del tratamiento crenoterápico con aguas sulfuradas y peloides*. Tesis doctoral. Facultad de medicina. Madrid: UCM; 1997
51. Cuenca Giralde, E. *Influencia de la crenoterapia con aguas bicarbonatadas sulfatadas en el estrés oxidativo de una población balnearia*. Tesis doctoral. Facultad de medicina. Madrid: UCM; 2003
52. Rigola Lapeña, M. *Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales* (1989)
53. Ramos Olmos, R., Sepúlveda Marqués, R., Villalobos Moreto, F. *El agua en el medio ambiente: muestreo y análisis* (2003)
54. Teijeiro Vidal J. *La balneoterapia, expresión terapéutica singular*. Jornadas técnicas sobre hidrología médica. pp, 129-136. III Encuentro Internacional sobre Agua y Termalismo, España (2008)
55. DECOURT J., PAQUET J., *Geología*(1984)

- 
56. Len sky N. G., Divorcing Y., Lyakhovsky V. *Water, salt, and energy balances of the Dead Sea*. WATER RESOURCES RESEARCH, VOL. 41, W12418, doi: 10.1029/2005WR004084 (2005)
57. Rodriguez Mellado J. M., Marín Galvín R. *Físico química de aguas* (1999)
58. Maraver Eyzaguirre, F. *Importancia de la medicina termal*. Balnea ISBN: 978-84-669 2981-3, 2008, núm. 4 35-50
59. Dietrich D. Y. *Fangos, aguas y sales de lagos salinos de argentina. Su potencial uso terapéutico y como promotores de enseñanza-aprendizaje* (2014)
60. Skoog, D., West, D., Holler, J., Crouch, S. *Química Analítica*. 7ª Edición (2001)
61. Aramburu de Vega C, Muñoz Díaz E, Igual Camacho C. *Electroterapia, Termoterapia e Hidroterapia*. Editorial Síntesis. Madrid (1998)
62. Millero F.J., Perron G., Desnoyers J.E. *The heat capacity of seawater solutions from 5 to 35°C and 0,5 to 22% chlorinity*. Journal of Geophysical Research 78, 4499– 4507 (1973)
63. Ballesteros Pelegrín, Gustavo A. *Configuración del paisaje en las explotaciones salineras litorales mediterráneas: El caso de las salinas de San Pedro del Pinatar (Murcia, España)*. Anales de Geografía ISSN: 0211-9803 (2014) vol. 34, núm. 1 33-59
64. Carretero M<sup>a</sup> I., Pozo M. *Mineralogía Aplicada. Salud y Medio Ambiente*. ISBN: 978-84-9732-487-8, Madrid, España (2008)
65. Carretero M<sup>a</sup>.I., Pozo M., *Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry Part I. Excipients and medical applications*. Applied Clay Science 46, 73–80 (2009)