

“Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas”

Proyecto Integrador Profesional para obtener el grado de:

Ingeniero Químico

Alumno: Fernando Ariel Fernandez

Directora: Dr. Eugenia Roca Jalil

Co-Directora: Dr. Miria Baschini

Neuquén, Diciembre de 2015

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a todas las instituciones públicas que permitieron que en este momento me encuentre cerrando un ciclo en mi vida, sin dejar de agradecer en particular estos últimos 4 años al gobierno nacional por haberme ayudado económicamente con becas, muchas gracias.

A todos mis compañeros de estudio, de la secundaria, universidad, simplemente por haber compartido momentos, por poder charlar de par a par compartiendo vivencias y anécdotas en esta vida de estudiante que si bien es muy tranquila tiene sus rispideces que la hacen en un punto no tan monótona teniendo que enfrentarse día a día con profesores y al sistema que quizás es lo que haga que al final del camino estemos mas formados y adaptados a lo que se viene.

A mis directoras de Tesis, Eugenia y Miria, a quienes conocí por entrometido este último tiempo, y muy afortunado por ello, y me permitieron terminar mi carrera. Que decir, es cuestión de escucharlas cuando te explican algo, y darse cuenta que no hay tiempos si de enseñar se trata. Sobran las palabras cuando te cruzas en la vida con tan buenas personas, a las dos infinitas gracias por haberme permitido entrar en un momento de sus vidas, y que seguramente serán muchos más.

Y por último sin quienes no hubiera llegado hasta acá, a mi familia. A mi abuela Chinga, por haberme hecho reír tanto todo el tiempo que estuve con ella. A la Gasper, mi segunda mama, por haberme tratado y cuidado tan bien siempre. A mi Mama por haberme siempre a la distancia acompañado, y como dice ella, rezar por mí. A mis hermanos, Gaston, Fausto, Facundo, Fabricio y Franco. Al sostén de mi vida, mi novia Rapunsen (la Chany), por haberme bancado tanto, tanto mis locuras y mi rebeldía diaria, por acompañarme siempre y sobre todo entenderme.

Finalmente, sin quien hoy realmente no estaría acá, a mi Papa, por tanto esfuerzo, tantos lugares andados, tantos km. hechos, MUCHAS GRACIAS PA. Por haberme dado la posibilidad de estudiar y bancarme hasta el final, infinitas gracias. Este título es para vos.

INDICE

Resumen	1
Abstract	2
Capítulo 1: Introducción	4
Capítulo 2: Arcilla Natural	10
1.0. Generalidades y clasificación de arcillas	11
1.1. Clasificación de minerales arcillosos	13
2.0. Propiedades de las Arcillas Naturales	14
2.1. Superficie específica	15
2.2. Capacidad de Intercambio catiónico	15
3.0. Caracterización de la Arcilla Natural	16
3.1. Difracción de rayos X (DRX)	16
3.1.1. Materiales y Método	16
3.1.2. Resultados y Discusiones	18
3.2. Composición química elemental y fórmula estructural	20
3.2.1. Materiales y Métodos	20
3.2.2. Resultados y Discusiones	22
3.3. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	23
3.3.1. Materiales y Métodos	23
3.3.2. Resultados y Discusiones	24
3.4. Análisis textural	26
3.4.1. Materiales y Métodos	26
3.4.2. Resultados y Discusiones	27
Conclusiones parciales	28
Capítulo 3: Arcillas pilareadas	29
1.0. Introducción a las Arcillas Pilareadas	30
2.0. Arcillas Pilareadas con Silicio (Si-PILC)	35
2.1. Síntesis de Si-PILC	36
2.2. Caracterización de Si-PILC	39
2.2.1. Materiales y Métodos	39
2.2.2. Resultados y Discusiones	40
3.0. Arcillas Pilareadas con Hierro (Fe-PILC)	45
3.1. Síntesis de Fe-PILC	46

3.2. Caracterización de Fe-PILC	47
3.2.1. Materiales y Métodos	47
3.2.2. Resultados y Discusiones	47
Conclusiones parciales	51
Capítulo 4: Estudios de remoción de Tetraciclina	53
1.0. Los fármacos como contaminantes de las aguas	54
1.1. Las tetraciclinas como contaminantes del medio ambiente	55
2.0. Estructura de la Tetraciclina	56
2.1. Propiedades físico químicas de las tetraciclinas (TC)	57
2.2. Caracterización estructural de la tetraciclina	60
2.3. Determinación del método de cuantificación de tetraciclina.....	61
3.0. Estudios de adsorción de la Tetraciclina	63
3.1. Estudios de adsorción de TC sobre AN y Si-PILC vs pH	63
3.1.1. Materiales y Metodos.....	63
3.1.2. Resultados y discusión	64
3.2. Estudios cinéticos de adsorción de TC sobre AN y Si-PILC	67
3.2.1. Materiales y Metodos.....	67
3.2.2. Resultados y discusión.....	68
3.3. Isotermas de adsorción de TC sobre AN, Si-PILC y Fe-PILC	70
3.3.1. Materiales y Metodos	70
3.3.2. Resultados y discusiones	74
Conclusiones parciales	85
Capítulo 5: Conclusiones generales	88
Referencias bibliográficas	90

RESUMEN

En las últimas décadas, la presencia en el ambiente de diferentes compuestos xenobióticos ha sido ampliamente reportada, evidenciando la insuficiencia de los tratamientos tradicionales para eliminar este tipo de compuestos orgánicos de efluentes. Ante esto, han sido propuestos diferentes procesos, dentro de los cuales la adsorción parecería ser uno de los más versátiles. Las arcillas naturales de la región del Lago Pellegrini en el Alto Valle de Rio Negro-Neuquén han mostrado ser buenos adsorbentes de compuestos orgánicos como fungicidas y antibióticos, con el aliciente de ser materiales abundantes y de bajo costo. No obstante estos materiales presentan dificultades experimentales al momento de separarlos del medio de adsorción y por tanto se han propuesto diferentes modificaciones que permitan mejorar esta condición. En este trabajo se estudia la posibilidad de evaluar arcillas pilareadas (PILC) con diferentes polihidroxidaciones como posibles adsorbentes de compuestos xenobióticos como los antibióticos.

En este sentido, para la presente tesis se estudiaron como posibles adsorbentes del antibiótico tetraciclina (TC) una arcilla natural (AN) de la región y cuatro arcillas pilareadas, tres de silicio (Si-PILC 25, 50 y 75, acorde a la cantidad de silicio incorporado) y una de hierro (Fe-PILC), las cuales fueron previamente sintetizadas y caracterizadas.

Los estudios de adsorción de TC sobre los cinco materiales se llevaron a cabo a diferentes condiciones de pH, resultando una mayor capacidad de adsorción para la AN a pH 6. Esto último puede explicarse a partir de un mecanismo de intercambio catiónico característico de este tipo de materiales. En el caso de las PILC, los resultados evidenciaron que en general la adsorción aumenta en condiciones alcalinas, donde la Fe-PILC fue la que mostró la mayor adsorción. Este comportamiento puede deberse a la combinación de dos efectos, por un lado sus propiedades texturales que pueden limitar el acceso de la molécula y por otro a la presencia de nuevos sitios superficiales asociados a los pilares en los que la especie aniónica de la TC puede formar complejos superficiales. Además las PILC son más fácilmente separables del medio de adsorción con lo cual presentan beneficios frente a la AN.

ABSTRACT

During the last decades, the presence of xenobiotic compounds in the environment has been widely reported, evidencing that wastewater treatment is not enough. Different techniques have been proposed in order to help removing this kind of compounds from water. The adsorption process is one of them, and has shown to be simple and efficient. Natural clays from Pellegrini Lake in the *Alto Valle de Rio Negro-Neuquén* region turned out to be good adsorbents for fungicides and antibiotics removal from aqueous media. However, these materials are highly hydrophilic and their separation from aqueous suspensions is difficult. In this work, pillared clays (PILC) were studied as possible adsorbents of these xenobiotic compounds.

In this work five clay minerals were studied as adsorbents of tetracycline antibiotic (TC). The chosen adsorbents were a Natural Clay (NC) from the region and four PILC, where three of them are Si-PILC (25, 50 and 75, according to the amount of pillar agent added) and the fourth is a Fe-PILC. All the PILC were synthesized using NC as raw material and afterwards they were characterized.

TC adsorption studies were carried out at different pH values for the adsorption medium. NC adsorption results presented the best adsorption capacity at pH 6, where the adsorption is governed by a cationic exchange mechanism. Pillared clays results showed that adsorption is affected by two effects: the materials textural properties, which can allow the molecule access to the porous structure, and the presence of pillars as new adsorption sites where the anionic TC specie could form surface complexes. The Fe-PILC was the material with the highest adsorption capacity at pH 8.5. Additionally, all the pillared clays turned out to be more hydrophobic materials, and therefore they can be removed from aqueous media more easily than AN.

Capítulo 1

Introducción

1.0. Introducción

En la actualidad las consecuencias de años de contaminación ambiental de los recursos ambientales del planeta se reflejan día a día a través de los cambios repentinos del clima y temperaturas, nuevas enfermedades virales y respiratorias, además la resequeidad del suelo y la presencia de nuevos contaminantes en el agua.

Las principales fuentes de contaminación se generan a partir de actividades antropogénicas como por ejemplo:

- La combustión producida por fábricas y medios de transporte generando liberaciones de dióxido de carbono, monóxido de carbono, entre otros contaminantes del aire.
- El uso permanente de aerosoles que contienen gases clorofluorocarbonos (CFC) capaces de atacar la capa de ozono de la atmósfera.
- La tala excesiva de los árboles dado que los bosques ayudan a mantener el equilibrio ecológico e influyen en las variaciones del tiempo y del clima.
- El mal manejo de desechos que contienen gases tóxicos que además de contaminar el aire deteriorando la capa de ozono pueden causar problemas respiratorios.
- Compuestos químicos potencialmente tóxicos que repercuten en diversos aspectos de aguas, suelos y sus ecosistemas.

Ante esto, en los últimos años se ha prestado especial atención a la contaminación ambiental, sobre todo a la relacionada con la presencia de los denominados “contaminantes emergentes”. Estas sustancias corresponden, en la mayoría de los casos, a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia (Gil et al., 2012). En general este tipo de compuestos ha surgido debido al avance científico y tecnológico y se consideran dentro de los mismos a surfactantes, insecticidas, productos farmacéuticos (antibióticos), productos para el cuidado personal, aditivos de las gasolinas, retardantes de fuego, antisépticos, esteroides y hormonas, aditivos industriales y subproductos de la desinfección del agua. La característica en común de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su continua

introducción (Becerril, 2012).

El efecto que los contaminantes emergentes ejerzan sobre el ambiente o la salud humana puede venir asociado a una multiplicidad de factores dentro de los cuales se incluyen sus características químicas (grupo funcional y estructura química), tipos de uso, tipo de efectos, mecanismos de acción, fuente u origen (periodicidad) y la ruta de exposición. Particularmente debido a que para la mayoría de ellos, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos, no están disponibles. Así que es difícil predecir qué efectos pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos (Barceló, 2003).

La presencia de estos contaminantes en el medio es muy diversa, ya que se han encontrado en suelos, sedimentos, aire y en una gran variedad de masas de agua, como en aguas subterráneas, potables, superficiales y marinas (Estévez et al., 2008). La mayor parte de la superficie de la Tierra está compuesta de agua, pero sólo un poco más del 2,5% es agua dulce y en su mayor parte se encuentra en los polos, en estado de hielo o en depósitos subterráneos profundos (Earth's water distribution). Las aguas dulces existentes en la superficie del planeta que el hombre puede usar de forma económicamente viable y sin generar grandes impactos negativos en el ambiente corresponden a menos del 1,2% del agua total de la Tierra. De este modo, el agua constituye un insumo indispensable para la vida humana pero extremadamente escaso. Es por esto que es de suma importancia la remediación y la preservación de los cursos de agua, dado que la misma no se consume ni se produce, solo se contamina.

De todos los contaminantes emergentes, los que probablemente suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos y, en particular, los antibióticos debido a su elevado uso y consumo (Ramos, 2005; Arslan-Alaton y Caglayan, 2006). El consumo de fármacos en los países de la UE se cifra en toneladas por año, entre ellos, los antibióticos se emplean en cantidades similares a las de los pesticidas (Jones et al., 2001). En la última década, el consumo de antibióticos ha aumentado un 36 por ciento a nivel mundial, pasando de los 54.083.964.813 unidades consumidas en el año 2000 a las 73.620.748.816 unidades en 2010, según un estudio presentado en el 25º Congreso Europeo de Microbiología Clínica y Enfermedades Infecciosas (Eccmid), celebrado en Copenhague a finales de abril del corriente año. El estudio, que ha evaluado los datos de venta en oficinas de farmacia y en farmacias de hospital de 71 países, recogidos en la base de datos IMS Health Midas, señala un

aumento todavía mayor, del 76 por ciento, en países como Brasil, Rusia, India, China y Sudáfrica.

Dentro de los fármacos más prescritos en medicina humana destacan los antibióticos como la amoxicilina y el sulfametoxazol y dentro de los que han sido mayormente reportados en aguas se encuentran las tetraciclinas (Dang, 2007), los aminoglicósidos (Shakil et al., 2008), los macrólidos, los betalactámicos y la vancomicina (Roberts, 1999), entre otros (Akinbowale et al., 2007; Gilet et al., 2012).

Muchos medicamentos, son constantemente detectados en las aguas subterráneas, plantas de tratamiento de aguas residuales y el suministro de agua (Molina et al., 2006), evidenciando la ineficiencia de los métodos convencionales utilizados en plantas de tratamiento de agua (PTA) para eliminarlos. Por tal razón, es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías de tratamiento de aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de contaminantes emergentes en las aguas con un bajo costo económico, energético y ambiental (Godfrey et al.; Bila y Dezotti, 2007).

En respuesta a esta problemática, existe una gran cantidad de tratamientos sugeridos. Dentro de los más reconocidos se incluyen los procesos biológicos, los procesos de oxidación avanzada, los tratamientos mediante membranas y los tratamientos fisicoquímicos como la adsorción. Sin embargo, en líneas generales puede considerarse que la mayoría de estos tienen dificultades asociadas los procesos biológicos no han mostrado eficiencia en la retención o degradación de los contaminantes emergentes, los procesos por membranas tienen alto costo de implementación a gran escala y en el caso de los procesos oxidativos pueden generar sub-productos cuya ecotoxicidad puede ser mayor a la de los compuestos a eliminar. Ante esto, el proceso de adsorción se presenta como una alternativa más económica, no genera subproductos no deseables y se cuenta con un gran número de diferentes adsorbentes que pueden ser estudiados.

Adsorción es el proceso que ocurre cuando la superficie de un sólido está expuesta a un fluido (gas o líquido) y se define como el enriquecimiento (o aumento de la densidad) del fluido en la vecindad de la interfaz formada entre el mismo y el sólido (Sing et al., 2008; Rouquerol et al., 2014). En general se utiliza el término *adsorbente* para referirse al sólido y *adsorbible* ó *adsorbato* para el gas o líquido según se encuentre sin adsorberse o adsorbido respectivamente.

Existe un gran número de adsorbentes que han sido propuestos para este tipo de compuestos orgánicos dentro de los cuales el más empleado es el carbón activado (CA). Así mismo, numerosos estudios han evaluado la eficiencia del proceso de adsorción en la eliminación de contaminantes emergentes individuales sobre carbones activados en agua, tales como fármacos y disruptores endocrinos. (Snyder, 2008; Rossner, 2009). Sin embargo, a pesar de su alta eficiencia, el CA representa un proceso costoso en líneas generales tanto por el costo de la obtención del adsorbente en sí mismo como por su posterior regeneración en caso que esta sea posible.

Debido a esto, comenzó a promoverse la producción de otro tipo de adsorbentes, dentro de los cuales pueden contemplarse los de bajo costo que una vez utilizados puedan ser depositados y los no convencionales que pueden ser sintetizados y regenerados con procesos oxidativos alternativos. Entre los adsorbentes de bajo costo, los minerales arcillosos representan una interesante alternativa como materiales adsorbentes con el aliciente que son materiales de gran abundancia, no son tóxicos y, por sus propiedades fisicoquímicas, pueden presentar gran potencial de adsorción de contaminantes orgánicos (Churchman et al., 2006).

Los minerales arcillosos son constituyentes principales de los suelos, las bentonitas en particular son rocas cuyos yacimientos más importantes en nuestro país se encuentran en la provincia de San Juan y en la región del Alto Valle de las provincias de Río Negro y Neuquén (Figura 1). Estos últimos, ubicados geográficamente en la zona del Lago Pellegrini, poseen bentonitas de alta pureza que actualmente son extraídas y comercializadas por la empresa “Bentonita del Lago” principalmente para aplicaciones en cerámica, pintura o para lodos de inyección, entre otros (Vallés e Impiccini, 1999).

En este sentido, ante la abundancia de estos minerales en la región y considerando que estas bentonitas naturales han sido aplicadas exitosamente en la remoción de contaminantes orgánicos (Lombardi et al., 2003) su utilización como adsorbentes es una opción sumamente interesante. Sin embargo, existe una propiedad de las bentonitas que limita considerablemente su utilización como adsorbentes, que está relacionada con su comportamiento en medios acuosos, lo que influye en la cantidad de material que se puede disponer para el proceso. Esto se debe a que en medios acuosos estos materiales poseen diferentes propiedades coloidales, a altas concentraciones se produce una floculación del mineral (y por lo tanto existirán menos sitios superficiales disponibles) mientras que a bajas concentraciones puede generarse una delaminación

que, aunque aumenta los sitios superficiales disponibles, dificulta su posterior separación del medio. Este comportamiento implica, a su vez, un encarecimiento del proceso y una baja efectividad del mismo.

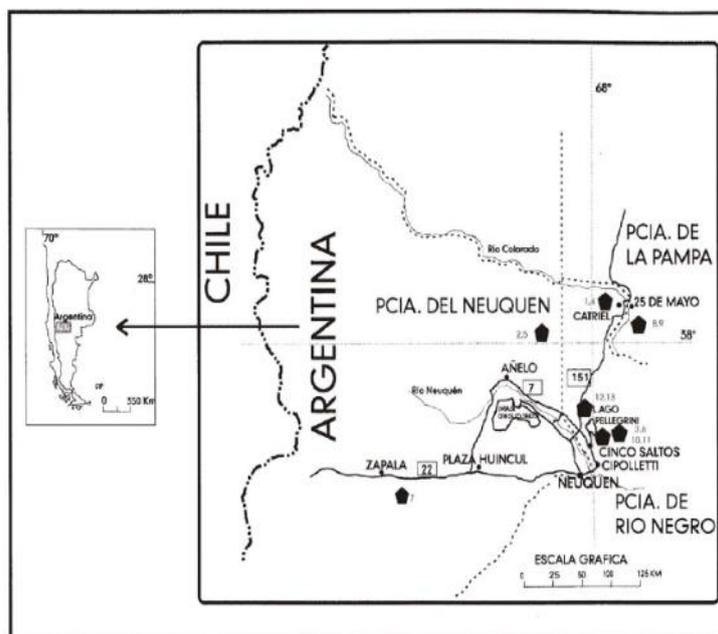


Figura 1. Principales depósitos de la cuenca sedimentaria neuquina (extraído de Lombardi et al., 2003).

En respuesta a este problema, existe la posibilidad de mejorar el proceso de adsorción y separación del material mediante la síntesis de nuevos materiales arcillosos denominados arcillas pilareadas, PILC (por sus siglas en inglés Pillared Interlayer Clays), las que son obtenidas a partir de las arcillas naturales. El proceso de obtención de las PILC es relativamente sencillo y consiste en cambiar los cationes propios del mineral natural por oligocaciones de un elemento inorgánico (denominado agente pilareante) que, mediante posterior tratamiento térmico, se convierten en óxidos estables del elemento (Schoonheydt et al., 1999; Vicente et al., 2013). Estos óxidos, durante el tratamiento térmico, se unen covalentemente a las láminas originales del material natural cumpliendo la función de pilares en la interlámina del mismo y evitando su colapso a altas temperaturas así como su delaminación en medios acuosos diluidos. El proceso de pilarización, genera además nuevas propiedades en el material obtenido como son la superficie específica aparente elevada (consecuencia de la microporosidad producida), mayor acidez superficial y mayor resistencia térmica respecto al material de partida (Gil et al., 2008; Vicente et al., 2013).

Considerando lo antedicho, en el presente trabajo se propone como objetivo principal evaluar la eficiencia de una arcilla regional natural y la misma modificada

(pilareadas con silicio y hierro) en la remoción de tetraciclina desde medios acuosos. La evaluación además consistirá en optimizar los parámetros de adsorción para cada sistema estudiado.

Capítulo 2

Arcillas Naturales

1.0. Generalidades de las Arcillas Naturales

El término Arcilla no tiene una definición única sino que el mismo dependerá fundamentalmente de quien lo defina. Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales, filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano. Desde el punto de vista petrológico la arcilla es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características bien definidas. Para un sedimentólogo, arcilla es un término granulométrico que abarca los sedimentos con un tamaño de grano inferior a $2\ \mu\text{m}$. Para un ceramista una arcilla es un material natural que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica que al secarse endurece. Desde el punto de vista económico las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas que se relacionan con sus diferentes aplicaciones.

En este trabajo se considerará la definición propuesta por la AIPEA (Association Internationale Pour L'Etude des Argiles) y la C.M.S (Clay Minerals Society) en 1995. La misma sostiene que una arcilla es un material natural compuesto fundamentalmente por minerales de grano fino (menor a $4\ \mu\text{m}$), el cual es generalmente plástico con el contenido apropiado de agua y se endurecen al ser secados al aire o calcinados (Guggenheim y Martin, 1995).

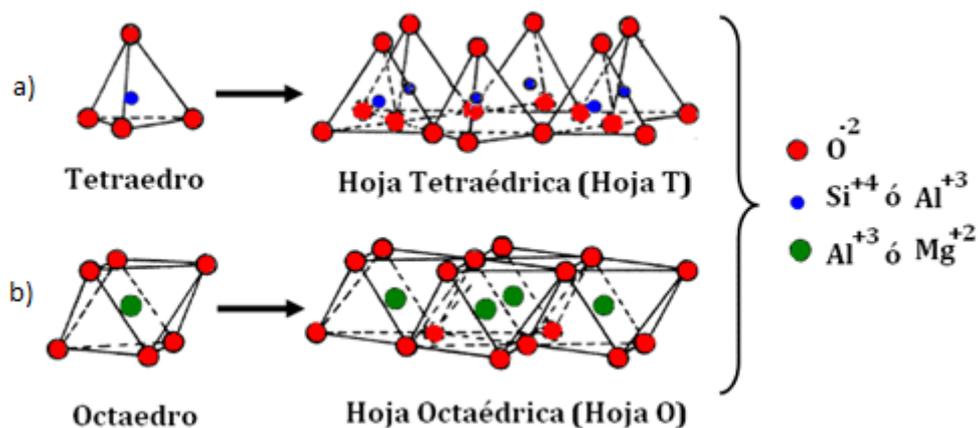


Figura 1. Representación de hojas tetraédricas y octaédricas (Extraído de Roca Jalil, 2010).

Los minerales arcillosos químicamente pueden considerarse silicatos o aluminosilicatos, lo que implica que los principales elementos químicos constituyentes de los mismos son átomos de silicio (Si), aluminio (Al), hierro (Fe), magnesio (Mg),

hidrógeno (H) y oxígeno (O). Estos elementos se combinan formando unidades estructurales que serán tetraedros (comúnmente de silicio) o bien octaedros (comúnmente de aluminio), los que se combinan para dar origen a lo que se llama hojas tetraédricas (en las que un tetraedro comparte tres esquinas con tetraedros vecinos) u octaédricas (en las que los octaedros comparten bordes con sus vecinos). La [Figura 1](#) muestra las estructuras descritas arriba donde; a) es el tetraedro de silicio- oxígeno (SiO_4)⁻⁴ y b) es el octaedro, en el cual un átomo de aluminio es rodeado por seis aniones (2 o 4 oxígenos y 4 o 2 hidróxidos).

Finalmente las arcillas consisten en apilamientos poliméricos tipo sándwich de éstas hojas tetraédricas y octaédricas. Las hojas tetraédricas (T) están compuestas de Si-O, mientras que las octaédricas (O) de Al-O y Al-(OH). El silicio puede ser sustituido por aluminio en las hojas tetraédricas y el aluminio por cationes divalentes (Mg^{2+} , Fe^{2+}) en las octaédricas, dando origen a lo que se denomina sustituciones isomórficas y generando cargas negativas en las láminas formadas. Dependiendo de la organización espacial de las hojas (TO-TO- ..., TOT-TOT- ...) las arcillas se clasifican de manera general en dos tipos: 1:1 (TO) y 2:1 (TOT). Las arcillas tipo 1:1 están constituidas por láminas formadas por una hoja tetraédrica unida a una octaédrica (TO), ejemplo de este tipo son el grupo de las caolinitas ([Figura 2](#)).

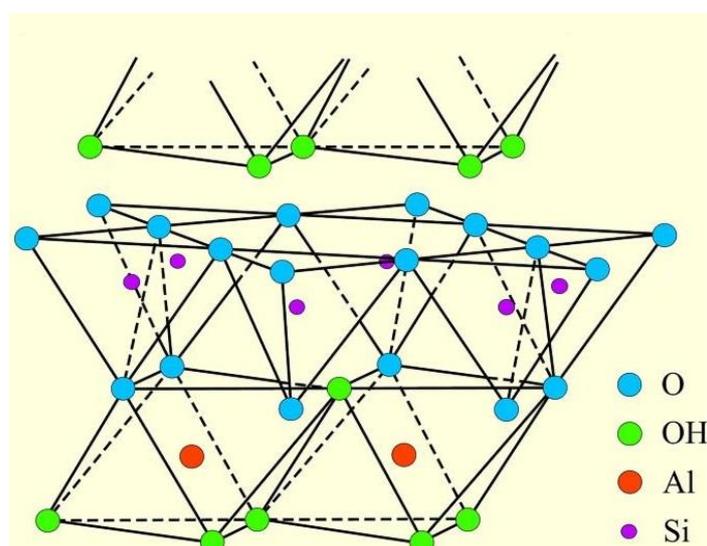


Figura 2. Estructura 1:1. Arcilla caolinita.

La estructura tipo 2:1 consiste en una hoja octaédrica cubierta a la manera de un sándwich por dos hojas tetraédricas (TOT). Representativas de esta estructura son illita, vermiculita y esmectita. La [Figura 3](#) muestra la estructura de la Montmorillonita (ambas dimensiones) que es un filosilicato perteneciente a un subgrupo de las esmectitas. Las

hojas se extienden infinitamente en las direcciones a y b mientras que en el sentido c, se extienden láminas TOT que generalmente conforman partículas que consisten en un número entre 8 y 10 láminas (Solar, 2004).

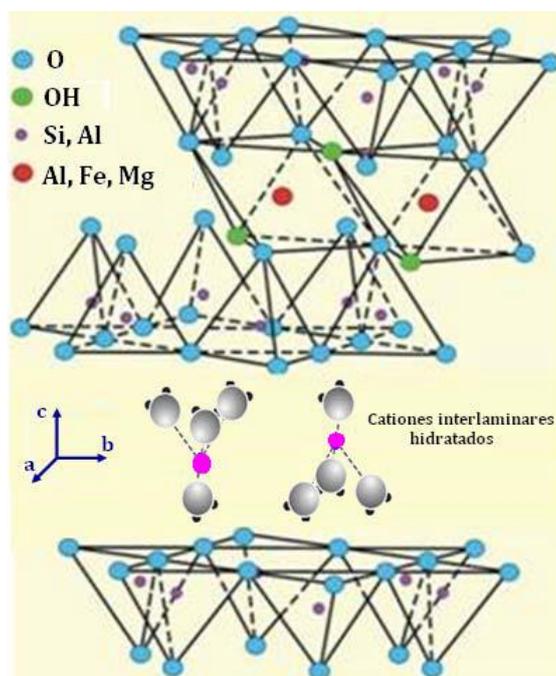


Figura 3. Estructura 2:1. Montmorillonita.

Dentro de cada grupo de minerales arcillosos existe una segunda clasificación en subgrupos que tiene su base en la composición de la hoja octaédrica. Aquellos minerales arcillosos en los cationes centrales de las posiciones octaédricas son trivalentes como Al^{3+} o Fe^{3+} tendrán solo dos de cada tres posiciones ocupadas y por lo tanto se denominan dioctaédricos. Cuando estas posiciones son ocupadas por cationes divalentes como Mg^{2+} o Fe^{2+} no hay posiciones vacantes y el mineral se denomina trioctaédrico.

1.1. Clasificación de minerales arcillosos

Las arcillas son un grupo particular dentro de los filosilicatos. A su vez, los filosilicatos son un grupo particular dentro de los silicatos. Los filosilicatos tienen como rasgo común el aspecto de cristales finos y alargados y pueden clasificarse atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos. En la [Tabla 1](#) se muestra la clasificación de filosilicatos propuesta por la AIPEA que se basa en el tipo de apilamiento, el tipo de catión en la hoja octaédrica, la carga neta estructural y tipo de catión (moléculas o agua) en el espacio interlaminares.

Tabla 1. Clasificación estructural de filosilicatos.

<i>Tipo de Capa</i>	<i>Material Interlámina</i>	<i>Grupo</i>	<i>Subgrupo</i>	<i>Especies</i>
1:1 (T:O)	Ninguno ó agua de hidratación	Caolinita-Serpentina ($x \approx 0$)	Caolinita (Dioctaédrica)	Caolinita, Halloysita
			Serpentina (Trioctaédrica)	Crisotilo
2:1 (T:O:T)	Ninguno	Pirofilita-Talco ($x \approx 0$)	Pirofilita (Dioctaédrica)	Pirofilita
			Talco (Trioctaédrica)	Talco
	Cationes hidratados intercambiables	Esmectitas ($x \approx 0,2-0,6$)	Dioctaédricas	Montmorillonita Beidelita
			Trioctaédricas	Sapionita, Hectorita, Sauconita
			Dioctaédricas	Vermiculitas Dioctaédricas
			Trioctaédricas	Vermiculitas Trioctaédricas
	Cationes	Mica ($x \approx 1$)	Dioctaédricas	Muscovita, Paragonita
			Trioctaédricas	Flogopita, Biotita, Lepidolita
			Dioctaédricas	Margarita
			Trioctaédricas	Clintonita, Anandita
2:1:1 (T:O:T:O)	Hidróxidos	Cloritas ($x \approx \text{variable}$)	Dioctaédricas	Donbassita
			Di-Trioctaédricas	Cookerita, Sudoita
			Trioctaédricas	Clinocloro, Chamasita, Nimita
2:1 (Fibrosas)	Ninguno	Sepiolita-Palygorskita ($x \approx \text{variable}$)	Sepiolitas Palygorskitas	Sepiolitas Palygorskitas

2.0. Propiedades de las Arcillas Naturales

Tanto las aplicaciones industriales como las capacidades adsorptivas de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas como son la superficie específica, la carga superficial, el tipo de sitios activos, entre otros. Estas propiedades además derivan principalmente de su composición, su extremadamente pequeño tamaño

de partícula (inferior a 2 μm), su morfología laminar y la carga estructural generada por la presencia de sustituciones isomórficas en su estructura. Esto implica que es necesario conocer las propiedades fisicoquímicas del material en estudio con el fin de evaluar su posible relación con su capacidad de adsorción.

2.1. Superficie específica

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área por unidad de masa del sólido y es expresada en m^2/g . Esta propiedad puede ser calculada a partir de la cantidad de adsorbato (expresada en unidades adecuadas) necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (denominada capacidad de monocapa) siempre y cuando se conozca el área transversal que ocupa efectivamente una molécula de adsorbato. Para la determinación de la superficie específica de minerales arcillosos en general se utiliza etilenglicol o agua que, en minerales expansivos como las Montmorillonitas, suelen producir la separación de las láminas con lo cual sobreestimarían su área superficial (Lombardi, 2004). Ante esto, suele ocurrir que datos reportados para el área superficial de estos materiales son de 800 m^2/g si se determina con alguna de estas sustancias. Por otra parte, cuando esta propiedad es determinada utilizando nitrógeno a 77 K (N_2 , 77K) se denomina superficie específica aparente y los valores comúnmente encontrados para Montmorillonitas son considerablemente menores.

2.2. Capacidad de Intercambio catiónico

Es una propiedad fundamental de las esmectitas dado que este tipo de materiales es capaz de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas, como se mencionó anteriormente, por sustituciones isomórficas, enlaces insaturados en los bordes o disociación de los grupos hidroxilos accesibles. El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula siendo independiente de las condiciones de pH y fuerza iónica del medio. Los dos últimos tipos representan el 20 % restante y generan las denominadas cargas de borde las cuales son

dependientes del pH y de la fuerza iónica del medio. Materiales tipo Montmorillonita presentan valores para la capacidad de intercambio catiónico de 80-200 (en meq/100 g).

3.0. Caracterización de la Arcilla Natural

La bentonita (nombre comercial) es una roca compuesta por más de un tipo de minerales de origen volcánico, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales y las que le confieren sus propiedades características. Su definición parte de 1888, año en el que fueron descubiertas y clasificadas como tales en Fort-Benton, Wyoming, U.S.A. a causa de una bentonita que poseía propiedades particulares como hincharse en agua dando una masa voluminosa y gelatinosa.

La especie de esmectitas que en general componen a las bentonitas son las Montmorillonitas, las cuales generalmente se encuentran acompañadas de impurezas como sílice, rutilo anatasa, sulfuros, sulfatos, carbonatos, cuarzo, feldespatos, óxidos, entre otros (Gutiérrez Ríos, 1949).

La caracterización del material de partida, como se mencionó anteriormente, es importante dado que permite identificar la composición mineralógica y las propiedades físico-químicas del mismo, lo cual es fundamental para intentar explicar su posterior comportamiento como adsorbente. No obstante es importante considerar que son necesarias diferentes técnicas para la caracterización de un material de este tipo dentro de las cuales se utilizan: la difracción de rayos X (DRX) y la espectroscopia infrarrojo (FTIR, por sus siglas en inglés) para su caracterización estructural, la fluorescencia de rayos X (FRX) que permite obtener la composición química elemental y la fórmula estructural y finalmente su caracterización textural mediante isoterms de adsorción-desorción de N₂ a 77 K.

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

3.1.1. Materiales y Métodos

Dentro de las técnicas de identificación de sólidos cristalinos más utilizadas para identificar minerales arcillosos se encuentra la difracción de rayos X, dado que permite obtener información acerca de las dimensiones cristalinas, secuencia de las láminas e incluso da indicios acerca de la heterogeneidad cristalina del sólido en estudio.

La técnica tiene su base en que la longitud de onda (λ) de los rayos X (0,02-10 nm) es del orden de los espacios entre los planos de los sólidos que forma el mineral

arcilloso. La naturaleza electromagnética de esta radiación, con cierto ángulo de incidencia (θ), producirá una alteración en el campo eléctrico de los átomos cuyos electrones vibrarán, transformándose en centros emisores de ondas. Estas ondas emitidas por los átomos pueden interferir constructiva o destructivamente, dando origen a distintos órdenes de difracción. La energía de la onda resultante es la suma de las (n) ondas difractadas las cuales son detectadas por un receptor y se transforman en un pico en el difractograma como se muestra en la [Figura 4](#).

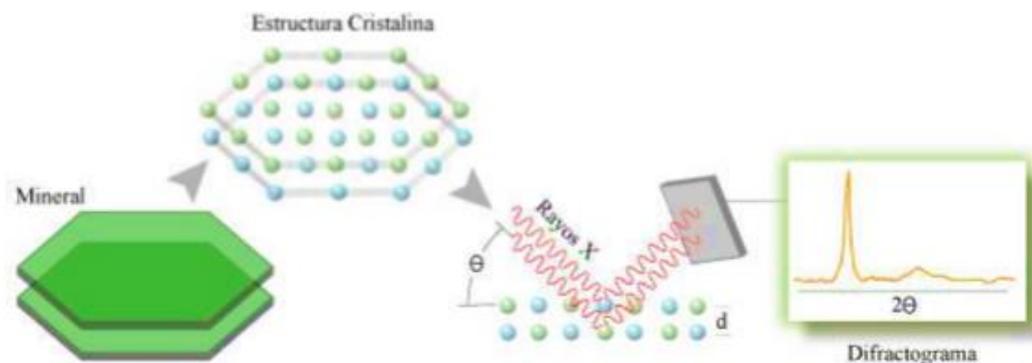


Figura 4. Espectroscopia por difracción de Rayos X (Extraído de [Medina, 2012](#)).

El ángulo obtenido de esta manera permite el cálculo del espaciado basal (d_{001}) mediante aplicación de la Ley de Bragg que se muestra en la [Ecuación 1](#).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

n : orden de difracción, característico del equipo

λ : Longitud de onda de la radiación incidente, característico del equipo

d : distancia entre planos reticulares sucesivos

θ : Ángulo entre el haz incidente y el plano reticular

Cada sustancia cristalina tiene una estructura que le es propia y que puede producir un único difractograma por difracción de rayos X. De esta manera puede identificarse la sustancia aun si la misma se encontrara formando parte de una mezcla con otras sustancias cristalinas ya que en una mezcla, cada sustancia generaría su propio difractograma.

El método más utilizado para el estudio de sólidos cristalinos utilizando difracción de rayos X es el método del polvo ([Roca Jalil, 2010](#)). En este método se utiliza el sólido finamente molido con el fin de obtener planos cristalinos en todas las direcciones posibles y así lograr una mayor intensidad de los haces difractados. En el

caso de arcillas, debido a que las mismas se orientan horizontalmente, esta técnica permite determinar la distancia basal entre las láminas del material.

En este trabajo, los análisis se realizaron utilizando un difractómetro de rayos X marca RIGAKU Geigerflex con radiación de Cobre $K\alpha$, λ (1,54) y filtro de Níquel, empleando una intensidad de corriente de 20 mA, una tensión de 40 kV y goniómetro horizontal. Las condiciones de análisis utilizadas para las muestras fueron: un barrido en 2θ desde 2° hasta 70° con pasos de 0,02 y a una velocidad de 2° por minuto. El análisis posterior de los difractogramas obtenidos permitió la semicuantificación mineralógica del material como se detalla a continuación.

3.1.2. Resultados y Discusiones

En la [Figura 5](#) se muestra el difractograma obtenido para la bentonita, en el que se señala la asignación de los picos principales, según diferentes fichas de referencia incluidas en el software “Match!”, útil para el tratamiento e identificación de diferentes sólidos.

Los resultados obtenidos y señalados en la misma se resumen además en la [Tabla 2](#) donde se muestran, a fin de comparar, los valores de referencia propuestos (d_{ref}) para las intensidades relativas (I_{rel}), los correspondientes índices de Miller (hkl) y el espaciado relacionado a cada pico (d).

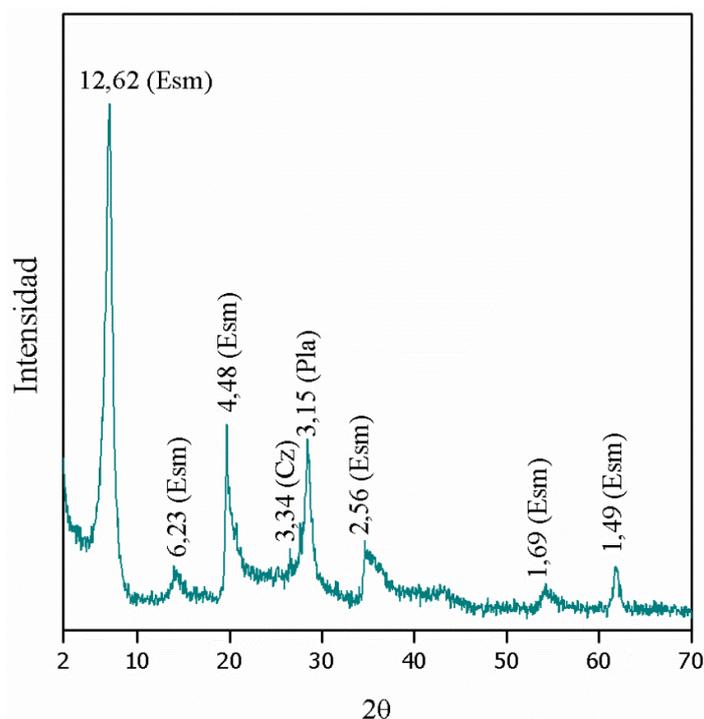


Figura 5. Difractograma de Rayos X obtenido para la bentonita (B) mediante el método de polvo.

Mediante el análisis de estos resultados se observa que en la muestra se encuentran presentes al menos tres componentes principales. El pico principal a $7,0^\circ$ (2θ) correspondiente a una distancia basal de $12,6 \text{ \AA}$, se denomina además espaciado basal (d_{001}) y corresponde a la sumatoria del ancho de la lámina más el espacio interlamilar en el material, valores de este tipo son característicos de una Montmorillonita sódica (Grim Ralph, 1962).

Tabla 2. Asignaciones características de la bentonita.

d_B (Å)	d_{ref} (Å)	I_{rel}	hkl	Asignación
12,62	12,90	100	001	Esmectita (Esm)
6,23	6,55	10	002	Esmectita (Esm)
4,48	4,51	70	110	Esmectita (Esm)
3,34	3,34	100	101	Cuarzo (Cz)
3,15	3,18	100	002	Plagioclasa (Pla)
2,56	2,58	20	104	Esmectita (Esm)
1,69	1,79	20	144	Esmectita (Esm)
1,49	1,50	40	006	Esmectita (Esm)

Acompañando al mineral arcilloso aparecen además como principales impurezas cuarzo (Cz) cuyo pico de identificación es el observado a $3,3 \text{ \AA}$ ($2\theta = 26,6^\circ$) y que químicamente es óxido de silicio y plagioclasa (Pla), un feldespato que químicamente es un alúmino silicato de sodio y calcio y cuyo pico de identificación es el de $3,2 \text{ \AA}$ ($2\theta = 28,0^\circ$).

Como se mencionó, a partir del difractograma obtenido se puede considerar que este material es una bentonita cuyo componente mineral es una esmectita con impurezas de cuarzo y plagioclasa. No obstante es importante conocer el contenido de estos componentes en la misma porque serán los indicativos de su porcentaje de pureza. Para esto último se utiliza el método de las áreas propuesto por Schultz (1964), el cual permite obtener la composición mineralógica del material a partir del DRX de la misma. Mediante aplicación del método de Schultz se obtienen los resultados mostrados en la [Tabla 3](#), que muestra el porcentaje de cada mineral junto al espaciado interplanar

utilizado y el factor de intensidad de Schultz resultando en una bentonita cuyo componente mayoritario (99,2 %) es el mineral arcilloso y en particular Montmorillonita (Roca Jalil, 2010). Este resultado es interesante porque indica un alto porcentaje de pureza de la muestra lo que implica que la misma no requiere una purificación previa para la obtención de las arcillas pilareadas y por lo tanto es una interesante ventaja aportada por los materiales de la zona del lago Pellegrini.

Tabla 3. Composición % de la Bentonita (B) del Lago Pellegrini.

<i>Mineral</i>	<i>K</i>	<i>d_{carac}</i> (Å)	<i>% en peso de B</i>
Montmorillonita [(Si, Al) (Al,Mg)[(OH) ₂ O ₁₀] Na,K,Ca]	0,15	4,48	99,26
Cuarzo [SiO ₂]	2	3,34	0,13
Plagioclasa [(Ca,Na)Al(Al,Si)Si ₂ O ₈]	1	3,15	0,61

3.2. Composición química Elemental y Formula Estructural

3.2.1. Materiales y Métodos

Un aspecto siempre importante a la hora de realizar estudios sobre arcillas naturales, es saber su composición elemental y formula estructural. En este sentido, existen diferentes técnicas experimentales, siendo una de las más utilizadas la disgregación ácida y posterior cuantificación de los elementos presentes mediante diferentes técnicas analíticas (Andersen y Kisser, 2004; Perez-Santan et al., 2007). Una alternativa a estas técnicas es la fluorescencia de rayos X (FRX) siendo una muy buena alternativa a las técnicas convencionales debido fundamentalmente que es una técnica no destructiva.

En este trabajo, la composición elemental del mineral arcilloso fue obtenida mediante FRX (Roca Jalil, 2015). Para los análisis elementales se empleó un equipo BRUKER S4 Pioneer equipado con un ánodo de Rh operado a 60 kV, 150 mA. La muestra se preparó en forma de pastillas según protocolo estandarizado y la cuantificación se realizó por el método de parámetros fundamentales mediante el software relacionado con el equipo (SPECTRAplus).

En el marco de obtener la composición y fórmula estructural del material es necesario también realizar la determinación de los cationes de intercambio presentes en

la bentonita en estudio. Como se mencionó anteriormente, la causa que origina este intercambio iónico es la carga negativa estructural de las partículas de la arcilla que implican la adsorción de iones mediante atracción electrostática en su superficie. Cuanto más superficie tenga el material y más desequilibrada se encuentre, más iones se fijaran en la misma.

Con lo dicho anteriormente es más fácil definir la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) como una medida de la cantidad de cationes intercambiables que neutralizan la carga negativa existente en la muestra. Comúnmente la CIC se expresa en miliequivalentes de catión metálico por 100 g de muestra (meq/100 g). La efectividad de reemplazo depende tanto de las propiedades del ion reemplazante como del reemplazado, del pH, la concentración de la solución saturante, el acondicionamiento de la muestra, el tiempo de contacto entre solución saturante y muestra, entre otros.

Existen un gran número de metodologías para determinar la CIC de un mineral arcilloso, en este trabajo se utilizó la metodología descrita por [Chhabra et al. \(1975\)](#). La misma consiste en:

- 1) Pesar 0,5 gr. de muestra seca (AN).
- 2) Poner en contacto con 25 ml. de una solución de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1 M.
- 3) Dejar agitando durante 12 h, para permitir que los cationes del material fueran sustituidos por los del ion amonio.
- 4) Separar el sobrenadante por centrifugación (y repetir esta operación 2 veces más).
- 5) Finalmente determinar los cationes presentes utilizando técnicas pertinentes.

Para los cationes de Na^+ y K^+ se utilizó fotometría de llama, para el Ca^{2+} y Mg^{2+} se utilizó espectroscopia de absorción atómica. En general los cationes de intercambio son Na^+ , Ca^{2+} , K^+ y algunas veces Mg^{2+} y su determinación es importante porque son un indicio de la carga estructural negativa del mineral en estudio así como su constitución.

A pesar de tener ya una composición del mineral, no es en si la composición mineralógica. Para terminar de completar el análisis y poder así explicar las propiedades fisicoquímicas es necesario conocer la formula estructural. Indicando el tipo y cantidad de sustituciones isomórficas y cationes de cambio presentes en el mismo. En el siguiente trabajo se utilizó el método propuesto por [Garcia Romero](#) y [Luque del Villar](#)

(2008) para esmectitas y que es similar al propuesto por Ross y Hendricks detallado por De Souza (1989). En el mismo se propone a partir de una fórmula ideal (Fórmula 1) y utilizando un conjunto de hipótesis relacionadas con el balance de cargas eléctricas en la lámina, calcular la carga proveniente de las sustituciones isomórficas tanto para la hoja T como para la hoja O. La fórmula ideal propuesta es idéntica a la forma de una pirofilita (filosilicato 2:1 que carece de sustituciones isomórficas por tanto no tiene carga eléctrica):



3.2.2. Resultados y Discusiones

En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos para el análisis químico mediante FRX de la bentonita en estudio, donde los elementos son expresados en porcentaje en peso del óxido correspondiente y PPC representa las pérdidas por calcinación representa las pérdidas por calcinación obtenidas mediante el cálculo de la disminución porcentual de masa del material calculado sobre 1 g de muestra cuando la misma se calcina a 800 °C durante 1 h con una rampa de calentamiento de 10 °C/min (Roca Jalil, 2015).

Tabla 4. Composición química elemental (% en peso) expresada como óxidos.

% en peso de AN	
SiO ₂	53,2
Al ₂ O ₃	19,2
Fe ₂ O ₃	4,6
TiO ₂	0,7
MnO	0,0
MgO	2,6
CaO	0,2
K ₂ O	0,1
Na ₂ O	3,0
PPC	15,4
TOTAL	99,3

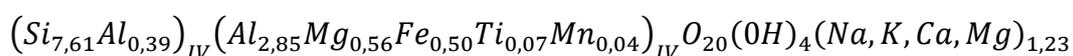
Los valores obtenidos concuerdan bien con los encontrados para materiales tipo Montmorillonita e incluso son consistentes con resultados previos obtenidos para muestras de la región del Lago Pellegrini estudiadas previamente por otros autores (Newman, 1987; Moore y Reynolds, 1997; Lombardi et al., 2003, Viseras Iborra et al., 2006).

Posteriormente, para el cálculo final de la fórmula estructural del material, se determinó la CIC como se mencionó anteriormente. Los resultados obtenidos para la misma se muestran en la [Tabla 5](#). El valor obtenido para la CIC del material fue de 122,5 meq/g, el cual se encuentra dentro del rango entre 80 y 150 meq/100g que incluye a este tipo de materiales (Lombardi et al., 2003, Viseras Iborra et al., 2006). Se observa además que el catión de interlámina preponderante es el sodio, representando un 70 % del total de los cationes de interlámina lo que además se corresponde con lo antedicho.

Tabla 5. Capacidad de intercambio catiónico de la AN.

	meq/100 g. AN
Na ⁺	86,2
Mg ²⁺	1,4
Ca ²⁺	3,9
K ⁺	31,0
CIC	122,5

A partir de todos los resultados mostrados se pudo obtener la fórmula estructural de la Montmorillonita sódica:



Donde, como se puede observar, la mayor proporción de sustituciones isomórficas se encuentran en la hoja octaédrica mientras que en la hoja tetraédrica no superan el 5 %.

3.3. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

3.3.1. Materiales y Métodos

La espectroscopia de infrarrojo (IR) tiene base en el hecho que la radiación electromagnética de esta región del espectro, que va desde 4000 hasta 200 cm⁻¹, se

corresponde con la separación entre las energías de los estados de vibración adyacentes en las moléculas orgánicas. Esta radiación no es lo suficientemente energética para producir transiciones electrónicas sino que genera vibraciones moleculares (movimientos de los enlaces entre los átomos). Las transiciones producidas pueden ser de rotación o de vibración, éstas últimas a su vez pueden ser de tensión, generadas cuando se modifica la distancia interatómica en el eje del enlace o de flexión generada por un cambio en el ángulo entre dos enlaces. La energía involucrada en la vibración ocurrida dependerá de las posiciones relativas de los átomos, las masas de los mismos y la rigidez del enlace, dado que átomos más pesados vibran más lentamente y los enlaces más fuertes son más rígidos por tanto requieren mayor energía (Skoog et al., 2001).

En el caso de los minerales arcillosos, en el que la estructura consiste en una organización cristalina, el espectro de infrarrojo (IR) puede servir como “huella digital” del mineral y además da información acerca de su estructura e incluso puede dar indicios de las sustituciones isomórficas presentes (Madejová y Komadel, 2001). Sin embargo, es importante considerar que esta técnica es útil cuando es aplicada en forma complementaria a otros métodos dado que por sí misma no aporta información absoluta.

En este trabajo los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) para los materiales fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Buck 500 equipado con un detector DLATGS en la región de 4000-200 cm^{-1} . Las muestras fueron examinadas siguiendo la técnica en pastillas soportadas sobre KBr en una relación del 1 % m/m (3 mg/300 mg KBr) (Roca Jalil, 2010).

3.3.2. Resultados y Discusiones

En la Figura 6 se muestra el FTIR obtenido para la bentonita en estudio en el que se indican las bandas más significativas. En este sentido, la presencia de estas bandas indican que estos resultados son concordantes con lo reportado para Montmorillonita por otros autores, con lo cual se contribuye con otra prueba de afirmación que la bentonita en estudio es una esmectita (Madejová y Komadel, 2001).

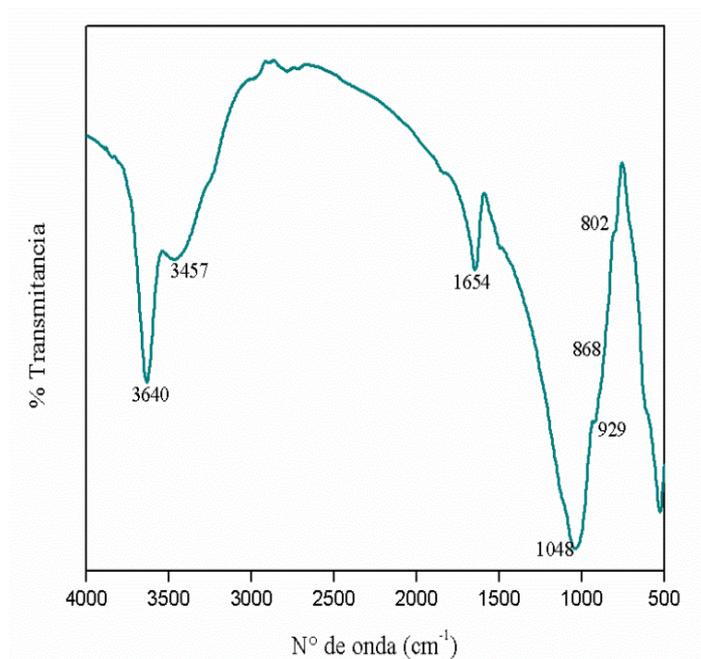


Figura 6. Espectro infrarrojo de la arcilla natural.

Las asignaciones correspondientes a cada señal se muestran en la [Tabla 6](#).

Tabla 6. Banda de vibraciones atribuidas al espectro IR de la arcilla natural.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3640	Estiramiento de los grupos hidroxilos OH estructurales internos
3457	Estiramiento de los grupos OH del agua
1654	Deformación de los grupos OH del agua
1048	Estiramiento del enlace Si-O
929-868	Deformaciones de los enlaces: Al-Al-OH Al-Fe-OH Al-Mg-OH (puede sugerir que hay sustitución isomórficas de Mg por Al en la capa octaédrica)
802	Si-O

Donde la banda significativa que aparece a 3600 cm⁻¹ se relaciona con el estiramiento de los enlaces O-H (vibración de tensión) presentes en la estructura que a su vez se asocia con la presencia de aluminio como catión octaédrico lo que es

consistente con la fórmula estructural obtenida. De la misma manera, las bandas encontradas a 3400 y 1634 cm^{-1} se relacionan con estiramiento y deformaciones de los enlaces O-H pertenecientes a las moléculas de agua retenidas en la estructura del material (Madejová y Komadel, 2001; Madejová, 2003). Posteriormente aparecen bandas asociadas a los enlaces Si-O-Si, Al-O-Si, Al-OH-Al, Al-Fe-OH y Al-OH-Mg. Estos valores sin embargo se encontrarán afectados por la composición de cada mineral.

3.4. Análisis textural

3.4.1. Materiales y Métodos

La determinación de las propiedades texturales de un sólido son de mucha importancia debido a que se encuentran directamente relacionadas con las propiedades adsorbentes del mineral. La caracterización textural se realiza generalmente a partir de la obtención de isothermas adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del punto de ebullición del mismo, es decir, 77 K (-196 °C) y desde presiones muy bajas (10^{-4} Torr) hasta la presión atmosférica ambiente.

Una representación de la estructura porosa y sus variantes del mineral arcilloso se representa en la Figura 7. En la misma se observa que las láminas del material se agregan conformando partículas, estas partículas se organizan en pequeños agregados u organizaciones de mayor número y tamaño denominados ensambles. La estructura porosa resulta entonces de los diferentes espacios interpartícula generados.

En el presente trabajo los experimentos de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la bentonita en estudio se llevaron a cabo en un equipo manométrico comercial Autosorb-iQ de Quantachrome Instruments. Las muestra fue previamente desgasada a 200 °C durante 12 h . (Roca Jalil, 2015). Los cálculos de la superficie específica aparente (S_{BET}) fueron realizados mediante aplicación del método de *BET* en rangos de presiones relativas apropiadas. El volumen de microporos ($V_{\mu p}$) fue obtenido mediante aplicación del método de $\alpha_s\text{-plot}$ donde se obtuvo su correspondiente isoterma estándar utilizando como material de referencia la arcilla natural calcinada a 1000 °C . El volumen total de poros (V_T) fue calculado mediante aplicación de la regla de Gurvich a una presión relativa de $0,97$ y el volumen de mesoporos (V_{mp}) fue calculado como la diferencia entre el volumen total y el correspondiente a los microporos.

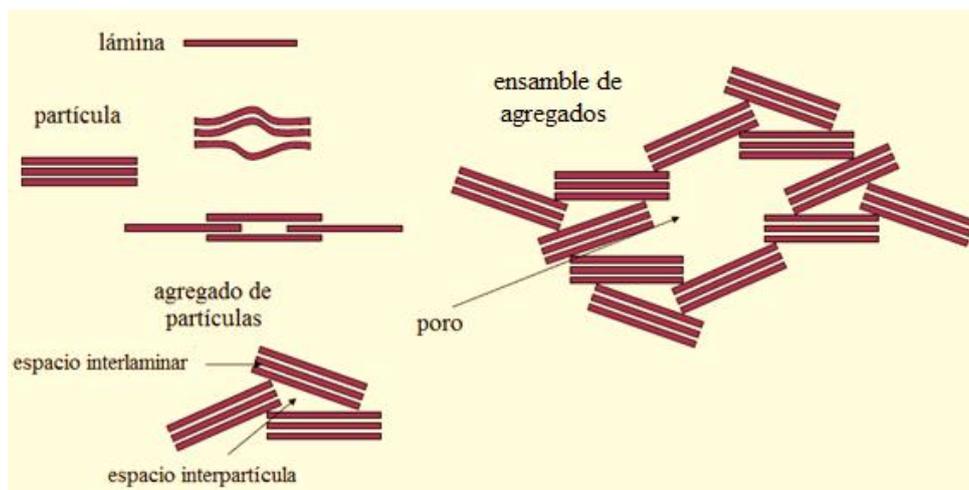


Figura 7. Estructura porosa del minerales arcilloso (adaptado de Bergaya y Lagaly, 2013).

3.4.2. Resultados y Discusiones

La **Figura 8** muestra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K obtenida para la arcilla natural en estudio.

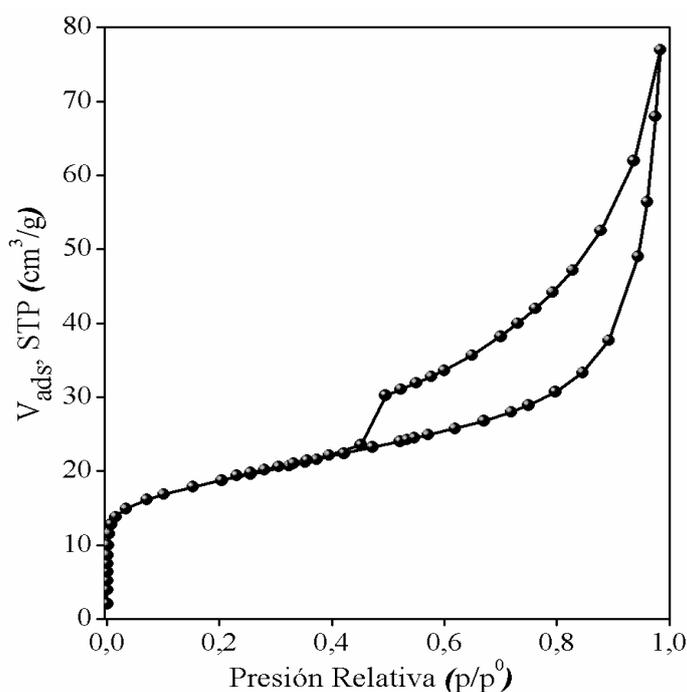


Figura 8. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de la arcilla natural.

Como puede observarse, presenta baja adsorción a bajas presiones relativas, lo que sugiere que la contribución de microporos es baja mientras que la presencia del ciclo de histéresis evidencia la presencia de mesoporos. Esto último es concordante con el hecho que se mencionó anteriormente que en el material natural la porosidad viene determinada fundamentalmente por los espacios interpartícula generados los cuales presentarán tamaños que se encontrarán dentro del rango de los mesoporos. Al aumentar

la presión relativa, se evidencia la presencia de poros de mayor tamaño los cuales posiblemente estén relacionados con espacios generados en los “ensambles” de partículas.

La **Tabla 7** muestra los resultados obtenidos para las propiedades texturales del material natural. El valor obtenido para la Montmorillonita, de la superficie específica aparente fue de 67 m²/g y se encuentra dentro de los valores reportados en bibliografía (Gregg y Sing, 1982; Rouquerol et al., 1999). Los valores obtenidos evidencian además que el material es particularmente mesoporoso con muy poca contribución de microporos, pudiendo estar relacionado con espacios formados en los bordes defectuosos de la estructura del tactoide (Neaman et al., 1987).

Tabla 7. *Propiedades de la bentonita del lago.*

	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_T(cm^3/g)$	$V_{\mu p}(cm^3/g)$	$V_{mp}(cm^3/g)$
Arcilla natural	67	0,09	0,01	0,08

Conclusiones parciales

En el presente capítulo se mostraron los resultados obtenidos para la caracterización de la bentonita en estudio. A partir de la misma se mostró que la misma es una Montmorillonita sódica con una pureza por encima del 90 %. Que posee valores característicos de CIC, estructura química y propiedades texturales entre otros.

Este material va a ser utilizado como material de partida en la síntesis de arcillas pilareadas (Si y Fe), buscando mejorar sus propiedades texturales de tal forma que sean aptas para ser utilizadas como adsorbentes en la descontaminación de aguas, como así también evaluando las distintas performance obtenidas con el objetivo de brindar la mejor alternativa en su aplicación como adsorbentes.

Capítulo 3

Arcillas Pilareadas

1.0. Introducción a las arcillas Pilareadas

En 1974 un grupo de especialistas en catálisis comenzaron a desarrollar las arcillas pilareadas (PILC, por su acrónimo en inglés Pillared Interlayer Clays), en búsqueda de resolver problemas relativos al craqueo catalítico del petróleo debido a la baja estabilidad térmica de las arcillas naturales que en ese momento se estudiaban como posibles reemplazo de las zeolitas. Aunque las PILC surgieron con su principal aplicación en diferentes procesos de catálisis, posteriormente fueron y son utilizados cada vez con más frecuencia en distintos procesos como adsorbentes específicos para descontaminación ambiental, tamices moleculares, aislantes térmicos, entre otros (Vicente et al., 2013).

Los trabajos científicos relacionados con arcillas pilareadas se podrían clasificar en 3 grupos:

- Técnicas de preparación y caracterización.
- Aplicaciones en adsorción de contaminantes.
- Aplicaciones catalíticas.

El estudio de las técnicas de síntesis de las PILC por diferentes métodos persigue investigar la relación entre la etapa preparativa, las propiedades fisicoquímicas (estabilidad térmica, acidez superficial, capacidad de intercambio iónico, etc.) y su efecto en la estructura bidimensional de las mismas. La preparación permite dosificar la estructura creando la porosidad y superficie adecuadas (tamizado molecular) con alta estabilidad térmica, alta concentración de centros activos y buena selectividad de borde de poro, condiciones fundamentales para su aplicación en procesos de adsorción de diversas sustancias y en procesos catalíticos específicos (Maes et al., 1997).

En gran parte, el éxito de las aplicaciones de las arcillas pilareadas radica en seleccionar el tipo de material y el método más adecuado de síntesis. El proceso de pilarización de una arcilla es una forma de modificar estructuralmente la arcilla y, en el caso de la Montmorillonita en particular, consiste fundamentalmente en 2 pasos: en primer lugar, se compensa la carga interlaminar (cationes) con hidroxilaciones poliméricas de gran tamaño obtenidos mediante la hidrólisis de sales metálicas (por ejemplo de Al, Zr, Cr, entre otros). Estos hidroxilaciones se introducen en la interlámina, separándola y manteniendo espaciados basales fijos y mayores que el correspondiente al de la arcilla natural. A continuación como segundo paso, se calcina

el material intercambiado para formar los clusters de oxihidroximetales que se denominan “pilares”, los cuales se fijan a las láminas de la arcilla impidiéndoles colapsar, resultando un material con una estructura porosa permanente y de gran estabilidad térmica. Un esquema de la obtención de arcillas pilareadas se puede observar en la [Figura 1](#).

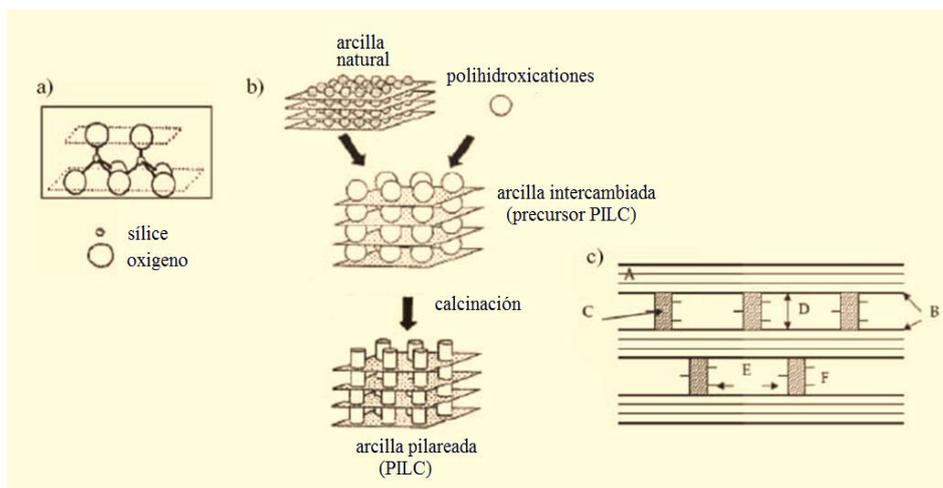


Figura 1. Esquemas de; a) arcilla natural b) esquema de síntesis de una arcilla pilareada; c) A-unidad laminar de la esmectita; B-superficie interna; C-unidad del pilar; D-espacio interlamina; E-distancia lateral (interpilar); F-grupo funcional.

En 1995 Bergaya propuso tres criterios que deben cumplirse para que ocurra el correcto pilareado de una arcilla natural los cuales son ([Schoonheydt et al., 1999](#); [Vicente et al., 2013](#)):

- Durante la intercalación del oligocatiión inorgánico en la interlámina de la arcilla natural, debe observarse un aumento en el espaciado basal (d_{001}) de al menos 7 \AA evaluado por DRX.
- La calcinación del material intercambiado puede generar una disminución en el espaciado pero no el colapso de la estructura, obteniendo un material química y térmicamente estable.
- La PILC obtenida debe poseer una porosidad considerable, que implique que las especies pilareantes no “llenaron” por completo la interlámina y permitiendo su caracterización mediante adsorción-desorción de N_2 .

Posteriormente, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propuso en 1999 que un sólido laminar pilareado debe poseer cuatro características fundamentales ([Pergher et al., 1999](#); [Schoonheydt et al., 1999](#)).

- ✓ Las láminas deben encontrarse separadas verticalmente impidiendo el colapso frente a la calcinación.
- ✓ El mínimo espacio entre las láminas debe ser el de una molécula de N_2 (3,15-3,53 Å) y éstas deben ser lo suficientemente rígidas para evitar cerrar espacios entre pilares.
- ✓ Los pilares deben poseer dimensiones moleculares y encontrarse lateralmente espaciados en la interlámina por distancias de longitud molecular (distancia interpilar).
- ✓ El espacio de interlámina debe ser poroso y accesible al menos a las moléculas de N_2 .

En síntesis, las PILC pueden describirse como materiales laminares que poseen estructuras micro-mesoporosas de dimensiones moleculares tipo laberinto bidimensional, caracterizadas por el espacio interlaminar y la distancia interpilar. La [Figura 2](#) muestra un esquema de este tipo de materiales ([Gil et al., 2008](#)). Por otro lado, existe un conjunto de propiedades fisicoquímicas tales como espaciados basales mayores a 10 Å, superficie específica aparente mayores a las correspondientes al material natural (superior a 150 m²/g), diámetros de poro de 4-9 Å que hacen de estas materiales muy interesantes para estudiarlos en la rama de la adsorción y la catálisis.

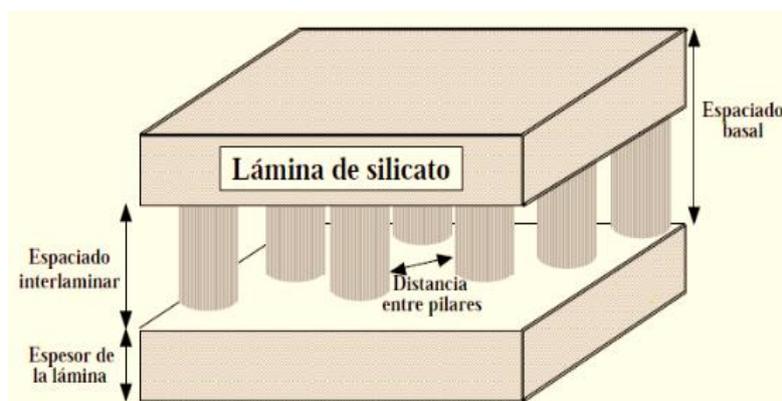


Figura 2. Representación esquemática, de las distancias características de una arcilla pilareada.

Para llevar a cabo un proceso de pilarización exitoso es necesario tener en cuenta diferentes factores como el método que se utilizará para introducir el agente pilareante en la interlámina del mineral, el mineral arcilloso elegido como material de partida y las condiciones en las que se obtendrá el agente pilareante, además de la correcta selección de las condiciones de secado y calcinación ([Pergher et al., 1999](#); [Gil et al., 2008](#)).

El fenómeno inicial utilizado en la preparación de las arcillas pilareadas es el intercambio de los cationes interlaminares propios del mineral por especies polihidroxidónicas del elemento seleccionado, las cuales mantienen una estructura porosa y un espacio interlaminar permanentes. Dependiendo del tipo de pilar se obtendrán diferencias en las propiedades del material sintetizado.

Existen dos procedimientos que permiten introducir el agente pilareante en la interlámina del material natural. El primero se denomina *titulación*, consiste en utilizar una arcilla previamente homoinizada con un catión que, al ser hidrolizado in situ en la suspensión de la arcilla, genera el agente pilareante en el espacio interlaminar obteniéndose los polihidroxidaciones que posteriormente darán origen a los pilares. El segundo, es el *método de cambio*, consiste en incorporar el agente pilareante obtenido previamente a la suspensión arcillosa para que produzca el intercambio de los oligocaciones por los cationes propios de la arcilla (u otros que pueden ser incorporados previamente por homoionización) (De Souza Santos, 1992).

Dentro de los trabajos reportados de obtención de diferentes arcillas pilareadas no hay un método de preferencia e incluso se ha estudiado un gran número de precursores como hidróxidos y compuestos organometálicos de varios elementos químicos como por ejemplo Al (Sapag y Mendioroz, 2001; Tomul y Balci, 2008), Si (Fetter et al., 1994; Han et al., 1997), Fe (Yamanaka et al., 1984; Valverde et al., 2005), Zr (Farfan-Torres et al., 1991 y 1992; Pereira et al., 1998); Ti (Damardji et al., 2009), Cr (Volzone, 2001), Bi, V, Mn, entre otros o mezclas de diferentes elementos (Mishra y Parida, 2006; Fatimah et al., 2009) originando después de la calcinación los óxidos correspondientes.

La naturaleza del mineral arcilloso a utilizar como material de partida es otra consideración muy importante a tener en cuenta dado que el éxito del proceso de pilarización se verá afectado por la misma. Es necesario en este sentido considerar composición y carga del mismo dado que estarán relacionadas con la estabilidad térmica de la PILC sintetizada. En este sentido, es importante considerar por ejemplo la naturaleza del catión de interlámina dado que no todos los cationes son desplazados con la misma facilidad sino que dependerá de la carga efectiva del mismo (Vicente et al., 2013). De la misma manera, la estructura del mineral también define su comportamiento en suspensiones acuosas y ésta afectará al proceso en el momento que se produzca el intercambio. En este caso es conveniente utilizar suspensiones que generen buenas

dispersiones, con partículas constituidas por pocas laminas TOT formando los tactoides en suspensión dado que suspensiones más concentradas podrían generar la floculación y posterior gelificación de la arcilla (Luckham y Rossi, 1999).

Si bien existe un gran número de estudios realizados en los que se han empleado diferentes grupos y especies de minerales arcillosos para la obtención de PILC, las esmectitas, son los minerales más utilizados y en particular las montmorillonitas (conocidas comercialmente como bentonitas) sódicas, debido a que presentan propiedades fisicoquímicas que favorecen el proceso de pilarización (Pergher et al., 1999; Luna y Schuchardt, 1999; Vicente et al., 2013) tales como:

- Su estructura (la carga elemental no es elevada y se origina en la hoja octaédrica).
- Su capacidad de intercambio catiónico.
- Su propiedad de hinchamiento (la que facilita el intercambio de los cationes en las suspensiones normalmente utilizadas).

En las primeras síntesis que se realizaron de las PILC, utilizando arcillas de la familia de las esmectitas, se estudiaron varios tipos de cationes como agentes pilareantes, entre ellos: iones de alquilamonio, que se descomponen por debajo de 250 °C, complejos quelato de metales, que se descomponen antes de los 450 °C, y cationes polioximetálicos o hidroxicationes los cuales mostraron resistencia térmica similar a la de la arcilla natural y por tanto es el método más utilizado en la actualidad. En 1999 Pergher et al. propuso cinco parámetros a tener en cuenta al momento de obtener el agente pilareante los cuales son: la concentración de ión metálico en la solución pilareante, la basicidad o grado de hidrólisis ($r = \text{OH}^-/\text{M}^{+n}$), la temperatura de preparación de la solución, el tiempo y temperatura de envejecimiento y el método de preparación. No obstante, la cantidad de pilares presentes en la PILC obtenida dependerá de la cantidad del agente pilareante (M^{+n}) presente durante la incorporación a la suspensión de arcilla. En este sentido es necesario que la cantidad de cationes de M^+ presentes en la solución superen la CIC de la arcilla utilizada para favorecer el intercambio catiónico (Cool y Vansant, 1998; Gil et al., 2008).

Una vez logrado el intercambio de los cationes propios del mineral por los del oligocación, se produce la separación del material, la misma puede realizarse mediante cualquier método de separación (floculación, filtración, centrifugación). Posteriormente, el proceso requiere la eliminación del exceso de sales presentes mediante lavado y el

secado del sólido. El material obtenido una vez realizado esto se denomina precursor de la PILC y es la arcilla natural con el oligocación en su interlámina.

El paso siguiente de la síntesis, consiste en definir las condiciones de secado del precursor, dado que ha sido reportado que el modo de secado también influye en la estructura porosa de la PILC obtenida. Secados en frío favorecen el agregado de las partículas mediante interacciones del tipo borde-cara, cara-cara y borde-borde obteniendo estructuras desordenadas denominadas “House of Cards” (o delaminadas) mientras que el secado en estufa favorece la obtención de estructuras ordenadas denominadas laminares con interacciones cara-cara generando un material más ordenado, con menor tamaño de poros y más estable térmicamente (Kloprogge, 1998; Ocelli y Tindwa, 1983; Pinavaia, 1983). En la Figura 3 se muestra la representación esquemática de agregados laminares y del tipo “House of Cards” en el material.

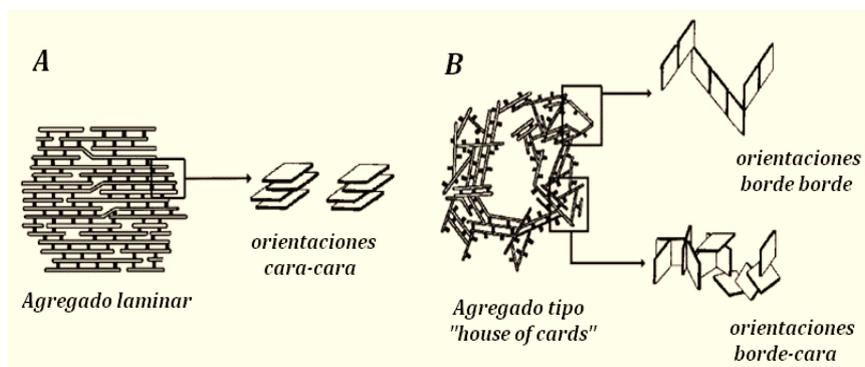


Figura 3. Representación esquemática de agregados laminares (A) y agregados del tipo “House of Cards” (B) (adaptado de Luckham y Rossi, 1999).

Finalmente se requiere “fijar” los pilares en la estructura del material y para esto se realiza un tratamiento térmico controlado, mediante el cual el polihidroxidación es hidrolizada inicialmente para dar el óxido del metal y a su vez condensa con los hidroxilos presentes en las láminas del material natural originando la PILC.

2.0 Arcillas Pilareadas con Silicio (Si-PILC)

Las primeras arcillas pilareadas con silicio (Si-PILC) fueron obtenidas por Endo et al. (1980) y Pinnaivaia et al. (1983) con el objeto de utilizarlas como modelo para estudiar la acidez producida por la presencia del silicio en la interlámina (Fetter et al., 1994). En estos primeros estudios los materiales fueron sintetizados mediante hidrólisis in situ de cationes de tris (acetilacetato) de silicio ($\text{Si}(\text{acac})^{3+}$) y acetilacetona en benceno y las Si-PILC sintetizadas mostraron bajas áreas superficiales, pequeños espacios interlaminares (indicando la presencia de solo una capa de silicato separando

las láminas) y una baja resistencia térmica. Resultados similares fueron encontrados para otros métodos como la hidrólisis con acetilacetona y tetracloruro de silicio (SiCl_4) (Fetter et al., 1994; Han et al., 1997; Kloprogge, 1998). Posteriormente, un gran número de autores propusieron rutas de síntesis para estos materiales que consistían en la utilización de diferentes precursores orgánicos (Fetter et al., 1994; Johnson et al., 1988; Lewis et al., 1985; Zhao et al., 1992), entre otros.

Debido al gran número de compuestos utilizados no hay una única estructura química propuesta para el agente pilareante de las Si-PILC. Sin embargo, en muchos casos se evidenció que una vez eliminada la materia orgánica asociada al Si en la interlámina (temperaturas de calcinación a partir de $500\text{ }^\circ\text{C}$) los pilares estaban conformados principalmente por SiO_2 (Kloprogge, 1998).

Como se mencionó, la ruta de síntesis es el factor más significativo cuando se quieren obtener Si-PILC con propiedades fisicoquímicas y texturales determinadas. No obstante se ha evidenciado que generalmente las Si-PILC muestran una acidez superficial mayor a la reportada para otras PILC y que la misma se encuentra asociada a la superficie de la arcilla de partida en la cual los sitios de intercambio se encuentran vacíos dando como resultado nuevos sitios ácidos disponibles. Esto último hace que estos materiales sean interesantes en el estudio comparativo de sus propiedades adsorptivas frente a diferentes compuestos y por tanto fueron sintetizadas en el presente trabajo.

2.1. Síntesis de Si-PILC

Las Si-PILC fueron sintetizadas siguiendo el procedimiento propuesto por Han et al. (1997) con algunas modificaciones. Esta ruta de síntesis propone la obtención de un “sol” de Si-Fe como agente pilareante. En líneas generales un “sol” es una suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas con tamaños inferiores a $1\text{ }\text{Å}$, en un líquido que usualmente se obtienen por vía polimérica, lo cual implica la hidrólisis y condensación de precursores metalorgánicos. El precursor utilizado en este caso es el tetraetilortosilicato ($\text{Si}(\text{OEt})_4$, TEOS) cuya estructura química se muestra en la Figura 4.

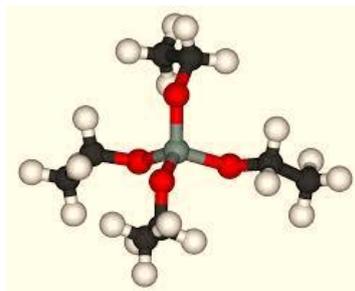
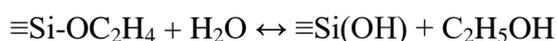


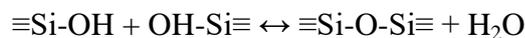
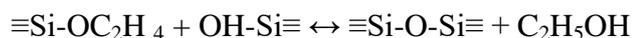
Figura 4. Estructura química del TEOS.

Inicialmente para la obtención del agente pilareante se realizó la hidrólisis ácida (con HCl) del TEOS en presencia de etanol absoluto a una relación molar de 1:0,1:1 respectivamente. La mezcla se dejó en agitación durante 2 h a temperatura ambiente, tiempo durante el cual la condensación tendrá lugar y dará lugar a la formación de los polióxidos de silicio a partir de las siguientes reacciones (Brinker, 1988);

Reacción de hidrólisis:



Reacciones de condensación:



Posteriormente se agregó gota a gota una solución de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en relación molar Si/Fe 10:1 y se tituló la mezcla con hidróxido de sodio (NaOH) hasta alcanzar un pH de 2,7. El agregado de NaOH permite alcanzar el pH óptimo para la presencia del Fe^{3+} en la solución dado que, una vez generados, los mismos son depositados sobre las partículas de Si cargadas negativamente generando especies policatiónicas de Si-Fe con carga positiva las cuales pueden ser utilizadas para realizar el intercambio catiónico con el material natural.

El agente pilareante así obtenido se agregó gota a gota a una suspensión de bentonita preparada previamente al 1 % p/v para realizar el intercambio catiónico y en una relación molar Si:Fe:CIC de 50:5:1. La mezcla se dejó en agitación a 60 °C durante 3 h, alcanzado este tiempo se separó el exceso de solución férrica mediante centrifugación en una centrífuga ECUS CR2000. El sólido obtenido se lavó redispersándolo en una mezcla 1:1 de etanol:agua ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$) y volviendo a separar por centrifugación. En todos los casos el sobrenadante se descartó y este procedimiento se repitió 5 veces.

Una vez eliminado el exceso de solución pilareante lo siguiente fue eliminar el hierro asociado al silicio en la interlámina del sólido para obtener sólo las especies de silicio en interlámina. Con este objeto se lavó el sólido redispersándolo en solución de HCl a una relación de alrededor del 2 % m/v, dejando en agitación durante 3 h y separando por centrifugación. Este procedimiento se repitió en total 4 veces hasta verificar ausencia de Fe^{3+} en el sobrenadante. Posteriormente el sólido obtenido se lava con agua destilada, se seca en estufa a 60 °C obteniéndose el precursor de la Si-PILC y finalmente se calcina a 500 °C durante 1 hora y con una rampa de calentamiento de 10 °C/min para obtener la Si-PILC. En la [Figura 5](#) se muestra un esquema de la síntesis de los materiales pilareados de silicio. Se obtuvieron tres Si-PILC siguiendo la misma ruta de síntesis descrita pero variando solamente la relación moles de Si por gramo de arcilla. Las relaciones seleccionadas se basaron en el trabajo reportado (relación molar 50:1CIC) seleccionando valores por encima y por debajo para evaluar la influencia de la cantidad de Si incorporado en las propiedades finales. Se sintetizaron por tanto los materiales con: 25, 50 y 75 moles Si/g arcilla denominándose por tanto como Si-PILC 25, Si-PILC 50, Si-PILC 75 respectivamente.

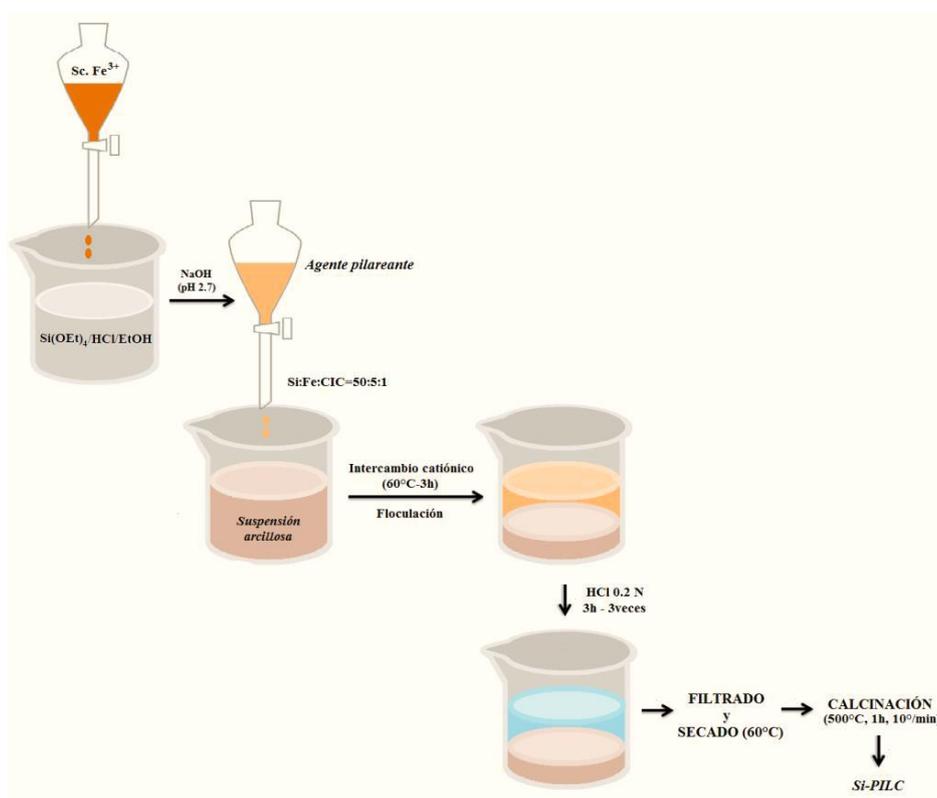


Figura 5. Esquema de síntesis de Si-PILC (extraído de [Roca Jalil, 2015](#)).

2.2. Caracterización de Si-PILC

2.2.1. Materiales y Métodos

La caracterización de las Si-PILC fue realizada con las mismas técnicas utilizadas para la arcilla natural. La caracterización estructural fue realizada por la combinación entre los DRX y FTIR obtenidos para las muestras mientras que su caracterización textural se llevó a cabo mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K.

La difracción de rayos X y los espectros de infrarrojo para todas las muestras se obtuvieron en las mismas condiciones que para el material natural. En el caso de los DRX en particular se realizó con muestras orientadas sobre vidrio buscando una mejor resolución de los mismos.

En el caso de las propiedades texturales inicialmente se calculó, al igual que para el material natural, la superficie específica aparente (S_{BET}) mediante el método de *Brunauer Emmet y Teller (BET)*. Posteriormente se obtuvieron volumen de microporos, volumen total de poros y volumen de mesoporos presentes en las mismas.

La evaluación de microporos presentes en el sólido se evaluó mediante el método α_s -plot. Este método fue desarrollado por [Sing \(1968\)](#) y plantea la normalización de la isoterma obtenida para el sólido poroso mediante la utilización de una isoterma estándar obtenida para un sólido no poroso de composición química similar a la del sólido estudiado. En este trabajo se utilizaron como isothermas estándar las obtenidas utilizando como material de referencia la PILC correspondiente calcinada a 1000 °C.

El volumen total de poros (V_T) se calcula a presiones relativas cercanas a 1 en las que se supone que la isoterma de adsorción alcanzó su saturación. El cálculo del V_T se realiza mediante aplicación de la *Regla de Gurvich (Ecuación 1)* quien, en 1915, propuso que conociendo el volumen adsorbido a la presión relativa de saturación del análisis y la densidad del adsorbato en estado líquido puede obtenerse el volumen total de poros de un material ([Rouquerol et al., 2014](#)).

$$V_T = \frac{M_{ads}}{\rho} \quad (1)$$

Dónde: M_{ads} es el peso de N₂ adsorbido a la presión relativa de saturación y ρ es

la densidad del N₂ líquido.

A partir de la misma, el volumen total de poros (V_T) fue calculado a una presión relativa de 0,97 y el volumen de mesoporos (V_{mp}) fue calculado como la diferencia entre el volumen total y el correspondiente a los microporos.

Por otra parte, los datos experimentales de adsorción-desorción de N₂ a 77 K son también utilizados en la determinación de la *distribución de tamaños de poros* (PSD por su acrónimo en inglés *Pore Size Distribution*) del sólido en estudio la que puede considerarse como una descripción de la estructura porosa. Para obtener la PSD se requiere de un método que sea aplicable en todo el rango de la evaluación de tamaños de poros y para el mismo son necesarias hipótesis que se relacionen con la forma geométrica del poro y el mecanismo de llenado de los mismos. En el presente trabajo para la evaluación de la distribución de tamaño de microporos de las arcillas se utilizó el método de *Horvath-Kawazoe* debido a que se considera que este método es el más apropiado para describir la geometría de los poros en este tipo de muestras (Gil y Montes, 1994). A partir de los datos experimentales de adsorción, se aplicó este método utilizando el software ASiQwin v. 2.0 (Quantachrome Instruments) asumiendo poros tipo rendija (*Slit*).

2.2.2. Resultados y Discusiones

La Figura 6 muestra los DRX de las Si-PILC sintetizadas. Estos difractogramas fueron obtenidos utilizando la técnica de muestras orientadas sobre vidrio buscando una mejor definición de los picos. Como se puede observar, los difractogramas obtenidos no muestran una definición considerable respecto a los picos presentes en las Si-PILC y esto podría estar relacionado con el tratamiento ácido que se lleva a cabo en la ruta de síntesis. Diferentes estudios han mostrado que al tratar con ácido las Montmorillonitas pueden generarse remoción tanto de OH como de cationes metálicos estructurales con la consecuente modificación de sus propiedades texturales y estructurales, dándole a la estructura características similares a la de la sílice amorfa o a una sílice hidratada y protonada porosa (Mendioroz et al., 1987; Komadel and Madejová, 2013). No obstante, mediante un análisis exhaustivo de los difractogramas y buscando evidenciar la presencia del espaciado basal en los materiales, se propone una combinación de dos picos con valores alrededor de 30 y 20 Å para los tres materiales. Esta combinación de espaciados basales, de muy baja intensidad, podría explicarse por una formación de

oligosilicatos de diferente composición en la solución pilareante como se ha reportado para otros precursores (Fetter et al., 1994).

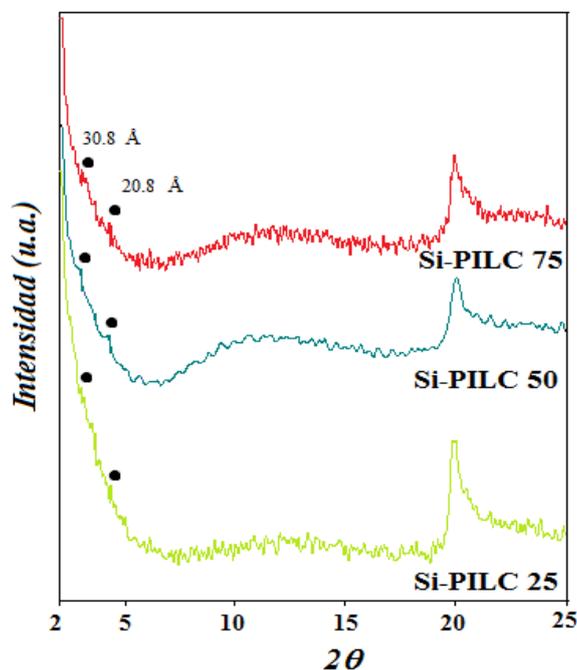


Figura 6. DRX para las Si-PILC.

La Figura 7 muestra los FTIR obtenidos para los materiales sintetizados y con fines comparativos se agregó también la AN. En la misma pueden observarse las bandas de 3600, 3400 y 1640 cm^{-1} asignadas a vibraciones de tensión de los enlaces -O-H de oxhidrilos estructurales dioctaédricos, vibraciones de tensión de los enlaces -O-H de las moléculas de agua de hidratación y deformación de los hidroxilos del agua adsorbida ya sea en interlámina o bien interpartícula, respectivamente. Estas bandas disminuyen considerablemente su intensidad para las Si-PILC respecto del material natural lo cual sugiere que efectivamente durante el tratamiento ácido la estructura fue modificada. Sin embargo, debe considerarse que el tratamiento ácido genera materiales que contienen láminas del material de partida inalterado así como parte de ese material transformado en sílice amorfa en una relación que dependerá del tratamiento ácido aplicado. La combinación de las bandas presentes a 1040 y 524 cm^{-1} sugieren que la montmorillonita no fue totalmente “disuelta” en el ácido sino que parte de su estructura se mantiene (Komadel and Madejová, 2013).

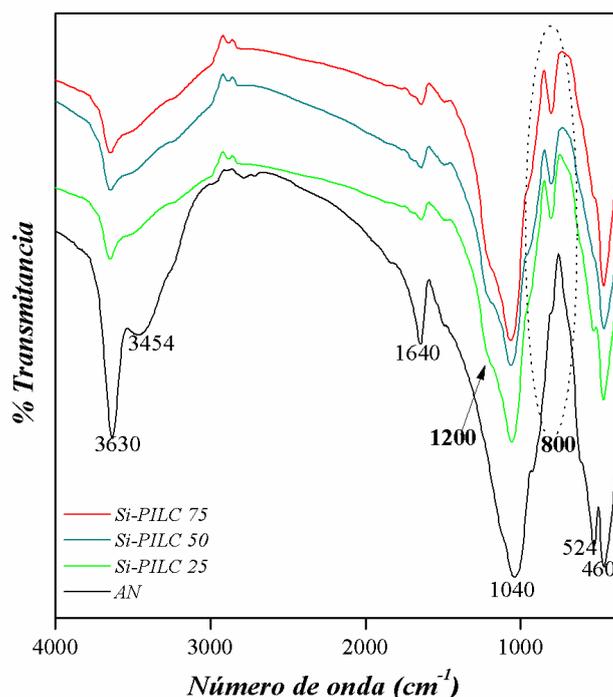


Figura 7. FTIR para los materiales sintetizados y la arcilla natural.

Adicionalmente, la presencia en las Si-PILC de las bandas a 1200, 1041 y 800 cm^{-1} asignadas a tensiones simétricas y asimétricas de los enlaces Si-O-Si, estiramiento de los oxígenos presentes en este enlace y vibración de tensión simétrica del enlace Si-O-Si en la red de sílice respectivamente, sugieren que existe mayor proporción de enlaces Si-O-Si en la estructura de estos materiales (Limpo et al., 1993; Han et al., 1997) lo que es consistente con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

Como se mencionó anteriormente, la caracterización textural de los materiales sintetizados fue obtenida mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8. En la misma se puede observar que las tres arcillas pilareadas sintetizadas presentan isothermas que pueden considerarse como una combinación entre isothermas tipo *I* y *Iib* (Rouquerol et al., 2014). El tipo *I* se relaciona con el abrupto incremento de volumen adsorbido que se observa a bajas presiones relativas lo que evidencia la presencia de microporos en su estructura. El tipo *Iib* se relaciona con el comportamiento de la adsorción en la región de multicapas que es similar al observado para el material natural lo que sugiere la presencia de poros interpartícula en las PILC e indica que la estructura externa del material natural no fue afectada considerablemente durante el proceso de pilarización. De la misma manera que en el material natural, las Si-PILC presentan ciclos de histéresis generados por la presencia de mesoporos en la estructura, estos mesoporos son básicamente espacios

interpartícula que pueden dar algún indicio de cuán ordenada quedó la estructura más externa de la PILC respecto al material natural. Los ciclos de histéresis de las PILC, a diferencia de la arcilla natural, pueden clasificarse según IUPAC como tipo H4 y se encuentran asociados a poros generados entre láminas lo cual es concordante con la estructura esperada dado que, nuevamente, los espacios que genera este ciclo son espacios interpartícula (Sing et al., 2008).

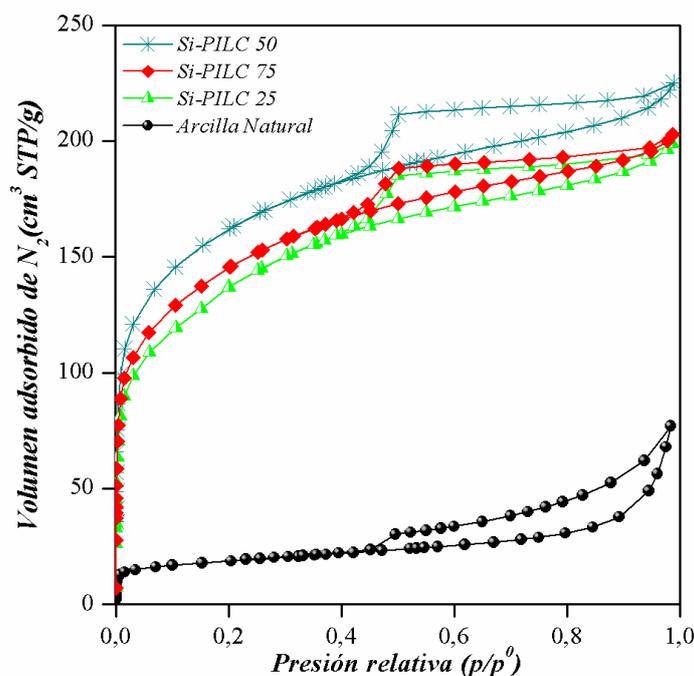


Figura 8. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K.

El aumento gradual del volumen adsorbido a bajas presiones relativas mostrado por los tres materiales, podría relacionarse con la cantidad de silicio incorporado durante la síntesis de cada material y a su vez con la proporción de microporos presentes en el mismo. Para evaluar esto se calcularon las propiedades texturales de las Si-PILC en idénticas condiciones a las reportadas para el material natural donde las superficies específicas aparentes (S_{BET}) se obtuvieron mediante la aplicación del método BET en un rango de presiones relativas encontradas entre 0,001-0,07, el volumen total de poros (V_T) fue calculado para una presión relativa de 0,97 mediante la aplicación de la regla de Gurvich, el volumen de microporos ($V_{\mu p}$) fue obtenido mediante aplicación del método α_s -plot utilizando como material de referencia la Si-PILC 50 calcinada a 1000 °C y finalmente el volumen de mesoporos (V_{mp}) fue estimado mediante la diferencia entre el volumen total y el de microporos obtenidos previamente.

La **Tabla 1** muestra los resultados obtenidos para las Si-PILC y para la AN con fines comparativos. En la misma se observa un aumento de hasta 10 veces la S_{BET} para la Si-PILC 50 respecto de la AN generado fundamentalmente por aumento del 20 % para el volumen de microporos presentes en la estructura del material pilareado. Las tres Si-PILC obtenidas son esencialmente microporosas obteniéndose un porcentaje del 57, 65 y 61 % de microporosidad para las Si-PILC 25, 50 y 75 respectivamente. Sin embargo, es interesante destacar que, de la misma manera que se observa en las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, la muestra con mayor proporción de Silicio incorporado durante la síntesis no es la que presenta la mayor S_{BET} ni la que desarrolló mayor proporción de microporos, esto puede estar relacionado con que, por encima de una relación de 50 moles de Si/g arcilla los pilares saturan el espacio de interlámina y de esa manera la porosidad será menor a la esperada.

Tabla 1. *Propiedades texturales de Si-PILC.*

	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	$V_{\mu p}$ (cm ³ /g)	V_{mp} (cm ³ /g)
AN	67	0,09	0,01	0,08
Si-PILC 25	485	0,30	0,17	0,13
Si-PILC 50	585	0,34	0,22	0,12
Si-PILC 75	519	0,31	0,19	0,12

Las distribuciones de tamaño de poros (PSD) para todos los materiales se obtuvieron como se mencionó anteriormente mediante aplicación del método de Horvath-Kawazoe (HK). La **Figura 9** muestra las PSD obtenidas para las Si-PILC, en la misma podemos observar que los tres materiales poseen poros del tamaño de los microporos entre 5 y 20 Å acorde a lo esperado, además de ser consistentes con los datos de adsorción N_2 a 77 K. De la misma manera puede observarse que las Si-PILC 25 y 50 presentan distribuciones similares en las cuales una gran proporción viene aportada por poros de alrededor de 7,5 Å la principal diferencia entre estas dos muestras se observa en la cantidad de poros cada una. La Si-PILC 75 muestra una distribución similar a las anteriores pero con una mayor proporción de poros levemente más estrechos (7 Å) que las otras dos muestras, esto sería concordante con lo dicho anteriormente acerca de la posibilidad que, ante la cantidad de silicio incorporado durante la síntesis, la densidad de pilares en la interlámina aumentara y generara o bien un bloqueamiento de algunos poros o bien una porosidad más estrecha.

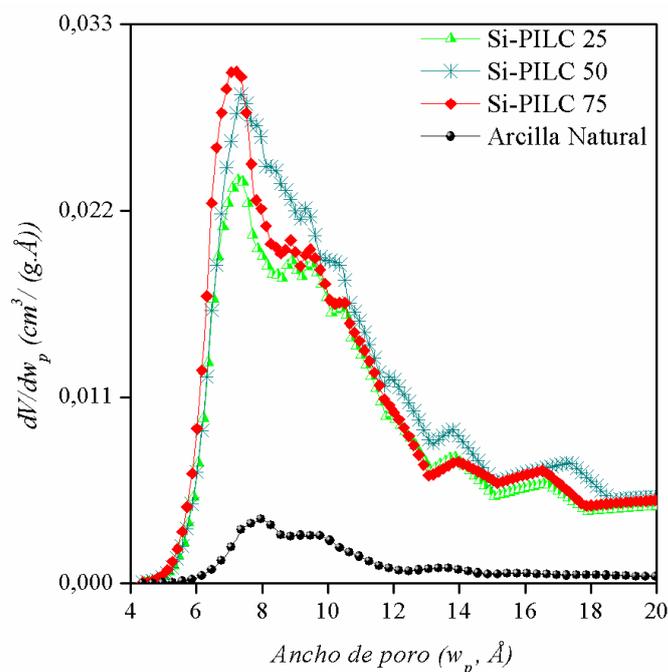


Figura 9. PSD (HK) para las Si-PILC sintetizadas y AN.

3.0 Arcillas Pilareadas con Hierro (Fe-PILC)

La posibilidad de combinar la estructura micro-mesoporosa, la estabilidad química y la estabilidad térmica de las PILC con la actividad catalítica y las propiedades magnéticas del hierro fue el motor impulsor del desarrollo de las arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILC). En particular las Fe-PILC fueron desarrolladas buscando mejorar las conocidas propiedades catalíticas del hierro en procesos de catálisis heterogénea tipo Fenton ó Fischer-Tropsch y se esperaba que su presencia en la micro-mesoestructura del material natural favoreciera la dispersión y la presencia de especies catalíticamente reactivas (Parida et al., 1999; Yuan et al., 2008; Banković et al., 2012). Sin embargo, las Fe-PILC no han sido evaluadas como adsorbentes en solución y por tanto es interesante su estudio dado que en general presentan propiedades texturales y estructurales diferentes a las estudiadas hasta aquí.

Al igual que para las otras PILC, la síntesis de Fe-PILC se ha llevado a cabo mediante un gran número de diferentes rutas, las cuales implican obtener el agente pilareante por una de dos metodologías: partiendo de sales inorgánicas de hierro o bien a partir de complejos orgánicos del metal. En este trabajo la Fe-PILC estudiada fue obtenida a partir de un complejo orgánico de hierro como se detalla a continuación.

3.1. Síntesis de Fe-PILC

La síntesis de la Fe-PILC fue llevada a cabo utilizando el método propuesto por Yamanaka et al. (1984) con algunas modificaciones. En éste método el complejo metálico de acetato trinuclear hierro (ATNFe) de fórmula estructural: $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{CH}_3\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ es utilizado como agente pilareante y se obtuvo a partir de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), etanol y anhídrido acético. La estructura del ATNFe consiste en una unidad triangular de Fe_3O en la que cada átomo de hierro octaédrico se encuentra enlazado a cuatro grupos acetato y el sexto lugar de cada octaedro está ocupado, en dos de ellos por una molécula de agua, el tercer lugar es ocupado por una molécula de ácido acético. La Figura 10 muestra una representación esquemática de la estructura propuesta, nótese que en este caso se encuentra representado el catión de fórmula: $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (Yamanaka et al., 1984; Maes y Vansant, 1995; Huerta et al., 2003).

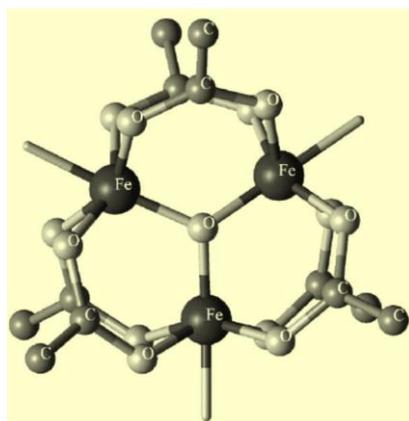


Figura 10. Estructura propuesta para el complejo ATNFe (extraído de Huerta et al., 2003).

Una vez obtenido el complejo seco, se preparó la solución del mismo en agua a una concentración 0,04 M. La solución de agente pilareante se agregó gota a gota a una suspensión de bentonita preparada previamente al 1 % m/v a 35 °C con agitación. La mezcla obtenida se dejó envejecer bajo agitación durante 3 h. a temperatura ambiente para realizar el intercambio catiónico.

Después del tiempo indicado, se filtró la suspensión descartando el sobrenadante y se lavó múltiples veces redispersando en agua destilada y dejando en agitación alrededor de 30 minutos en cada lavado, durante el lavado fueron realizándose pruebas cualitativas de Fe^{3+} en el sobrenadante y se lavó hasta obtener prueba negativa. El sólido obtenido se colocó en estufa a 60 °C durante toda la noche para secarlo y se

denomina por tanto el precursor de la Fe-PILC. Posteriormente, el precursor se calcinó a 500 °C durante 1 hora y con una rampa de calentamiento de 10 °C/min obteniéndose finalmente la Fe-PILC. En este caso, la relación de meq Fe³⁺/g arcilla agregados fue de 40 durante la síntesis. Un esquema de la síntesis de la Fe-PILC se muestra en la [Figura 11](#).

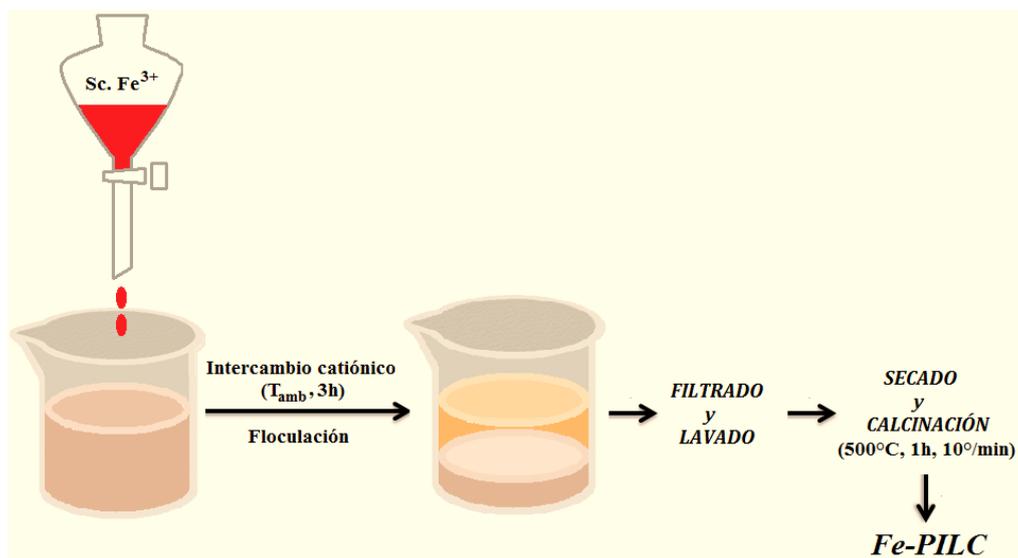


Figura 11. Esquema de síntesis para las Fe-PILC (extraído de [Roca Jalil, 2015](#)).

3.2. Caracterización de Fe-PILC

3.2.1. Materiales y Métodos

La caracterización de la Fe-PILC fue realizada con las mismas técnicas utilizadas para los materiales anteriores. Dentro de la caracterización estructural se obtuvo el difractograma de Rayos X, sin embargo en este caso se utilizó una lámpara con anticátodo de cromo (Cr-DRX, cuya longitud de onda es de 2,29 Å), debido a la gran interferencia observada para la lámpara de anticátodo de Cu.

3.2.2. Resultados y Discusiones

La [Figura 12](#) muestra el Cr-DRX, en el mismo se pueden observar dos picos, uno alrededor de los 16 Å y un segundo alrededor de los 12,5 Å, estos valores son similares a los reportados por otros autores ([Yamanaka et al., 1984](#); [Maes y Vansant, 1995](#); [Huerta et al., 2003](#)). Por otra parte, la baja intensidad y cantidad de picos puede asociarse nuevamente a la presencia de una estructura desordenada en el material en el que puede ocurrir que no todas las especies en la interlámina sean idénticas. [Maes y Vansant \(1995\)](#) reportaron que la hidrólisis que sufre el complejo ATNFe en solución

acuosa al momento de preparar la solución pilarente es además promovida por la presencia de la arcilla natural durante el intercambio catiónico lo que implica que la misma puede ocurrir aún en la interlámina generando pilares diferentes y por tanto esto podría explicar el difractograma obtenido.

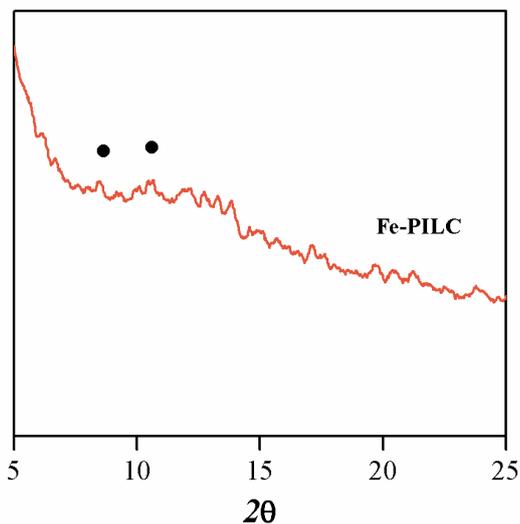


Figura12. Cr-DRX de Fe-PILC.

El FTIR obtenido para la Fe-PILC se muestra en la [Figura 13](#).

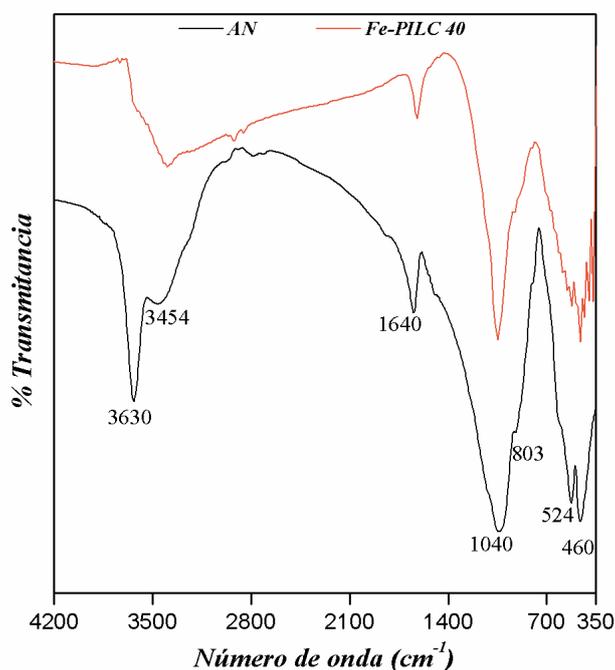


Figura 13. FTIR para las Fe-PILC.

El mismo se muestra, al igual que anteriormente, comparado con la arcilla natural y muestra la preponderancia de las mismas bandas observadas arriba. Bandas características correspondientes a las vibraciones de los enlaces Fe-O y Fe-O-H

deberían a parecer a 470 y 1000 cm^{-1} respectivamente, sin embargo son difíciles de diferenciar de las correspondientes a la arcilla natural a 460 y 1040 cm^{-1} (Yuan et al., 2008).

La caracterización textural del material sintetizado fue realizada de la misma manera que antes a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K mostradas en la Figura 14. La isoterma mostrada por la Fe-PILC puede clasificarse, igual que antes, como la combinación entre isothermas tipo *I* y *Iib* (Rouquerol et al., 2014). Donde el incremento del volumen adsorbido a bajas presiones relativas evidencia la presencia de microporos en su estructura así como el comportamiento observado en la región de multicapas evidencia la existencia de poros interpartícula similares a los presentes en la arcilla natural.

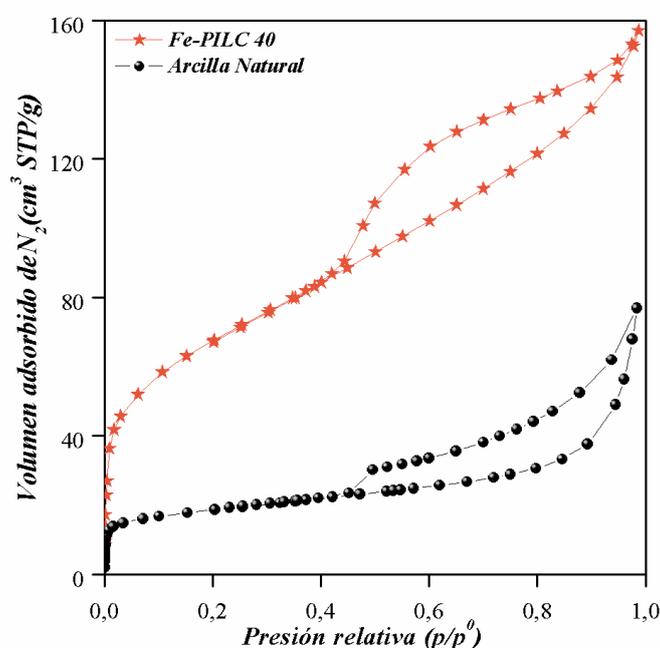


Figura 14. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K.

De la misma manera que para los demás materiales hay presencia de un ciclo de histéresis evidenciando la mesoporosidad de la estructura, sin embargo en este caso existen dos diferencias considerables, en primer lugar hay un notable crecimiento de la adsorción en la región de multicapas, mucho más significativo y abrupto que en los otros materiales y en segundo lugar el ciclo de histéresis observado puede considerarse del tipo H3, el cual se asocia a agregados entre partículas o ensamblajes cuyos poros sean del tipo placas paralelas y cuya estructura no se encuentre definida (Sing et al., 2008). Estas observaciones son interesantes porque sugieren que en este material la cantidad de

agente pilareante agregado durante la síntesis pudo haber generado una estructura diferente en la que parte del complejo puede no haber ingresado a la interlámina de la arcilla natural quedando fuera de la misma y aportando la porosidad interpartícula. En este sentido, considerando los resultados mostrados por [Yuan et al. \(2008\)](#) donde se plantea la existencia de una estructura secundaria presente en la Fe-PILC del tipo “House of Cards” resultante de una co-agregación de los hidroxidaciones de hierro que puedan haber quedado fuera de la interlámina del material y las partículas de arcilla pilareada, puede suceder que estos agregados generen mesoporos de diferentes tamaños que sean los responsables del abrupto incremento en la rama de adsorción, un esquema representativo de esta estructura porosa propuesta se muestra en la [Figura 15](#).

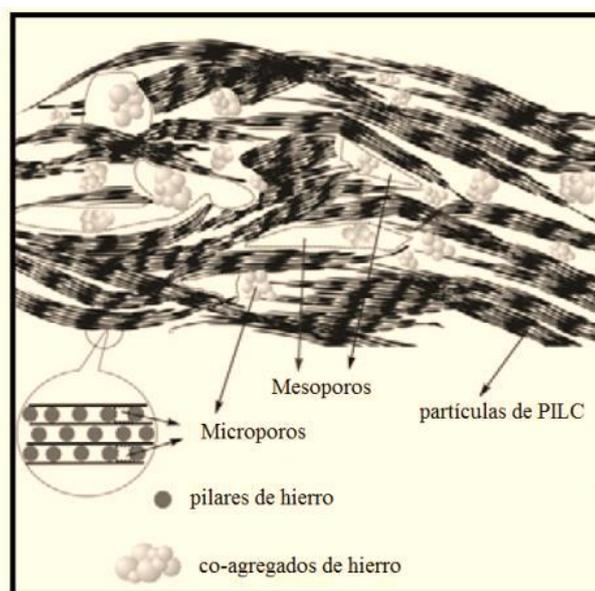


Figura 15. Estructura porosa de Fe-PILC (extraído de [Yuan et al., 2008](#)).

La forma de evaluar si efectivamente la Fe-PILC presenta mayor proporción de mesoporos como se supone por los resultados mostrados hasta aquí, es considerando sus propiedades texturales las cuales fueron obtenidas aplicando los mismos métodos que para las Si-PILC. No obstante, para el cálculo de microporos mediante aplicación del método α s-plot se utilizó en este caso la Fe-PILC calcinada a 1000 °C. Los resultados obtenidos para las propiedades texturales se muestran en la [Tabla 2](#).

Tabla 2. Propiedades texturales para las Fe-PILC.

	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_T(cm^3/g)$	$V_{\mu p}(cm^3/g)$	$V_{mp}(cm^3/g)$
AN	67	0,09	0,01	0,08
Fe-PILC	245	0,23	0,06	0,18

Como se puede observar, la S_{BET} obtenida para la Fe-PILC es considerablemente mayor respecto al material natural. El valor obtenido es equivalente a los obtenidos por otros autores mediante aplicación del mismo método de síntesis pero menor a los obtenidos para las Si-PILC y esto puede deberse al tipo de polihidroxitación incorporado en cada caso (Parida et al., 1999; Huerta et al., 2003; Embaid et al., 2011). Los resultados muestran además, como se planteó anteriormente para la isoterma obtenida, que la Fe-PILC presenta un porcentaje bajo de microporosidad (26 %) y una mayor mesoporosidad si se compara con los resultados obtenidos para las Si-PILC. Esto es consistente con el hecho que parte del ATNFe estuviera fuera de la interlámina y durante el tratamiento térmico se transformara en óxidos bloqueando poros.

La PSD (HK) para la Fe-PILC se muestran en la Figura 16. Como se puede observar, el material presenta una distribución que puede considerarse bimodal en la que existen dos tamaños de poro entre 10 y 12,5 Å, el cual es un tamaño considerablemente mayor que el observado para las Si-PILC lo cual podría resultar interesante al momento de la adsorción de moléculas orgánicas de diferentes tamaños.

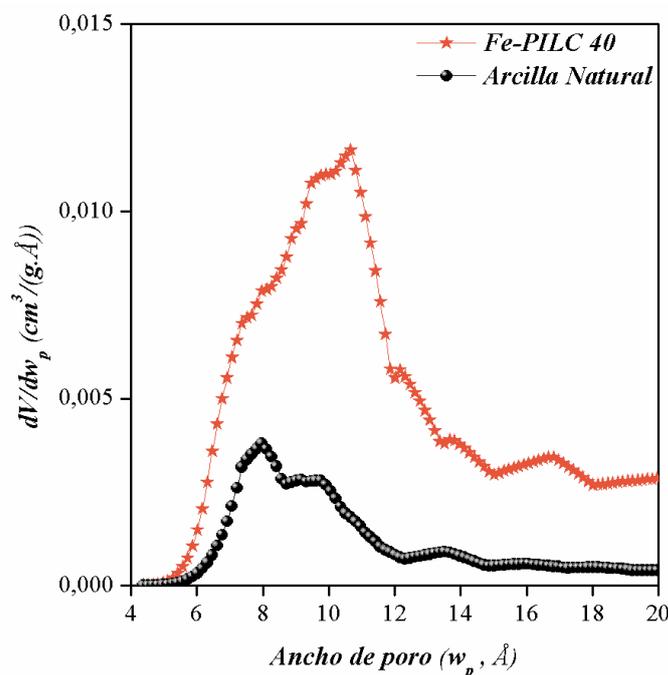


Figura 16. PSD (HK) para las Fe-PILC sintetizadas y AN.

Conclusiones parciales

En el presente capítulo se detallaron las técnicas tanto para la síntesis como para la caracterización de materiales pilareados con polihidroxitaciones de silicio y de hierro. En todos los casos los materiales sintetizados mostraron, tanto por FTIR como por

DRX, mantener parte de las propiedades de la arcilla natural de partida con aumentos en su espaciado basal, evidenciando la presencia de los pilares en la interlámina del material. Este aumento fue mas evidente para la Fe-PILC que para las Si-PILC, sin embargo la combinación de estos análisis con los resultados obtenidos mediante la caracterización textural permiten sostener que efectivamente estos materiales han sido pilareados.

El análisis de las propiedades texturales permitió evidenciar que todos los materiales poseen estructuras micro-mesoporosas con aumentos en las superficies específicas aparentes que se encuentran entre 3 y 9 veces la correspondiente al material natural. De la misma manera todos los materiales mostraron altos porcentajes de microporosidad comparados con el 11 % del material natural, netamente mesoporoso, donde las Si-PILC superan el 50 % mientras que en el caso de la Fe-PILC es considerablemente menor. Además, las distribuciones de tamaño de poros consolidaron esta información evidenciando en todos los materiales poros de tamaños en el rango de los microporos donde los menores tamaños fueron mostrados para las Si-PILC ($\sim 6 \text{ \AA}$) y los mayores para las Fe-PILC ($\sim 11 \text{ \AA}$).

Todos estos resultados son interesantes para el objetivo planteado, sintetizar materiales de muy diferentes propiedades estructurales, superficiales y texturales con el fin de evaluar su comportamiento frente a la adsorción de tetraciclina. Y con esto, intentar dilucidar similitudes y diferencias entre ellos y de esta manera colaborar en el diseño de nuevas tecnologías para la descontaminación ambiental.

Capítulo 4

Estudios de Remoción de Tetraciclina



1.0. Los fármacos como contaminantes de las aguas

La era de los antibióticos comenzó hace varias décadas y ha sido uno de los más grandes logros en la medicina actual para el control de la mayoría de las enfermedades infecciosas, especialmente las bacterianas. Estos fármacos pueden ser clasificados de varias maneras según su estructura química, su tipo de acción o su espectro de actividad (Bush, 1997).

El término antibiótico se asigna normalmente a un amplio rango de compuestos, naturales o semisintéticos, que poseen actividad antibacteriana (Kanfer et al., 1998). Desde el descubrimiento de la penicilina en 1928, cientos de antibióticos están disponibles para su utilización en el tratamiento de enfermedades en humanos y animales, como promotores de crecimiento y para mejorar la eficiencia de la alimentación (Adison, 1984).

Un tema de interés actual es el posible desarrollo de resistencia por parte de algunas bacterias a los antibióticos como resultado de la exposición de las mismas a efluentes sin tratar que provienen tanto de hospitales como de aguas residuales domésticas (Chee-Sanford et al., 2001; Hileman, 2001; Siegener et al., 2002; Buerge et al., 2003). A esto hay que sumar los efectos genotóxicos de algunas drogas y la alteración endocrina inducida por hormonas sintéticas o naturales (Purdom et al., 1994). Los efectos de la combinación de todos estos factores a largo plazo sobre los organismos todavía son desconocidos. Hoy en día, prácticamente, el 95 % de las cepas son resistentes a la penicilina.

Debido a la alta solubilidad en agua que presentan estos compuestos químicos, son excretados en elevadas proporciones por los organismos a través de orina y heces, estas últimas utilizadas en ocasiones como abonos de suelos. Los residuos procedentes de las industrias farmacéuticas así como los hospitalarios constituyen otras vías de acceso de los antibióticos al ambiente, generando un ciclo que les permite llegar con cierta facilidad a las aguas superficiales, suelos e incluso aguas subterráneas, donde se encuentran en concentraciones del orden de unos pocos ng/L o µg/L (Grung et al., 2008). La presencia de antibióticos en el medio acuático ha despertado dos potenciales problemas. Por un lado, la continua exposición de microorganismos a residuos de antibióticos incorporados al ambiente contribuye a generar resistencia en las poblaciones microbianas y además pueden actuar como sustancias tóxicas para



diferentes organismos acuáticos o anfibios, entre otros, llegando a producir efectos adversos en edades tempranas de su desarrollo (Wollemberg et al., 2000; Kümpel et al., 2001; Aksu y Tunç, 2004).

El uso indiscriminado de antibióticos en las prácticas médicas, veterinarias y agrícolas ha conllevado a un incremento de la presencia de los mismos en el ambiente (Andersson et al., 1999; Andersen et al., 1994). Hoy en día, se están utilizando miles de principios activos para sintetizar un número mucho mayor de medicamentos. Tomando como ejemplo el ámbito de la Unión Europea (UE), se están utilizando aproximadamente 3.000 sustancias diferentes sólo en medicina humana, pertenecientes a grupos terapéuticos tales como analgésicos, anti-inflamatorios, anticonceptivos, antibióticos, reguladores de lípidos, antidepresivos y tranquilizantes, entre otros. En cuanto a las perspectivas para los próximos años, se ha previsto un incremento en el consumo de medicamentos, principalmente debido al envejecimiento paulatino de la población y a la resistencia generada en microorganismos que conlleva la necesidad de los mismos.

1.1. Las tetraciclinas como contaminantes del medio ambiente

A finales de la década de los años cuarenta y como resultado de la necesidad de nuevos y potentes antibióticos, se desarrollaron las primeras tetraciclinas obtenidas a partir de microorganismos (*Streptomyces*) presentes en muestras de suelos recogidas en diferentes partes del mundo (Francke et al., 1987). En el año 1948 se sintetizó el primero de estos compuestos, la clorotetraciclina y años más tarde se dio a conocer la oxitetraciclina. A partir de este momento, e ininterrumpidamente, se logró, como consecuencia de los avances en el terreno de la bioquímica, la síntesis de nuevas tetraciclinas con la siguiente cronología:

- Tetraciclina, 1952
- Democlociclina, 1957
- Metaciclina, 1961
- Doxiciclina, 1966
- Minociclina, 1972
- Limeciclina, 1976

Las tetraciclinas (TC) actúan inhibiendo la síntesis de las proteínas bacterianas. Son agentes bacteriostáticos, con actividad frente a una gran variedad de



microorganismos, por lo que se han convertido en antibióticos de uso habitual en seres humanos, en animales y en algunas áreas de la agricultura (Klein et al., 1995). Actualmente, el uso en humanos es cada vez menor, aunque siguen siendo muy habituales en veterinaria, a pesar de la reciente prohibición que se ha hecho en la UE de su utilización como promotores del crecimiento (Pastor et al., 2003). Dentro de las tetraciclinas, la doxiciclina es la más utilizada actualmente en medicina humana y constituye uno de los medicamentos esenciales de la Organización Mundial de la Salud (Díaz Peromingo et al., 2007). Se considera que entre el 50 y el 80% de las tetraciclinas es recuperable en la orina del animal, debido a varios factores que pueden influir en la eliminación renal, como por ejemplo la edad del animal, el pH de la orina, la ruta de administración, etc. El empleo a gran escala de tetraciclinas y otros antibióticos en la industria avícola y cárnica es común no sólo dentro de la Unión Europea, sino también en Estados Unidos, China, Sudeste de Asia y Rusia, entre otros (Boxall et al., 2003).

2.0. Estructura de la Tetraciclina

La tetraciclina es un polvo cristalino amarillo e inodoro, moderadamente higroscópico, estable al aire pero que al exponerlo a la luz solar en aire húmedo se oscurece (Suñé Arbussá, 1999). Es poco soluble en agua (1:10, a 28 °C), poco soluble en alcohol (1:100). Soluble en disoluciones de hidróxidos y carbonatos alcalinos, prácticamente insoluble en cloroformo y éter y tiene un punto de fusión de 170-173 °C con descomposición.

La nomenclatura genérica de estos compuestos se deriva de las sustituciones de 4 anillos en el núcleo hidronaftaceno (son derivados análogos de la naftaceno-carboxaneda policíclica). En la Figura 1 se muestra la fórmula estructural de las tetraciclinas (TC).

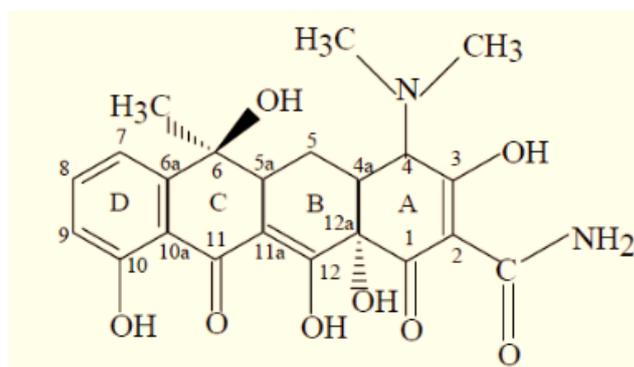


Figura 1. Estructura química de la TC.



Son drogas polares anfóteras, inestables en medios ácidos o alcalinos y susceptibles a fotodegradación. Están constituidas por cuatro anillos fusionados y un sistema cromóforo común (anillos B, C y D) que les confiere un color amarillo. Unidos a estos cuatro anillos se presentan grupos funcionales hidroxilo, amida, amina, carbonilos y metilos.

Los compuestos pertenecientes a esta familia de antibióticos presentan la siguiente composición: las posiciones 1,3,10,11,11a,12,12a, no sufren modificaciones, el grupo acilo se encuentra en la posición 2, dimetilamino en la posición 4, en la posición 5 se puede encontrar el grupo hidroxilo, carbonilo o hidrógeno, la posición 6 puede presentar grupos que le otorguen mayor estabilidad o actividad a la droga, la posición 7 puede presentar los grupos Cl, F, Br, NO₂, la posición 8 puede presentar grupos donantes de electrones y los grupos en posición 9 determinan las propiedades del antibiótico en relación a la resistencia bacteriana (Gringauz, 1997).

2.1. Propiedades físico químicas de la tetraciclina (TC)

La TC adopta diferentes conformaciones dependientes del solvente, pH del medio y presencia de metales. Debido a su estructura química, la TC presenta tres pKa diferentes con valores próximos a 3, 7 y 9. Se ha tratado de asignar estos valores de pKa a la desprotonación de determinados grupos funcionales de la molécula de TC, pero a menudo es difícil asignar los grupos correspondientes a pKa₂ y pKa₃. Así, Stephens et al. (1956) han asignado el pKa₁ al grupo tricarbonilo (A), el pKa₂ al grupo dimetilamina (B), y el pKa₃ al grupo β-dicetona (C), como se muestra en la Figura 2.

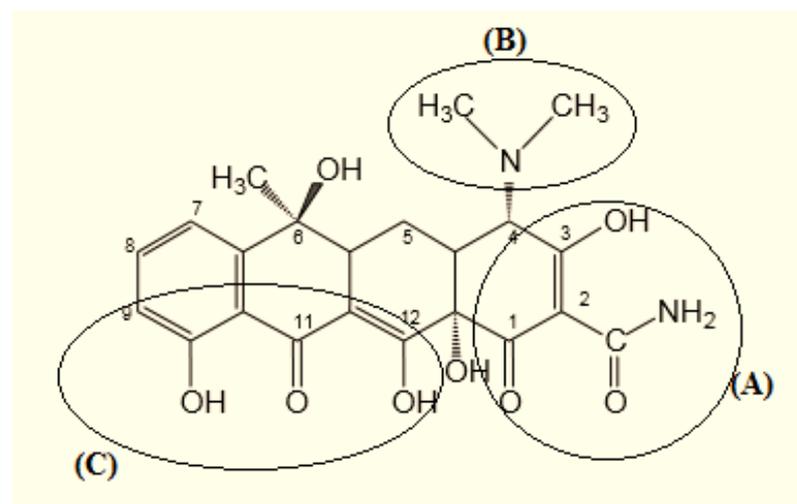


Figura 2. Grupos funcionales característicos de la TC.



El equilibrio de ionización de la tetraciclina en función del pH del medio (diagrama de distribución de especies) se muestra en la [Figura 3](#). Debido a que presenta tres valores de pKa, representamos 4 posibles especies en solución en función del pH. Considerando lo antedicho, pKa₁ a 3,3 se le atribuye a la deprotonación del átomo de oxígeno del carbono 3 correspondiente al anillo A, por debajo de este pH este grupo estará protonado, al igual que el grupo amino del carbono 4, a esta especie catiónica la denominamos (TCH₃⁺). A un pH superior se deprotona el OH del carbono 3, dando origen al zwitterion (TCH₂[±]) encontrándose el máximo en un pH de 4,8. El pKa₂ a un pH de 7,7 se relaciona con la deprotonación del OH y deslocalización de electrones ocurrida entre los grupos de los carbonos 11 y 12, donde al deprotonarse el OH del carbono 12 se genera una carga negativa en la estructura, dando lugar a la especie aniónica (TCH⁻). Esta permanece en mayor proporción hasta alcanzar el pKa₃ a un pH de 9,7 que se encuentra relacionado a la deprotonación del grupo trialquilamino del carbono 4, generando la última especie propuesta que posee dos cargas negativas (TC²⁻) ([Leeson, 1963](#); [Ali, 1984](#); [Duarte et al., 1999](#); [Parolo, 2010](#)).

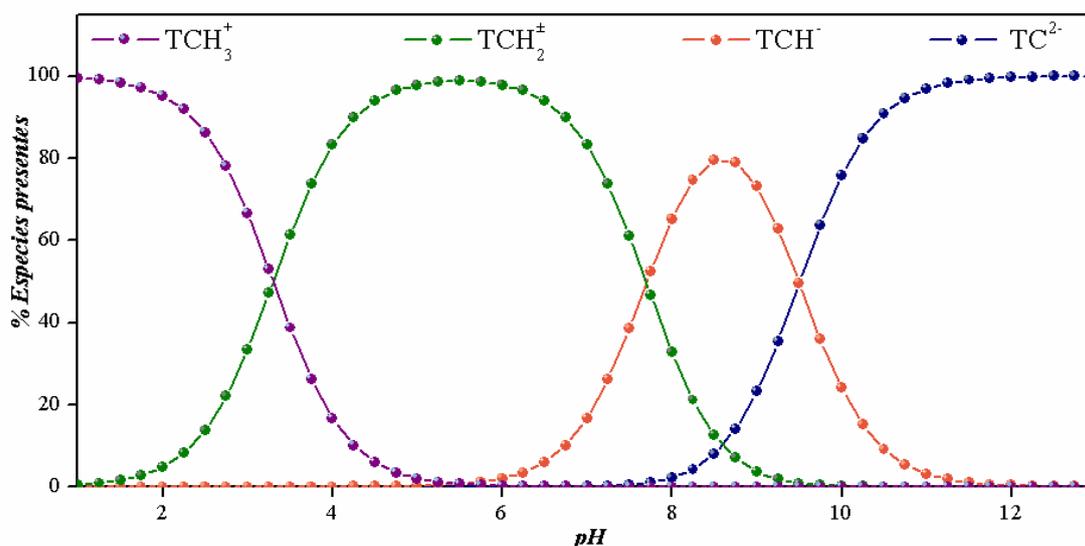


Figura 3. Diagrama de especiación para la TC en función del pH y sus correspondientes estructuras.

De la misma manera, se observa que la molécula adopta diferentes conformaciones dependiendo del solvente, pH del medio o la presencia de metales en solución. En la [Figura 4](#) se muestran las posibles conformaciones y las dimensiones de las mismas ([Chopra et al., 1992](#); [Parolo, 2010](#)). En el pH fisiológico pueden coexistir estas dos conformaciones y se cree que ambas son importantes para la actividad antimicrobacteriana de la TC.

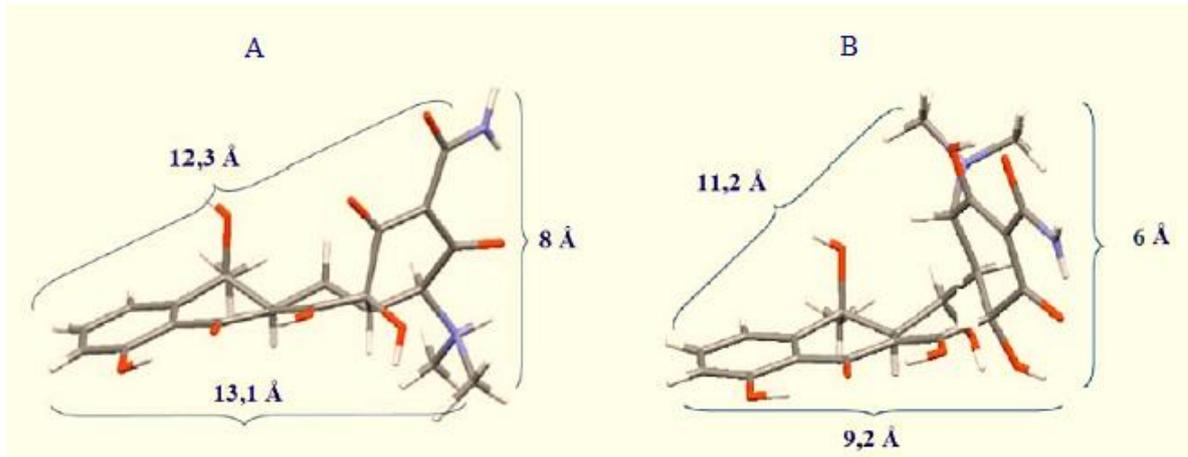


Figura 4. Conformaciones extendida y plegada de la molécula de TC dependiendo el pH del medio; básico o no acuoso extendida (A), ácido o neutro plegada (B).

Los estudios de adsorción con TC fueron realizados utilizando el clorhidrato de tetraciclina comercializado por Parafam y con el fin de conocer su comportamiento en solución acuosa se obtuvo la curva de solubilidad en función del pH. Los resultados obtenidos se muestran en la [Figura 5](#), en la misma se puede observar que el rango de pH entre 4 y 6 la TC es menos soluble lo que coincide con el mayor porcentaje de la especie zwitteriónica. La menor solubilidad determinada fue de 0,46 g/L a un pH de 4,6 similar al reportado como punto isoeléctrico. A valores de pH por debajo de 4 y superiores a 7 la TC muestra una solubilidad considerable en medios acuosos, esto es debido a la polaridad de la molécula que además a esos valores de pH se encuentra en forma iónica (catiónica o aniónica) lo que aumenta ampliamente su solubilidad en agua.

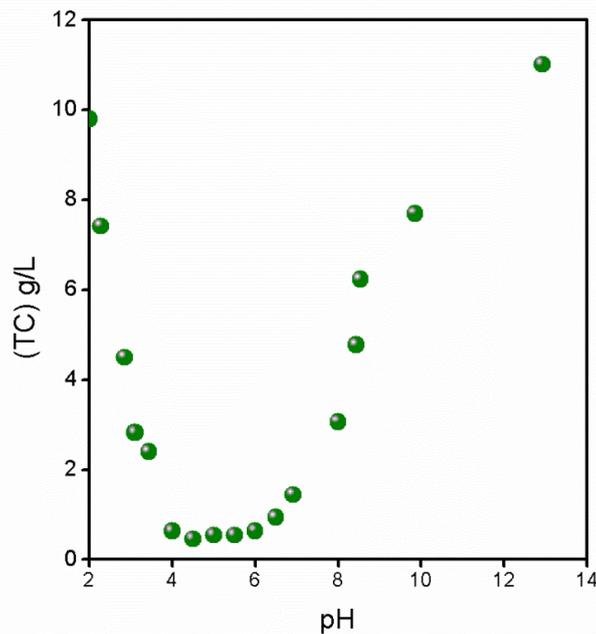


Figura 5. Curva de solubilidad de TC a 20°C en función del pH.



2.2. Caracterización estructural de la Tetraciclina

Con el fin de caracterizar el sólido a utilizar se realizaron el difractograma de rayos X y el espectro de FTIR, los mismos fueron obtenidos en idénticas condiciones a las reportadas previamente para la AN. La [Figura 6](#) muestra el difractograma obtenido para el sólido estudiado, clorhidrato de TC (TC·HCl), identificándose los picos principales que fueron reportados previamente por otros autores, resumidos en la [Tabla 1](#) (Parolo, 2010; Thangadurai et al., 2005).

Tabla 1. Reflexiones y espaciados de TC en polvo.

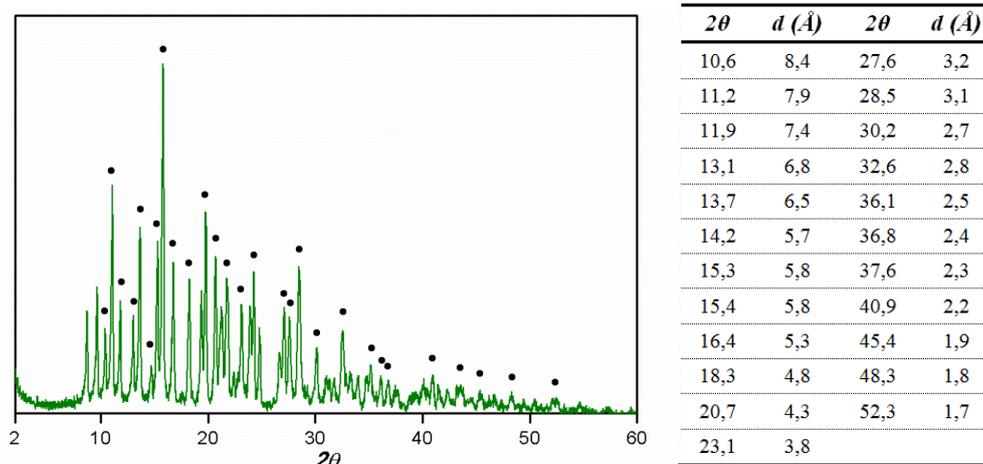


Figura 6. DRX para la TC.

La [Figura 7](#) muestra el FTIR obtenido para el sólido de TC soportado sobre KBr en el cual se indicaron las bandas características, resultando las asignaciones correspondientes, como se observa en la [Tabla 2](#).

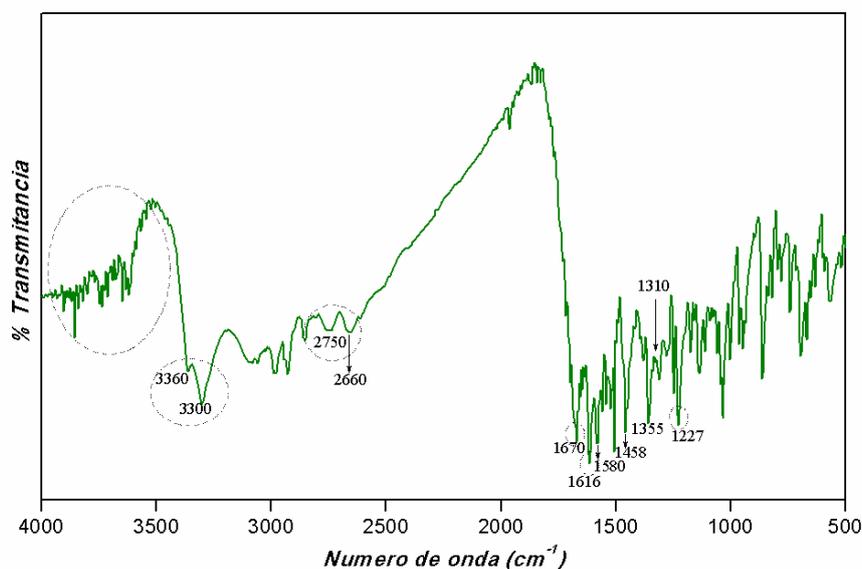


Figura 7. FTIR obtenido para el sólido de TC.

**Tabla 2.** Banda de vibraciones atribuidas al espectro IR de la arcilla natural.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Asignación
4000-3500	Vibraciones de tensión de los enlaces –O-H
~3300	Vibraciones de tensión del enlace –N-H del grupo amino
2750-2670	Vibraciones de tensión del grupo amino ternario (–NHR ³⁺)
1670	Vibraciones de tensión del carbonilo perteneciente al grupo amida (-CONH ₂)
1616	Carbonilos de los anillos A y C (C=O en C1 y C11)
1580, 1450, 1355 y 1310	Vibraciones del anillo aromático
1227	Vibración de tensión del enlace C-N en el grupo amida

Coincidiendo con resultados reportados en la bibliografía para identificar al clorhidrato de TC, con lo cual puede decirse que obtuvimos bandas características del sólido (Ali, 1984; Parolo, 2010; Chang et al., 2012).

2.3. Determinación del método de cuantificación de Tetraciclina

La técnica que se utilizó para llevar a cabo la cuantificación de la TC fue mediante espectrometría de UV-visible para lo cual fue necesario realizar los barridos de espectro correspondientes en función del pH. Con este fin se preparó una solución de TC en agua a 29 ppm, la misma se separó en sendos tubos de ensayo y se ajustaron 10 mL a diferentes valores de pH. Los valores de pH seleccionados a partir de los valores de pKa de la TC fueron 2, 6, 8,5 y 11. Todos los ensayos fueron realizados en tubos de plasticos por duplicado y en ausencia de luz, realizando previamente pruebas de adsorción de la TC sobre los tubos y confirmando estos resultados negativos. La Figura 8 muestra los espectros obtenidos para las soluciones a pH indicados. Se observa que el espectro de UV de la TC está conformado por tres bandas; la primera de ellas se encuentra alrededor de los 217 nm y se asocia al sistema aromático D, la segunda banda de 270 nm se asocia al cromóforo del anillo A y finalmente la banda de 358 nm se corresponde con el cromóforo formado por el sistema de enlaces conjugados separados entre sí por un átomo de carbono con hibridación sp³ (C12a) que involucra a los anillos



BCD y que además contribuye a las dos anteriores (Ali, 1984; Parolo, 2010). Los resultados evidencian cambios considerables en la $\lambda_{\text{máx}}$ en función del pH, este efecto ha sido reportado anteriormente por Parolo (2010) e implica que deban obtenerse curvas de calibrado para cada uno de los pH de trabajo.

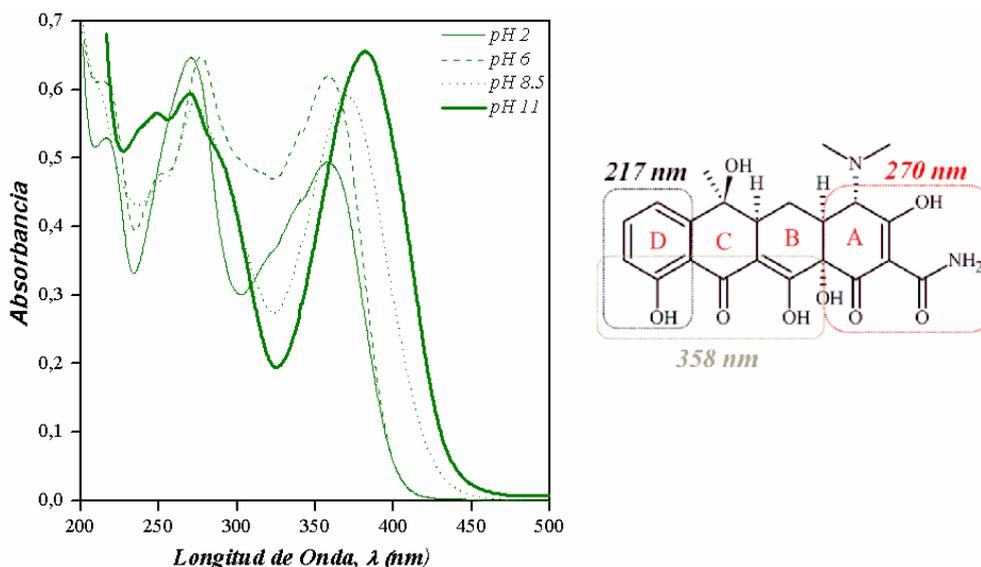


Figura 8. Bandas de adsorción para soluciones de TC a diferentes valores de pH.

Debido a que se realizaron experiencias a diferentes pH de contacto se obtuvieron curvas de calibrado para cada valor de pH evaluado. No obstante, en la Figura 9 se muestran solo cuatro de ellas, que corresponden a los valores anteriormente indicados. Para la obtención de las mismas, se prepararon las soluciones en un rango de concentración de TC entre 1 a 30 ppm y se midió cada una de ellas a su $\lambda_{\text{máx}}$ correspondiente según lo obtenido mediante los espectros mostrados arriba.

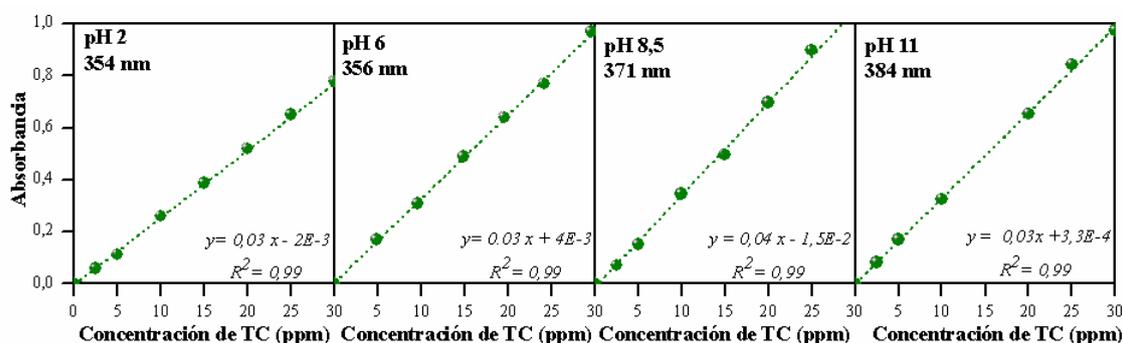


Figura 9. Curvas de calibrado de TC a diferentes pH y con sus correspondientes longitudes de onda.

Así mismo se realizaron pruebas de estabilidad de las soluciones de TC a diferentes valores de pH preparando soluciones acuosas del antibiótico, ajustando al pH



de contacto y determinando la absorbancia inicial y después de 24 h las cuales no mostraron cambios considerables en la concentración indicando que, en este tiempo, las soluciones son estables y no hay degradación determinable. Como ya se mencionó estos y todos los demás ensayos de adsorción de TC se realizaron por duplicado, en ausencia de luz y en tubos de plástico. Estos resultados son consistentes con los reportados por Parolo (2010).

3.0. Estudios de adsorción de la Tetraciclina

La adsorción de tetraciclina (TC) reporta una amplia variedad de trabajos, entre ellos, sobre diferentes sólidos como oxihidróxidos de aluminio y hierro (Gu y Karthileyán, 2005), materiales carbonosos (Ji et al., 2010), montmorillonitas (Parolo et al., 2008; Chang et al., 2009a), caolinita (Li et al., 2010), óxidos de grafeno (Gao et al., 2012), paligorskita (Chang et al., 2009b) e illita (Chang et al., 2012), dentro de los cuales las Montmorillonitas han mostrado la mayor capacidad de adsorción en rangos de pH ácidos (3-5) obteniéndose alrededor de 432-440 mg de TC adsorbida por gramo de arcilla.

No obstante, no existen reportes previos de adsorción de TC sobre arcillas pilareadas así como tampoco existen reportes previos de pilareadas de silicio como adsorbentes desde solución, lo que motivó la utilización de las mismas en este trabajo. El primer paso para realizar estudios de adsorción es definir los parámetros que serán utilizados, es decir deben definirse la relación arcilla-solución, la concentración de las soluciones de contacto, el pH de trabajo, la temperatura, la fuerza iónica y el tiempo de contacto.

Las experiencias realizadas para definir los parámetros de adsorción se llevaron a cabo con la arcilla natural (AN) y posteriormente con las arcillas pilareadas. Estudios previos con arcillas naturales y pilareadas de aluminio mostraron que una relación de 20 mg de adsorbente en 8 mL de solución (0,25 % m/v) es una relación óptima para estudiar la adsorción así como también, que la separación del sólido del medio de adsorción es óptima cuando se realiza mediante centrifugación (Roca Jalil et al., 2013; Roca Jalil et al., 2014).

3.1. Estudios de adsorción de TC sobre AN y Si-PILC vs pH

3.1.1. Materiales y Métodos



La determinación de la cantidad adsorbida en estudios de adsorción en solución son un poco más complejas que en el caso de gases sobre sólidos dado que en este caso, cuando se mezcla un adsorbente con una solución binaria, ocurre tanto la adsorción del soluto como del disolvente. Debido a esto, la adsorción total no se puede medir directamente y por lo tanto en su lugar se determina la adsorción aparente. La determinación de esta adsorción aparente se realiza a partir de la [Ecuación 1](#) propuesta por [Giles et al. \(1974a\)](#) en la que se consideran la concentración inicial de adsorbible (C_i), la concentración del mismo en el sobrenadante después de la adsorción (C_{eq}), el volumen utilizado en la adsorción (V, L) y la cantidad de adsorbente en contacto con el adsorbible (m, g) y donde q (mg/g) es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente.

$$q = \frac{V (C_i - C_{eq})}{m} \quad (1)$$

La primera prueba de adsorción se realizó con AN y Si-PILC 75 buscando determinar el comportamiento de la adsorción de TC sobre estos materiales en función del pH de la solución. Para esto, en tubos de ensayo de 10 ml se pesaron 20 mg de arcilla y se pusieron en contacto con 8 mL de solución de TC a 480 ppm ajustadas a los siguientes valores de pH: 2, 4, 6, 8,5 y 10. Las muestras se mantuvieron a 20 °C durante 24 h con agitación constante para favorecer el contacto y finalmente los sólidos se separaron del medio de adsorción mediante centrifugación en una centrífuga Sorvall RC- SC a 8000 rpm durante 20 minutos. La concentración inicial fue seleccionada a partir de la curva de solubilidad ([Figura 5](#)) y los valores de pH se seleccionaron considerando las tres constantes de disociación de la TC, en este caso a pH 2 la especie preponderante será la especie catiónica (TCH_3^+), a pH 4 y 6 prepondera el zwitterión en diferentes proporciones (TCH_2^\pm), a pH 8,5 se encontrará el anión con carga neta -1 (TCH^{-1}) y finalmente a pH 10 se encontrará el anión con carga neta -2 (TC^{-2}).

La cantidad adsorbida se calculó a partir de la [Ecuación 1](#) y la concentración inicial y final de TC en el sobrenadante fueron determinadas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis T60. Empleando esta misma técnica en todos las determinaciones posteriores de cuantificación de TC.

3.1.2. Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos se muestran en la [Figura 10](#), en el caso de la arcilla natural se observa una alta adsorción de TC a pH 2 disminuyendo gradualmente con el aumento del pH, coincidiendo estos resultados con lo reportado por otros autores para la



adsorción de tetraciclina sobre arcillas naturales (Parolo et al, 2008). Esto puede explicarse a partir de las especies presentes en la solución según el pH del medio. A pH ácidos, la adsorción de la TC sobre la arcillas natural es gobernada por interacciones electrostáticas, donde el intercambio catiónico es el mecanismo preponderante. No obstante es posible que en la medida que el pH del medio aumente y las especies de TC de menor afinidad aparezcan, la adsorción ocurra a través de otros mecanismos como interacciones del tipo formación de puente hidrógeno, el efecto hidrofóbico o la formación de complejos con los grupos superficiales del mineral arcilloso (Parolo et al., 2008).

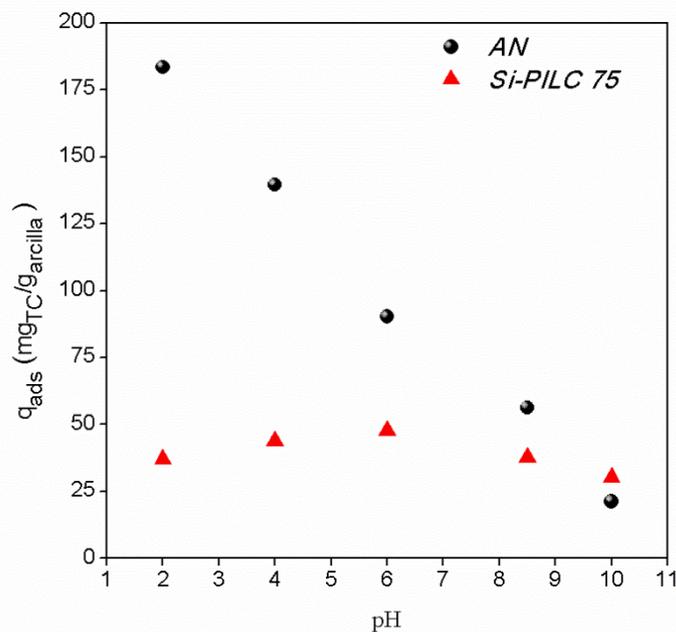


Figura 10. Adsorción de TC sobre AN y Si-PILC 75 en función del pH.

Como puede observarse en el diagrama de especiación de TC (Figura 3) a valores de pH por debajo de 3 la especie preponderante en solución es la especie catiónica (TCH^{3+}) generando una alta adsorción probablemente como consecuencia del intercambio producido entre la misma y los cationes propios de la arcilla natural. Al aumentar el pH comienzan a aparecer en solución la especie zwitteriónica (TCH_2^{\pm}) y la especie aniónica (TCH^-) y por tanto la adsorción disminuye gradualmente. Aun así a valores de pH cercanos a 10 el grupo amino presente en la molécula permanecerá protonado lo que favorecerá la interacción, en menor o mayor proporción, de estas especies con la superficie negativa del mineral, a pesar de la carga negativa global de la molécula. De esta manera, se puede esperar que las especies TCH_2^{\pm} y TCH^- sean adsorbidas sobre la superficie del mineral mediante la interacción del grupo amino con



los grupos superficiales en la estructura del mineral natural orientando la molécula de forma tal que su fracción negativa quede lo más alejada posible de la superficie. Existen diferentes reportes por otros autores, planteando que estas estructuras se ubican en la interlámina formando ángulos entre 45° y 50° respecto de la superficie de manera similar a lo mostrado en la [Figura 11](#) (Parolo et al., 2008; Chang et al., 2009a). Por último a pH 10 la especie preponderante en la solución es el anión divalente de la tetraciclina (TC^{-2}) cuya afinidad por la superficie es baja, preponderando en este caso la repulsión electrostática, lo que explica la menor adsorción obtenida que a su vez será gobernada por otro tipo de mecanismo como puede ser la formación de complejos en la superficie del mineral.

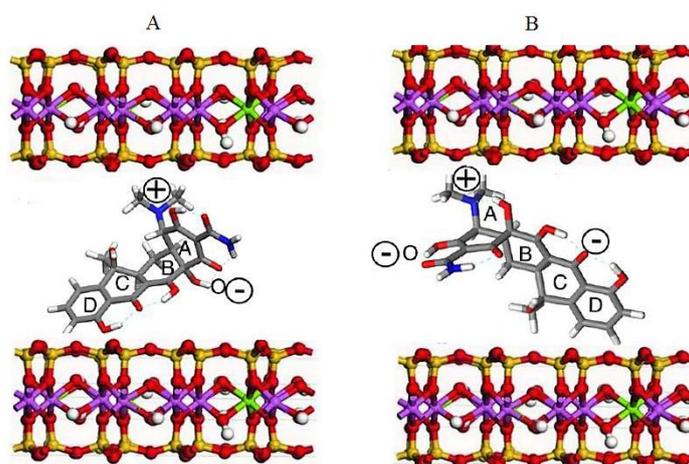


Figura 11. Ubicación dentro de la interlámina de la Montmorillonita de las especies TCH_2^+ (A) y TCH^- (B) con ángulos de 45° respecto a la superficie de la interlámina (Adaptado de [Chang et al., 2009a](#)).

En el caso de la Si-PILC la adsorción no se ve tan influenciada por el pH de contacto, sin embargo puede observarse un leve aumento de la misma a pH 6 que disminuye gradualmente en la medida que las especies aniónicas aumentan su proporción en el medio. Esto puede estar relacionado con el hecho que para este material la adsorción se encuentre limitada por la porosidad propia del material limitando el acceso de la molécula a los sitios superficiales del mismo. A pH 10 la adsorción de la arcilla pilareada es levemente mayor que para la arcilla natural lo que podría deberse a la interacción de la especie TC^{-2} con los pilares del material sobre los bordes del mismo mediante formación de complejos superficiales como ha sido reportado para este tipo de moléculas y sólidos ([Marco-Brown et al., 2012](#); [Roca Jalil, 2015](#))



A partir de los resultados obtenidos para la adsorción de TC sobre los dos materiales en función del pH se decidió evaluar el su comportamiento a dos valores de pH diferentes buscando evidencias de la interacción que gobierna la adsorción. Considerando esto, se seleccionó el pH 6 en el cual la TC se encuentra principalmente como zwitterión (TCH_2^\pm) debido a que la Si-PILC mostró su mayor adsorción a este pH y pH 8,5 al cual la especie prioritaria es la aniónica TCH^- buscando condiciones similares a los cauces de agua natural en la región del Alto Valle, para así llevar el sistema en la medida de lo posible lo más similar a un problema real futuro.

3.2. Estudios cinéticos de adsorción de TC sobre AN y Si-PILC

3.2.1. Materiales y Métodos

Los estudios cinéticos principalmente sirven para evaluar el tiempo de contacto óptimo necesario para que el sistema alcance el equilibrio, como así también dar información importante acerca de la etapa controlante de la adsorción.

Existe un gran número de modelos que son utilizados para la descripción del comportamiento cinético de diferentes sistemas dentro de los cuales se incluyen los que se consideran modelos difusionales y aquellos que fueron planteados en función de la capacidad de adsorción o concentración del adsorbible. Los primeros de ellos se basan en la idea que la cinética de adsorción es gobernada por la difusión de la molécula hacia el sólido y por tanto es consecuencia de diferentes etapas: *i*) la difusión del adsorbible desde el seno del líquido y después a través de la “película” que rodea el sólido, *ii*) la difusión intra-partícula. *iii*) la adsorción del adsorbato sobre la superficie. Otro importante modelo ha descrito la cinética de adsorción en función de la concentración de las soluciones y finalmente se plantearon los que se basan fundamentalmente en la capacidad de adsorción del adsorbente (Ho, 2006). En este trabajo se seleccionaron dos modelos que se incluyen dentro de este último grupo denominados los Modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden (Ho and McKay, 1998; Azizian, 2004).

El Modelo de pseudo-primer orden es denominado también la ecuación Lagergren que puede ser expresada como (Ecuación 2):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (2)$$

Si integramos esta ecuación para la condiciones de borde en las que el tiempo de adsorción varía entre $t=0$ y $t=t$ y la cantidad adsorbida será $q=0$ y $q=q_t$, la ecuación se transforma en (Ecuación 3):



$$q_t = q_e(1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (3)$$

Donde q_t es la cantidad adsorbida en un t (mg/g), q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente (mg/g) y k_1 es la constante asociada a la velocidad de adsorción del modelo de pseudo-primer orden (min^{-1}).

De manera similar el *Modelo de pseudo-segundo orden* se puede expresar como (Ecuación 4):

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (4)$$

Si nuevamente, integramos esta ecuación para las mismas condiciones de borde la ecuación se transformará en (Ecuación 5):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

Donde q_t es la cantidad adsorbida en un t (mg/g), q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente (mg/g) y k_2 es la constante asociada a la velocidad de adsorción del modelo de pseudo-segundo orden ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$). También podemos definir el parámetro h ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$) que representa la velocidad inicial de adsorción siendo, $h = k_2 \cdot q_e^2$.

En este trabajo se realizaron los estudios cinéticos de adsorción de TC sobre la Montmorillonita natural y la Si-PILC 75 con la misma relación arcilla-solución reportada para el estudio de adsorción vs pH (0,25 % m/v) en contacto con una solución de TC de 480 ppm ajustada a pH inicial de 6 y a 8,5. Los tiempos de contacto fueron entre 0,5 y 24 h, el sistema se mantuvo a 20 °C y los sólidos se separaron por centrifugación en idénticas condiciones a las mencionadas anteriormente.

3.2.2. Resultados y Discusiones

Las cinéticas de adsorción obtenidas para ambos materiales y sus correspondientes ajustes a los modelos de pseudo-primer y segundo orden se muestran en la [Figura 12](#) a pH 6 y 8,5. Los resultados obtenidos muestran que a ambos pH el equilibrio se alcanza muy rápidamente, la arcilla natural alcanza el equilibrio de adsorción alrededor de las 2 h de contacto a pH 6 y 0,5 h a pH 8,5 mientras que en el caso de la Si-PILC este equilibrio parecería ser alcanzado sólo después de las 6 h de contacto a pH 6 y alrededor de las 7 h a pH 8,5.



Similar discusión dada en el estudio inicial se puede atribuir a la diferencia de adsorción entre el mineral natural y el pilareado. No obstante, la diferencia en el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio puede atribuirse en el caso de la Si-PILC fundamentalmente a la presencia de microporosidad en su estructura la cual podría ser la responsable de retrasar la accesibilidad de la molécula a los sitios superficiales de la superficie.

En el caso de la pilareada, a los dos valores de pH, son muy similares los tiempos de equilibrio y la cantidad adsorbida, lo que podría sugerir que el pH no tiene influencia considerable en el mecanismo que controla la adsorción, a pesar de que las especies de TC presentes son distintas en ambas situaciones. Esto sería concordante con lo mencionado anteriormente para la relación entre la porosidad del material y la adsorción de la molécula.

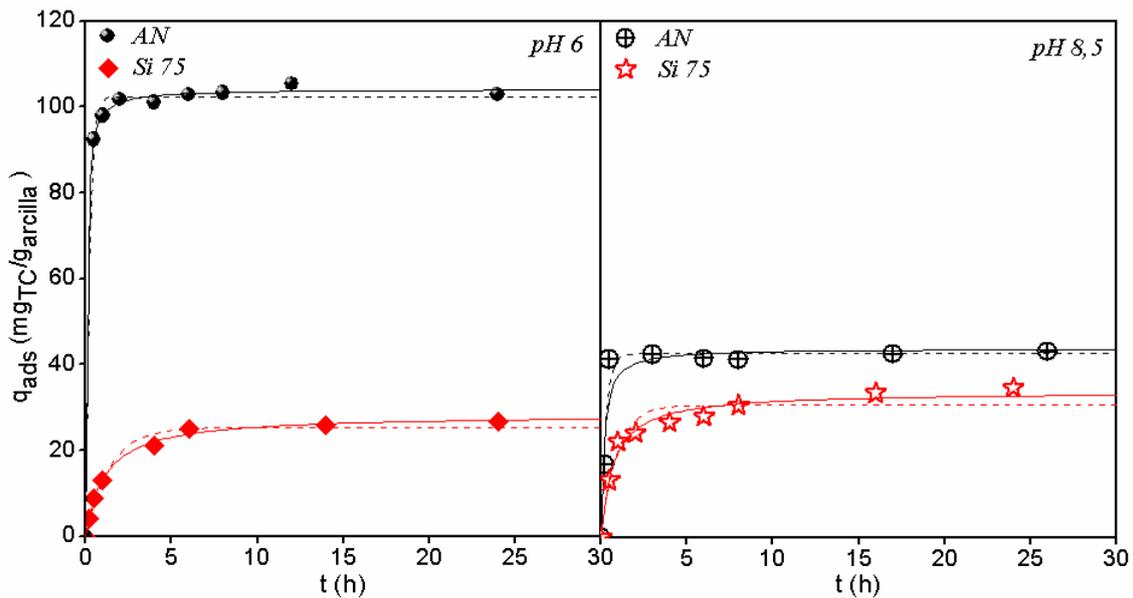


Figura 12. Cinéticas de adsorción de TC sobre AN y Si-PILC 75 con sus correspondientes ajustes a los modelos de pseudo primer (.....) y pseudo segundo (___) orden.

Los datos cinéticos obtenidos fueron evaluados utilizando los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden donde los parámetros fueron estimados mediante regresiones no lineares y se muestran en la [Tabla 3](#). Como se observa, los valores obtenidos para la cantidad adsorbida en el punto de saturación son similares a los obtenidos a los ensayos de adsorción en función del pH ya realizados. Se podría inferir que los ajustes son buenos para los dos modelos dado que los coeficientes de determinación (R^2) son superiores a 0,90. No obstante, el modelo de pseudo-segundo



orden sería el más apropiado al momento de describir las cinéticas obtenidas dado que se basa en la capacidad de adsorción del sólido permitiendo predecir el comportamiento en todo el rango de estudio y para sistemas en los que las concentraciones iniciales son bajas. Sugiriendo además que la etapa controlante del proceso de adsorción es el cambio generado en el sistema ya sea por algún proceso químico o electrostático, como se ha propuesto hasta aquí.

Tabla 3. Parámetros obtenidos para las cinéticas de adsorción de TC sobre Si-PILC y AN para los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden.

		pH 6		pH 8,5	
		AN	Si-PILC	AN	Si-PILC
	q_e (mg/g)	102,51	25,41	42,8	30,8
Pseudo-primero orden	k_1 (1/min)	4,52	0,71	3,6	1,1
	R^2	0,99	0,98	0,96	0,93
	q_e (mg/g)	104,19	28,36	43,9	33,9
Pseudo-segundo orden	k_2 (g/(mg.min))	0,15	0,03	0,13	0,04
	R^2	0,99	0,99	0,92	0,98

Por otro lado el valor obtenido para la constante de equilibrio k_2 en el caso del material natural es concordante con el menor tiempo requerido para alcanzar el equilibrio, dado que la velocidad de adsorción depende directamente de esta, lo que sugiere una cinética de adsorción de TC más rápida para la arcilla natural que para la Si-PILC en las condiciones estudiadas. Esto último, nuevamente es concordante con lo discutido anteriormente sobre la accesibilidad de la molécula a los sitios superficiales de cada material. Analizando los resultados obtenidos y el tiempo operativo en el laboratorio, se decidió realizar los contactos a un tiempo de 24 h, garantizando de esta manera la que el sistema alcanzó el equilibrio.

3.3. Isotermas de adsorción de TC sobre AN, Si-PILC y Fe-PILC

3.3.1. Materiales y Métodos

Cuando la cantidad adsorbida (expresada en masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente) se representa en función a la concentración del soluto en la solución, una vez que se ha alcanzado el equilibrio y a una temperatura constante, se obtiene lo que se define como *isoterma de adsorción* (Giles et al., 1974a).

La forma de las isoterms de adsorción sólido-líquido aportan información relevante del sistema (Figura 13) dado que estará determinada por el mecanismo de adsorción y puede ser útil como diagnóstico inicial para el mismo (Giles et al., 1974a; Giles et al., 1974b; Limousin et al., 2007).

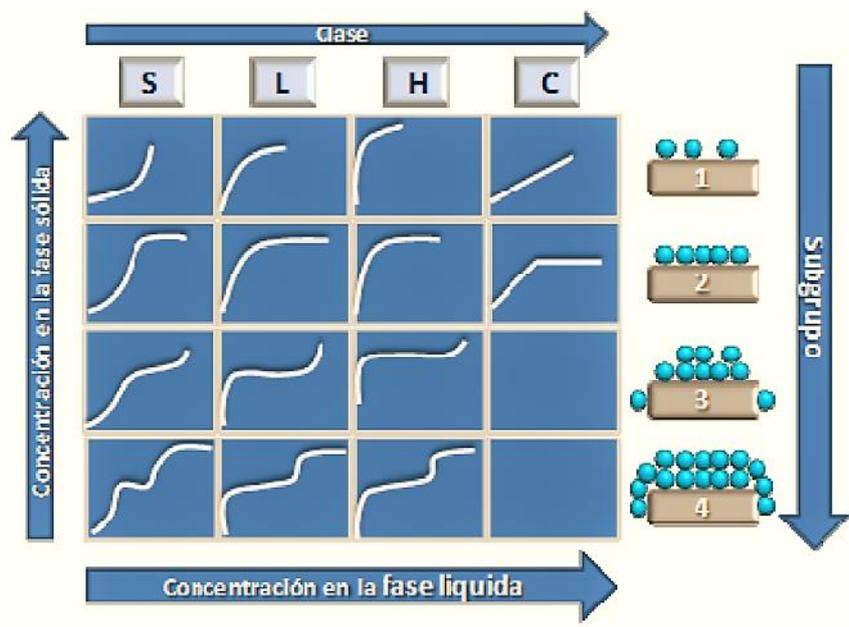


Figura 13. *Isoterms de adsorción de acuerdo a la clasificación de Giles et al., (1974).*

En este sentido, las isoterms pueden ser clasificadas dentro de cuatro tipos fundamentales:

- *Isoterms tipo L* (tipo Langmuir, similar a la tipo I gas-sólido) son asociadas a sistemas en los cuales existe una afinidad considerable entre el adsorbato y el adsorbente con baja competencia entre el primero y el solvente por la superficie. Estas isoterms se caracterizan por alcanzar un “*plateau*” o una meseta definidos como consecuencia de la disminución gradual de los sitios disponibles y por tanto la saturación progresiva de la superficie durante la adsorción. El valor de adsorción alcanzado en esta meseta, se considera la capacidad máxima de adsorción del sólido en las condiciones de estudio.
- *Isoterms tipo S* (tipo sigmoideal, similar a la tipo II gas-sólido) asociadas a un proceso en el que la afinidad adsorbato-adsorbente es baja pero existen interacciones adsorbato-adsorbato considerables. En este caso se considera que existe una adsorción cooperativa donde inicialmente la molécula presenta baja afinidad por la superficie pero en la medida que ésta se cubre, las moléculas adsorbidas pueden funcionar como sitios de adsorción de nuevas moléculas.



- *Isotermas tipo H* (alta afinidad): estas isotermas pueden considerarse como un caso particular de las isotermas tipo L donde existe una alta afinidad del adsorbato por el adsorbente y en tanto se observa un aumento abrupto de la adsorción a bajas concentraciones.
- *Isotermas tipo C* (constante de partición): Este tipo de isotermas son denominadas también isotermas lineales dado que su comportamiento es una línea recta. En este caso el número de sitios disponibles (no necesariamente de igual energía) permanece constante en todo el rango de concentración hasta la saturación del adsorbente. Esto significaría que la superficie disponible para la adsorción se expande proporcionalmente en la medida que la molécula se adsorbe y por tanto la cantidad de sitios de adsorción es constante.

Una vez obtenida la isoterma de adsorción experimental hay diferentes modelos matemáticos que permiten representarlas y a partir de estos se pueden proponer y suponer diferentes mecanismos de adsorción. En este trabajo se seleccionaron tres modelos para evaluar el comportamiento de los sistemas: *Modelo de Langmuir*, *Modelo de Freundlich* y el *Modelo de Sips* (o modelo de Langmuir-Freundlich) los cuales son ampliamente utilizados en sistemas de adsorción líquido-sólido.

El *Modelo de Langmuir* es un modelo que, como todos, se desarrolló inicialmente para sistemas gas-sólido y en base a las siguientes suposiciones: la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente; cada sitio puede adsorber una única molécula de adsorbato; no existen interacciones entre moléculas adsorbidas adyacentes y el calor de la adsorción es idéntico para todos los sitios. Matemáticamente este modelo se representa por la [Ecuación 6](#).

$$q = \frac{q_m k C_{eq}}{1 + k C_{eq}} \quad (6)$$

Donde q (mg/g) es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente, C_{eq} (mg/L) es la concentración en el equilibrio de adsorbato en la solución, q_m (mg/g) es la cantidad máxima de adsorbato para la formación de la monocapa y k (L/mg) es la constante de disociación de Langmuir, relacionada con el calor de adsorción ([Langmuir, 1997](#); [Limousin et al., 2007](#)).

Por otra parte, el *Modelo de Freundlich* es en realidad un modelo obtenido empíricamente y basado en la [Ecuación 7](#). Se ha demostrado que este modelo puede ser



aplicado en sistemas líquido-sólido en los que los adsorbentes poseen superficies energéticamente heterogéneas y por tanto se considera una adsorción en multi-sitios. De esta manera se supone que la superficie no se satura a una determinada concentración C_{eq} sino que q se incrementa continuamente con el aumento de la concentración (con lo cual la isoterma no se vuelve asintótica), así mismo la energía de adsorción en los sitios activos no es homogénea sino que varía de forma exponencial.

$$q = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (7)$$

Donde q y C_{eq} tienen el mismo significado que arriba y k_F ($\text{mg/g} \cdot (\text{mg/L})^n$) es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción y n (adimensional) es una medida de la intensidad de la adsorción (Langmuir, 1997; Limousin et al., 2007).

El *Modelo de Sips* es también denominado modelo de Langmuir-Freundlich dado que es resultado de una combinación de ambas ecuaciones. Al igual que Freundlich es un modelo empírico que asume una superficie heterogénea y una superficie con un número de sitios activos que interaccionan con las moléculas de adsorbato sin interacciones adsorbato-adsorbato. La expresión matemática de este modelo es la [Ecuación 8](#).

$$q = q_m \frac{(b \cdot C_{eq})^{1/n}}{1 + (b \cdot C_{eq})^{1/n}} \quad (8)$$

Donde q_m y C_{eq} nuevamente tienen el mismo significado que arriba, b (L/mg) representa el parámetro relacionado a la afinidad del adsorbato por la superficie y n es el parámetro que representa la heterogeneidad del sistema.

Las isotermas de adsorción de TC sobre los materiales en estudio; AN, Si-PILC (25, 50, 75) y Fe-PILC fueron obtenidas pesando 20 mg de arcilla que se colocaron en contacto con 8 mL de solución de TC de concentraciones entre 40 y 610 ppm ajustadas a pH 6 y 8,5. En todos los casos se mantuvo el sistema a 20 °C durante un tiempo de contacto de 24 h después del cual se separó el sólido mediante centrifugación a 8000 rpm durante 20 min y se determinó la cantidad de TC en el sobrenadante. Y como estudio final se realizaron 2 isotermas, con la PILC de hierro en las mismas condiciones pero modificando el agua destilada (de la solución de TC) por agua del Rio Negro (RN) y otra con agua del Lago Pellegrini (LP), esta última para estudiar la influencia de la conductividad en la adsorción.

3.3.2. Resultados y Discusiones

Los resultados obtenidos para la arcilla natural a ambos pH se muestran en la [Figura 14](#) con el mejor ajuste en cada caso. Según la clasificación de [Giles et al. \(1974a, 1974b\)](#) las isothermas obtenidas para la adsorción de TC sobre la AN pueden clasificarse, a pH 6 como *tipo L (Langmuir)* y a pH 8,5 del *tipo S (Sigmoidal)*. Donde a pH 6 se observa que la saturación de la superficie es progresiva mientras que a pH 8,5 se observa inicialmente una baja afinidad de la especie por la superficie. Estos resultados son consistentes con lo mencionado anteriormente, a pH 6 la especie de TC en solución es el zwitterión que puede adsorberse sobre la superficie negativa del mineral arcilloso hasta saturarla dado que todavía en su estructura el grupo amino se encuentra protonado. La isoterma a pH 8,5 sugiere que inicialmente la especie presente (TCH^{-1}) tiene poca afinidad por la superficie lo que se traduce en una baja adsorción. En la medida que la molécula se adsorbe en la superficie, la adsorción aumenta debido a que estas moléculas podrían funcionar como nuevos grupos de adsorción o bien porque la superficie con la molécula adsorbida aumenta su carácter hidrofóbico y por tanto disminuye la repulsión que podría existir hacia la misma ([Giles et al., 1974a, 1974b](#)).

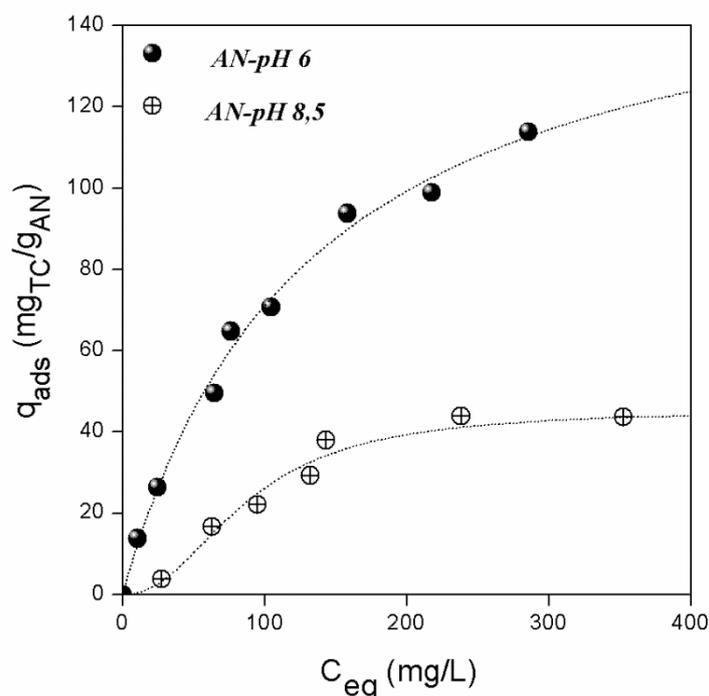


Figura 14. Isothermas de adsorción de TC sobre AN.

Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, los resultados se muestran en la [Tabla 4](#) en la que no se incluyeron



los parámetros correspondientes al modelo de Langmuir para la isoterma de AN a pH 8,5 debido a que el error asociado a los mismos es alto. Se observa que en líneas generales los ajustes son buenos para los tres modelos, siendo mejores en el modelo de Sips para los dos materiales lo cual es consistente con la adsorción sobre una superficie heterogénea donde la molécula adsorbida puede interactuar con diferentes sitios presentes en la misma. La mayor capacidad de adsorción fue obtenida para la AN a pH 6.

Tabla 4. Parámetros calculados mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para las isotermas de adsorción de TC sobre AN a pH 6 y 8,5.

		AN	
		pH 6	pH 8,5
Modelo de Freundlich	k_F (mg/g(1/mg/L) ⁿ)	5,51	3,26
	N	1,84	2,28
	R^2	0,98	0,84
Modelo de Langmuir	q_m (mg/g)	164,51	---
	K (1/mg/L)	0,01	---
	R^2	0,99	---
Modelo de Sips	q_m (mg/g)	170,01	45,44
	b (1/mg/L)	0,01	0,01
	N	1,03	0,45
	R^2	0,99	0,97

En el caso de la Si-PILC ambas isotermas pueden ser clasificadas como *tipo L* sugiriendo que la especie en solución presenta alta afinidad por la superficie del mineral y saturando los sitios disponibles en la superficie gradualmente hasta alcanzar la máxima adsorción. A modo comparativo se representa en la [Figura 15](#) las gráficas de la AN y Si-75 a ambos pH, con el fin de dejar plasmada su diferencia. Como se dijo previamente ambas especies presentan buena afinidad por la superficie, la cual se evidencia por el incremento considerable de la adsorción a bajas concentraciones. La cantidad adsorbida es similar para los dos valores de pH estudiados, sugiriendo nuevamente que la adsorción puede ser producto de otro tipo de interacciones entre la especie en solución y los sitios superficiales de la Si-PILC que no son tan fuertemente dependientes del pH. Esto último podría explicarse si se considera que a los dos valores de pH las especies presentes presentan una carga negativa en su estructura, pudiendo interactuar a través del mismo formando complejos con los átomos de silicio presentes



en los pilares del material como ha sido reportado para otros materiales pilareados con especies orgánicas (Wessels, 1998; Marco-Brown et al., 2012).

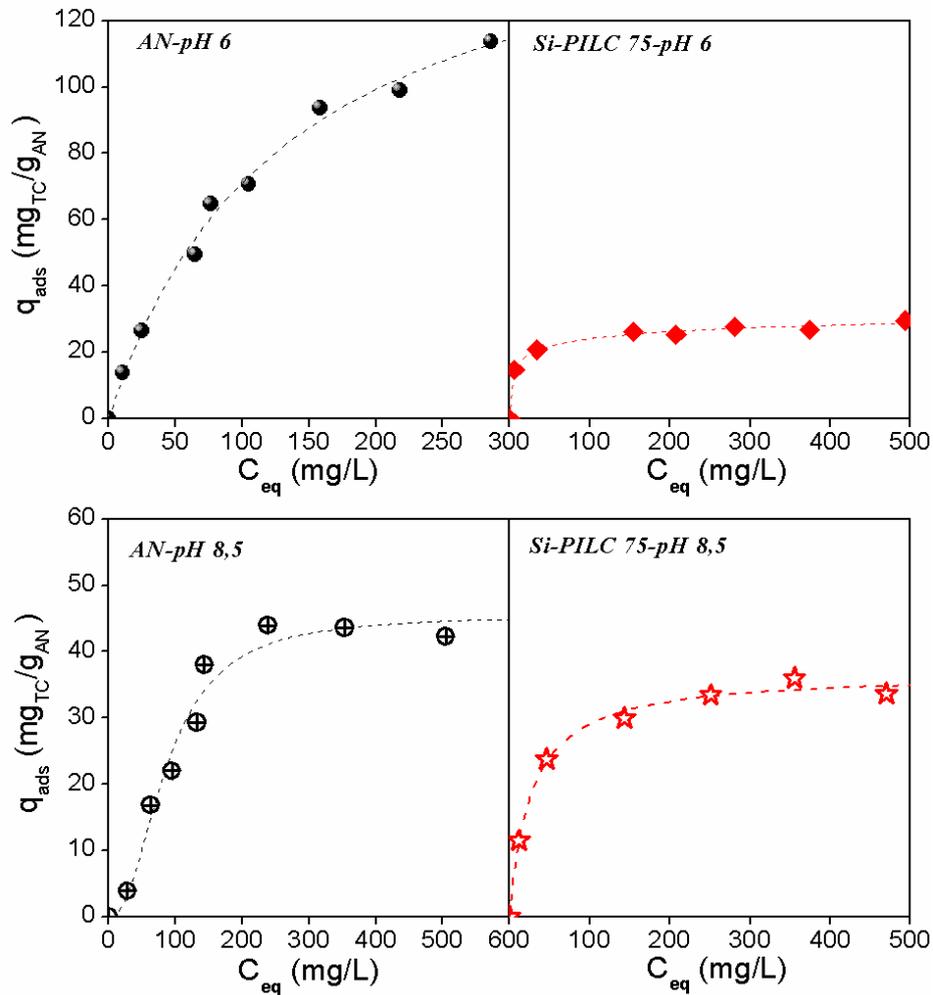


Figura 15. Isothermas de adsorción de TC sobre AN y Si-75, a pH 6 y 8,5.

Por otra parte, es importante considerar las propiedades texturales del material. En general, se ha reportado que para materiales porosos como las arcillas pilareadas, su comportamiento como adsorbentes se relaciona tanto a la presencia de los pilares como a nuevos sitios de adsorción como a su porosidad y ambos son factores determinantes en la cantidad adsorbida y el mecanismo de la adsorción. En este sentido, debe esperarse que para las PILC la adsorción se vea afectada también por su textura y la presencia de nuevos sitios superficiales. Según lo reportado por otros autores (Li et al., 2002; Gil et al., 2011) la adsorción de una determinada molécula orgánica en un material poroso ocurre en poros que muestren diámetros de 1,3 a 1,8 veces el tamaño de la molécula a adsorber. Considerando esto último y las dimensiones de la TC a pH 6 (forma plegada) 11,2x6x9,2 Å y a pH 8,5 (forma extendida) 12,3x8x13,1 Å, la molécula entonces podrá



ser adsorbida en poros que posean tamaños no menores a 10,8 Å a pH 6 y no menores a 14,4 Å a pH 8,5. Esto último puede ser lo que limita considerablemente la adsorción de TC sobre la arcilla pilareada dado que la misma presenta su mayor proporción de microporos por debajo de este tamaño y por tanto el acceso de la molécula a los pilares estará restringido.

Como antes, los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips y los resultados se muestran en la [Tabla 5](#). En la misma se evidencia que, de igual manera que para la arcilla natural, los mejores ajustes son obtenidos para el modelo de Sips sugiriendo nuevamente una adsorción sobre una superficie heterogénea.

Tabla 5. Parámetros calculados mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para las isotermas de adsorción de TC sobre Si-75 a pH 6 y 8,5.

		<i>Si-PILC 75</i>	
		<i>pH 6</i>	<i>pH 8,5</i>
Modelo de Freundlich	k_F (mg/g(1/ppm) ⁿ)	11,95	8,47
	N	6,91	4,16
	R^2	0,99	0,95
Modelo de Langmuir	q_m (mg/g)	27,49	36,75
	K (1/ppm)	0,15	0,04
	R^2	0,97	0,99
Modelo de Sips	q_m (mg/g)	38,33	36,92
	b (1/ppm)	0,04	0,04
	N	2,81	1,02
	R^2	0,99	0,99

A partir de los resultados mostrados y con el fin de evaluar la influencia de la cantidad de Si incorporado durante la síntesis de los materiales pilareados, se realizaron posteriormente estudios de adsorción de tetraciclina a pH 8,5 para las Si-PILC 25 y Si-PILC 50, la elección de este valor de pH se basó particularmente en las medidas realizadas en los cursos de agua de la región.

Las isotermas obtenidas se muestran en la [Figura 16](#) con sus mejores ajustes correspondientes a Freundlich para la Si-PILC 25 y a Langmuir para Si-PILC 50 y 75. Las mismas pueden clasificarse *tipo L* para Si-PILC 25 y *tipo H* para los otros dos materiales. Se observa además que las isotermas obtenidas para Si-PILC 50 y 75 aumentan su adsorción y alcanzan la saturación a menores concentraciones de

tetraciclina, sin embargo la forma de estas isothermas evidencian que para estos materiales la especie presenta mayor afinidad por la superficie. En el caso de la Si-PILC 25 la menor adsorción a bajas concentraciones indicaría una menor afinidad inicial de la especie por la superficie pero una mayor capacidad de adsorción de TC en las condiciones de estudio.

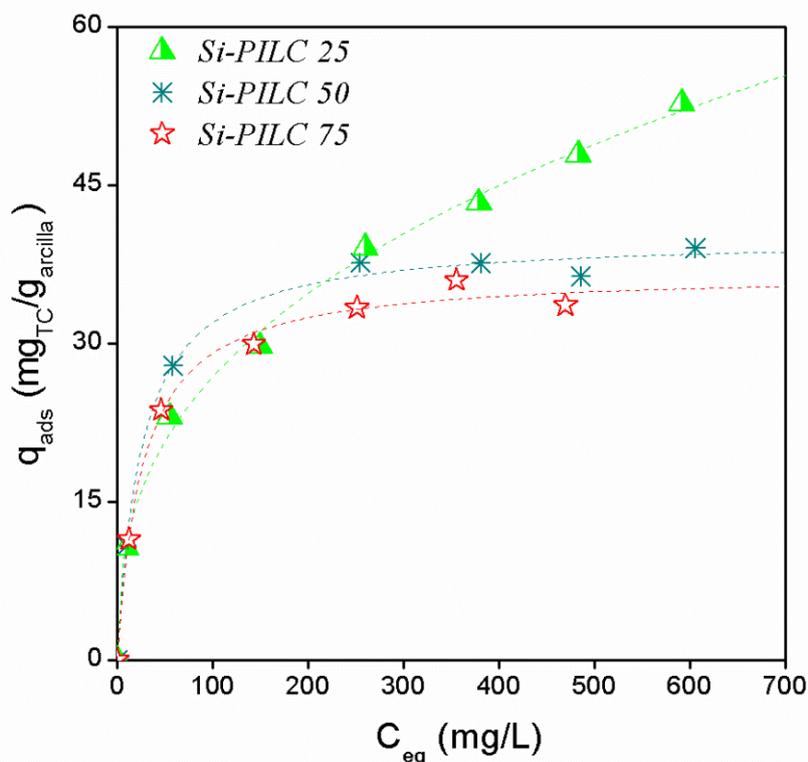


Figura 16. Isothermas de adsorción de TC sobre Si-PILC a pH 8,5.

Lo mencionado arriba es consistente con lo obtenido para los ajustes de las isothermas a los modelos de Langmuir y Freundlich mostrados en la [Tabla 6](#), en la que los ajustes al modelo de Sips no se muestran nuevamente debido al error asociado al mismo. En la tabla se observa que las Si-PILC 50 y 75 presentan sus mejores ajustes al modelo de Langmuir, esto sugiere que la especie en solución se adsorbe en idénticos sitios sobre la superficie de estos materiales caso contrario a lo que parecería suceder con la Si-PILC 25 cuyo mejor ajuste al modelo de Freundlich lo que permite pensar que en este caso la especie se adsorbe en diferentes sitios o bien que la superficie es más heterogénea.

Podemos adjudicar también las diferencias en la capacidad de adsorción de estos materiales al hecho que la Si-PILC 25 fue sintetizada con menor proporción de silicio incorporado, lo que puede generar menor densidad de pilares de Si, resultando en una



mayor presencia de mesoporos en su estructura y favoreciendo así el acceso de la TC a los sitios disponibles para la adsorción. Esto último es consistente con lo mostrado en el Capítulo 3 para las propiedades texturales de los tres materiales donde las Si-PILC 50 y 75 presentaron mayor proporción de microporos y por tanto la densidad de pilares en su estructura es mayor.

Desde el punto de vista de las especies presentes, la molécula de TC a pH 8,5 se encontrará en su forma extendida lo que implica que requiere de poros de tamaños mayores a 14,4 Å para ser adsorbida en ellos. Esto no sería relevante dado que, según lo mostrado en el Capítulo 3, las Si-PILC 25 y 50 presentan distribuciones de tamaño de microporos similares en las cuales una gran proporción viene aportada por poros de alrededor de 7,5 Å. La Si-PILC 75 muestra una distribución similar a las anteriores pero con una mayor proporción de poros levemente más estrechos (7 Å) que las otras dos muestras. Esto es concordante con lo dicho anteriormente acerca de la posibilidad que, ante la cantidad de silicio incorporado durante la síntesis, la densidad de pilares en la interlámina aumentara y generara o bien un bloqueamiento de algunos poros o bien una porosidad más estrecha.

Tabla 6. Parámetros calculados mediante los modelos de Langmuir y Freundlich para las isotermas de adsorción de TC sobre Si-PILC, a pH 8,5.

		<i>Si-PILC25</i>	<i>Si-PILC50</i>	<i>Si-PILC 75</i>
Modelo de Freundlich	k_F (mg/g(L/mg) ⁿ)	4,81	9,43	8,47
	n	2,68	4,36	4,16
	R^2	0,99	0,94	0,95
Modelo de Langmuir	q_m (mg/g)	57,43	40,4	36,75
	k (L/mg)	0,01	0,04	0,04
	R^2	0,96	0,99	0,99

Una vez estudiada la adsorción de TC sobre las Si-PILC y con el fin de evaluar la influencia del polihidroxidación de la PILC en la adsorción, se realizaron los estudios de adsorción con una Fe-PILC. La [Figura 17](#) muestra las isotermas de adsorción para la Fe-PILC a los dos valores de pH en estudio. Se puede observar que en este caso ambas isotermas pueden ser clasificadas como *tipo H* sugiriendo que la especie en solución presenta alta afinidad por la superficie del mineral y saturando los sitios disponibles en la superficie gradualmente hasta alcanzar la máxima adsorción, no existiendo una

competencia considerable entre el adsorbible y el solvente por los sitios en la superficie (Limousin et al., 2007). La cantidad adsorbida es superior a pH 6, esto podría deberse en parte a que materiales de este tipo generalmente presentan carga negativa a pH ácidos lo que favorecería la adsorción de la especie zwitteriónica. A pH 8,5 en cambio, nuevamente la carga neta de la especie es negativa, lo que dificultaría la adsorción desde el punto de vista electrostático. No obstante, la adsorción en este caso puede relacionarse con la presencia de otros tipos de interacciones como puentes hidrógeno, formación de complejos superficiales, interacciones hidrofóbicas, entre otros.

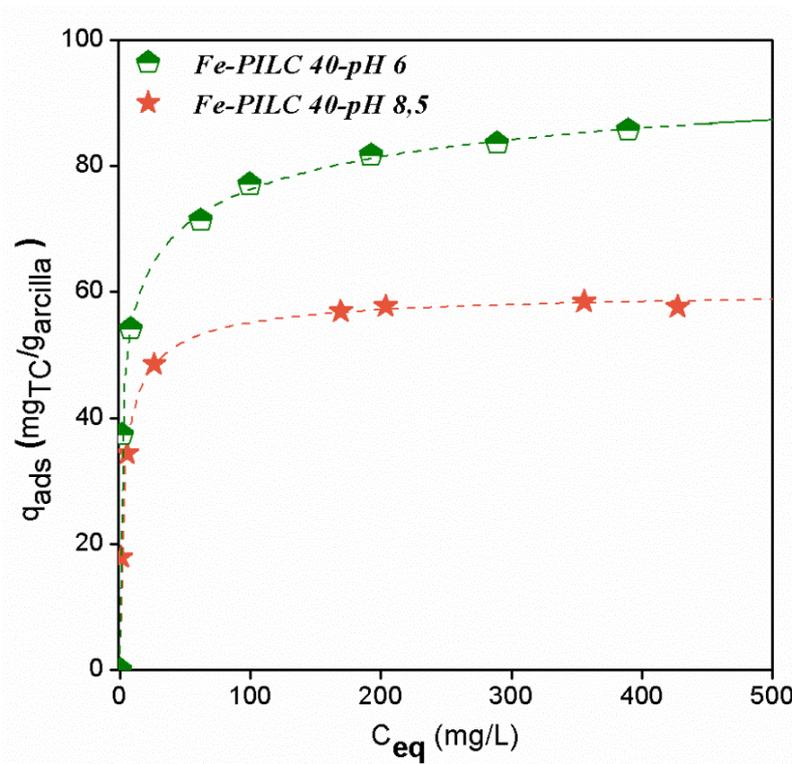


Figura 17. Isotermas de adsorción de TC sobre Fe-PILC, a ambos pH.

Como antes, los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips y los resultados se muestran en la Tabla 7.

En la misma se puede observar que los mejores ajustes obtenidos se corresponden al modelo de Sips, sugiriendo una vez más que la adsorción de las especies de TC ocurren en diferentes sitios de la superficie. En la misma se observa también valores de baja afinidad reportada por el parámetro b los que parecerían ser discordantes con la clasificación de isotermas del tipo H obtenida previamente. Sin embargo, esto sugiere que en las condiciones de estudio, las interacciones no



electrostáticas juegan un rol fundamental en la adsorción asociado además al efecto que podrían ejercer la porosidad del material y favoreciendo la adsorción.

Tabla 7. Parámetros calculados mediante los modelos de Freundlich, Langmuir y Sips para las isotermas de adsorción de TC sobre Fe-PILC, a pH 6 y 8,5.

		<i>Fe-PILC</i>	
		<i>pH 6</i>	<i>pH 8,5</i>
Modelo de Freundlich	k_F (mg/g(L/mg) ⁿ)	39,58	25,75
	n	7,39	6,88
	R^2	0,99	0,95
Modelo de Langmuir	q_m (mg/g)	80,41	57,69
	K (L/mg)	0,44	0,31
	R^2	0,96	0,99
Modelo de Sips	q_m (mg/g)	107,56	60,71
	b (L/mg)	0,12	0,28
	n	2,82	1,44
	R^2	0,99	0,99

A fines comparativos, la [Figura 18](#) muestra las isotermas de adsorción de TC sobre AN y Fe-PILC con sus mejores ajustes a pH 6, en el que ambos materiales presentaron mayor capacidad de adsorción. Como puede observarse, el comportamiento de la adsorción sugiere que la especie zwitteriónica presenta una afinidad considerablemente mayor por la superficie de la Fe-PILC que por la AN. Esto puede estar relacionado o bien con los nuevos sitios superficiales generados por los pilares o probablemente esté más relacionado con la textura del material pilareado. Nuevamente, en el caso de la Fe-PILC la afinidad puede verse favorecida por la presencia en la estructura de micro y mesoporos de mayor tamaño que los observados para los materiales de silicio y en tal caso, una estructura micro-mesoporosa más “abierta” favorecería el acceso de la especie en solución a los pilares.

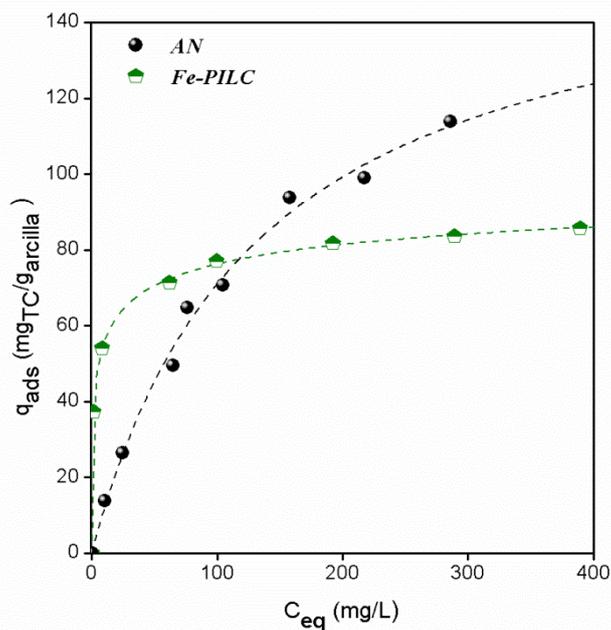


Figura 18. Isotermas de adsorción de TC sobre AN y Fe-PILC, a pH 6.

Finalmente, en la [Figura 19](#) se muestra la comparación para la adsorción de TC sobre AN, Si-PILC 25 y Fe-PILC a pH 8,5. En este caso y como ya se ha mencionado anteriormente en este capítulo, la afinidad de la especie en solución es mayor por la superficie de las PILC que por la AN aunque parecería ser considerablemente superior para la Fe-PILC. Esto último puede deberse al igual que antes a la mayor mesoporosidad que este material presenta, lo que favorecería el acceso de la especie a la estructura microporosa y por tanto a sitios superficiales. De la misma manera, la Fe-PILC supera en su capacidad de adsorción tanto a la AN como a la Si-PILC 25, esto sugeriría que existen en este material sitios específicos que favorecen la adsorción de la especie en solución. Si se comparan las PILC entre sí, en las condiciones de estudio, la capacidad de adsorción es similar esto podría sugerir que la porosidad responsable de la adsorción de TC es la mesoporosidad. Esto último es consistente con el hecho que, como se mostró en el Capítulo 3, el porcentaje de microporosidad de estos materiales es de 33 y 57 % para la Fe-PILC y Si-PILC 25 respectivamente lo que indicaría que no existe una relación evidente entre la presencia de microporos en la estructura y la capacidad de adsorción de TC. Así mismo, estos resultados son consistentes con el hecho que a este pH el tamaño mínimo necesario para que la especie se adsorba es de 14,4 Å lo que implicaría la presencia de gran proporción de supermicroporos o mesoporos (20-500 Å).

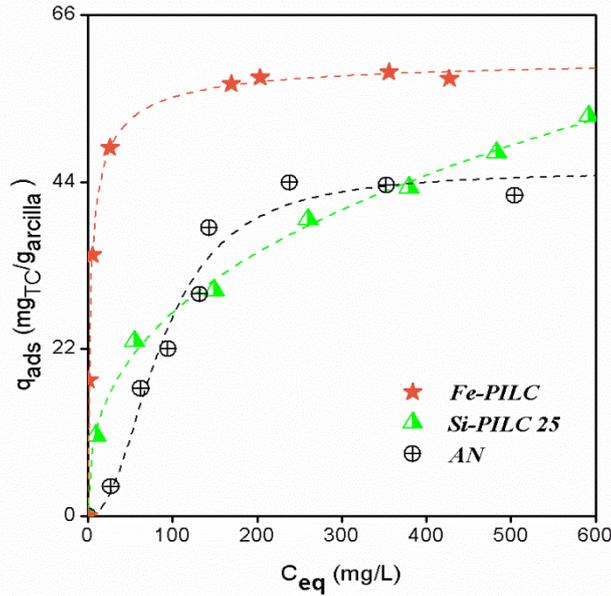


Figura 19. Isotermas de adsorción de TC sobre Fe-PILC, Si-PILC 25 y AN, ha pH 8,5.

Como se ha mencionado anteriormente, durante el transcurso de este trabajo se realizaron determinaciones de pH y conductividad en los cursos de agua de la región con el fin de evaluar si las pruebas realizadas tenían relación con los sistemas naturales. En este marco fueron medidos valores para aguas del río Neuquén (RN), río Limay (RL), el arroyo denominado Arroyón (A) y del lago Pellegrini (LP). Los resultados se resumen en la [Tabla 8](#).

Tabla 8. pH y conductividad para las aguas del RN, RL, A y LP.

	RN	RL	A	LP
pH	7,9	7,6	8,1	8,2
Conductividad (μS)	314,0	172,2	778,0	4100,0

Como puede observarse, en todos los casos, los pH son alcalinos pero existe una diferencia considerable en la conductividad dado que el LP presenta una conductividad de hasta 13 veces la del RN. Ante estos resultados y considerando los resultados anteriores se seleccionó la Fe-PILC como material para la realización de una prueba final exploratoria. La misma consistió en obtener isotermas de adsorción de TC sobre la Fe-PILC en idénticas condiciones a las utilizadas en este capítulo pero en este caso utilizando las aguas de los cursos de agua seleccionados. De los cuatro cursos de agua evaluados se seleccionaron el RN y el LP dado que diferencia de conductividad entre

estas dos muestras era considerable, adicionándole un factor que no fue estudiado previamente.

En la **Figura 20** se muestran las isotermas obtenidas para la adsorción de TC sobre Fe-PILC en aguas del RN y LP y a modo comparativo se adjuntó la isoterma realizada con agua destilada (AD) a pH 8,5 mostrada previamente.

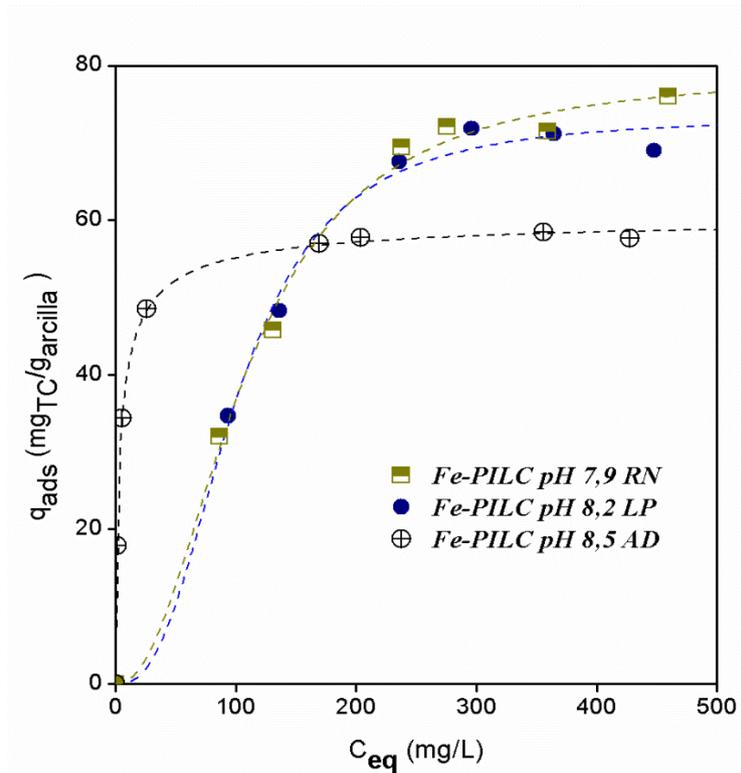


Figura 20. Isotermas de adsorción de TC sobre Fe-PILC con soluciones de RN, LP y AD.

Las isotermas obtenidas para las aguas naturales no muestran una diferencia considerable respecto a la forma o cantidad máxima adsorbida lo que sugiere a priori que la diferencia en la fuerza iónica no afecta a la capacidad de adsorción de la Fe-PILC en las condiciones de estudio. Por otra parte, ambas isotermas pueden clasificarse como isotermas *tipo S*, evidenciando un proceso en el que la afinidad adsorbato-adsorbente es baja al comienzo, pero luego aumenta sugiriendo la presencia de otro tipo de interacciones. Es interesante destacar que la baja afinidad mostrada en la primera fracción de las isotermas es incluso menor que la que se observó para la AN a pH 8,5. Nuevamente, el comportamiento observado para la adsorción puede relacionarse a un mecanismo de adsorción cooperativa donde inicialmente la molécula presenta baja afinidad por la superficie pero en la medida que las moléculas se adsorben, éstas pueden



funcionar como sitios de adsorción de nuevas moléculas. No obstante en este caso puede que este comportamiento se encuentre asociado a la presencia en las aguas de alguna otra especie que inicialmente interfiere en la adsorción pero que luego, una vez quizá adsorbida en la arcilla o interactuando con la propia TC, genere que la adsorción aumente muy favorablemente.

Para finalizar, a fines solo comparativos, se realizaron los ajustes de las isotermas realizadas con aguas naturales pero solo al modelo de Sips dado que fue el que mostró los mejores resultados para la Fe-PILC a pH 8,5. Los resultados se muestran en la [Tabla 9](#) y como se puede ver en la misma efectivamente los ajustes son buenos para las dos muestras.

Tabla 9. Parámetros calculados mediante el modelo de Sips para las isotermas de adsorción de TC sobre Fe-PILC, para el RN y LP.

		<i>Fe-PILC</i>	
		<i>RN-pH 7,9</i>	<i>LP-pH 8,2</i>
<i>Modelo de Sips</i>	q_m (mg/g)	79,22	73,36
	b (1/ppm)	0,01	0,01
	N	0,46	0,38
	R^2	0,99	0,99

Por otra parte, si se comparan los resultados obtenidos con estas aguas y los obtenidos con el agua destilada (AD), el parámetro b asociado a la afinidad de la especie por la superficie es considerablemente bajo mientras que la cantidad máxima adsorbida es superior. Esto también sugeriría que en estas aguas naturales puede haber presencia de alguna especie (orgánica o inorgánica) que favorezca la adsorción de TC sobre la superficie. No obstante este es un estudio que debería realizarse y que supera los alcances del presente trabajo.

Conclusiones parciales.

En el presente capítulo se observó que la AN es mejor adsorbente que la Si-PILC 75 y la Fe-PILC a pH 6, lo cual puede ser explicado fácilmente debido a su capacidad de adsorción mediante intercambio catiónico. No obstante cuando el estudio se realiza en condiciones de pH cercanos a los cauces de agua natural, se observó que mejores resultados se obtienen para las arcillas pilareadas, donde la tendencia fue Fe-PILC > Si-PILC 25 > AN. Esto último puede ser combinación de dos efectos que se asocian a los materiales pilareados por un lado la textura de los mismos, que favorece la



adsorción de la molécula regulando el acceso de la misma a la estructura porosa y por otro lado los nuevos sitios ácidos que representan en sí los pilares, los cuales pueden funcionar como sitios disponibles para la formación de complejos superficiales.

Las pruebas exploratorias realizadas con las aguas de los ríos sugieren que no se existe gran influencia de la fuerza iónica del medio en la adsorción de TC por parte de la Fe-PILC. Así también los resultados mostraron mayor capacidad de adsorción de la Fe-PILC en medio natural, indicando de esta manera y con perspectivas futuras que es de gran interés estudiar las causas y componentes de estos sistemas naturales.

También es muy importante remarcar que las PILC presentan ventajas sumamente considerables al momento de separarlas del medio de trabajo cuando el mismo es acuoso. El material natural, debido a sus propiedades coloidales, en medios acuosos alcalinos presenta una gran dispersión dificultando su separación del mismo mientras que las PILC generalmente presentan menor hidrofiliidad y pueden eliminarse con mayor facilidad, generando así una muy buena alternativa al momento de pensar un problema a nivel industrial.

Concluyendo se ha mostrado por tanto, que las arcillas pilareadas podrían ser utilizadas como adsorbentes de antibióticos en medios en los que las arcillas naturales no son buenos adsorbentes, con el aliciente que se separan fácilmente del medio de adsorción. En particular esto tiene gran relevancia debido a los valores obtenidos para el pH de los cursos de agua de la región dado que los mismos son medios alcalinos donde los materiales sintetizados presentan ventajas frente al material natural.

Capítulo 5

Conclusiones Generales



Conclusiones generales

En la presente tesis se trabajó con un material natural de gran abundancia en la región del Alto Valle de Río Negro, que posee el aliciente de ser de bajo costo y con el objetivo de contribuir al estudio de su aplicación en procesos de adsorción de contaminantes desde medios acuosos. El material seleccionado fue una bentonita proveniente de la Norpatagonia Argentina cuya caracterización mostró que se encuentra constituida por un 99,3 % de Montmorillonita sódica con una capacidad de intercambio catiónico de 1,23 meq/g.

La caracterización demostró que el material natural poseía propiedades aptas para ser utilizado como material de partida en la síntesis de arcillas pilareadas (PILC-Si y PILC-Fe), intentando de esta manera mejorar sus propiedades como adsorbente y aumentar su hidrofobicidad para facilitar la posterior separación del medio de adsorción. En todos los casos las PILC mostraron, tanto por FTIR como por DRX, mantener parte de las propiedades de la arcilla natural evidenciando además la presencia de los pilares en la interlámina del material. Este aumento fue mas evidente para la Fe-PILC que para las Si-PILC, sin embargo la combinación de estos análisis con los resultados obtenidos mediante la caracterización textural permitieron sostener que efectivamente estos materiales han sido pilareados. El análisis de las propiedades texturales permitió evidenciar que todos los materiales poseen estructuras micro-mesoporosas con aumentos en las superficies específicas aparentes que se encuentran entre 3 y 9 veces la correspondiente al material natural y con altos porcentajes de microporosidad donde las Si-PILC superan el 50 % mientras que en el caso de la Fe-PILC alcanza un 33 %. Además, las distribuciones de tamaño de microporos consolidaron esta información evidenciando en todos los materiales la presencia de microporos donde los menores tamaños fueron mostrados para las Si-PILC ($\sim 6 \text{ \AA}$) y los mayores para las Fe-PILC ($\sim 11 \text{ \AA}$).

Estos materiales junto con la AN se estudiaron posteriormente en la adsorción de TC desde soluciones acuosas, como así también con soluciones del RN y LP, mostrando los siguientes resultados:

- La AN es mejor adsorbente que la Si-PILC 75 y la Fe-PILC a pH 6.



- A pH 8,5, cercano al pH de los cauces de agua natural de la región, se observó que mejores resultados se obtienen para las arcillas pilareadas donde la tendencia fue Fe-PILC > Si-PILC 25 > AN.
- No se evidenció gran influencia de la fuerza iónica del medio en la adsorción de TC por parte de la Fe-PILC, no obstante deberían realizarse estudios complementarios en este sentido.
- La Fe-PILC en agua natural mostró mayor capacidad de adsorción que en soluciones con AD, indicando de esta manera y con perspectivas futuras que es de gran interés estudiar las causas y componentes de estos sistemas naturales.
- Los materiales pilareados presentan una ventaja favorable frente a la AN que es su hidrofobicidad, permitiendo su separación del medio de trabajo con mayor facilidad.

Finalmente, en este trabajo se ha evidenciado por tanto que las arcillas pilareadas podrían ser utilizadas como adsorbentes de antibióticos en medios en los que las arcillas naturales no son buenos adsorbentes, con el aliciente que se separan fácilmente del medio de adsorción.

Por otro lado, con el fin de ampliar el conocimiento y la posibilidad de aplicar esta investigación, se considera que sería interesante realizar estudios con variaciones en el dosaje de las arcillas dado que se considera que las PILC presentarían mejores capacidades de retención.

Referencias

- Akinbowale O, Peng H, Grant P, y Barton M. 2007. Antibiotic resistance in *Aeromonas* spp. from rainbow trout farms in Australia. *International Journal of Antimicrobial Agents*.
- Ali S.L. Tetracycline hydrochloride. En: *Analytical profiles of drug substances*. Ed. Florey K. Vol 13. Academic Press, London (1984).
- Amaya, M.G. Arcillas pilareadas a partir de una bentonita nacional y sales de aluminio, hierro y cobalto. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de San Luis (2009).
- Andersen K.J., y Kissler M.I. Digestion of solid matrices Desk Study Horizontal, www.ecn.nl/library/horizontal, Marzo (2004).
- Andersen SR, Sandaa R-. Distribution of tetracycline resistance determinants among gram-negative bacteria isolated from polluted and unpolluted marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 1994;60:908-12.
- Andersson DI, Levin BR. The biological cost of antibiotic resistance. *Curr. Opin. Microbiol.* 1999;2:489-93.
- Anirudhan T.S. y Suchithra P.S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling for the adsorption of heavy metals onto chemically modified hydrotalcite. *Indian Journal of Chemical Technology* 17 (2010) 247-259.
- Arslan-Alaton I. y Caglayan A. 2006. Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid Interface Science* 276 (2004) 47-52.
- Baksh M. S., E. S. Kikkides and Yang R. T. Characterization by physisorption of a new class of mesoporous adsorbents: Pillared clays. *AICHE Journal*. 1992, 31, 2181–2189
- Banković P., Milutinović-Nikolić A., Mojović Z., Jović-Jovičić, Zunić M., Dondur V., Jovanović D. Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Applied Clay Science* 58 (2012) 73-78.

- Barceló D. 2003. Emerging pollutants in water analysis. Trends in Analytical Chemistry. 22.
- Barceló, L. Damià; and de Alda, María José López. Contaminación Y Calidad Química Del Agua: El Problema De Los Contaminantes Emergentes, 2011.
- Becerril J. 2012. <<Optimización de metodologías analíticas para la determinación de contaminantes emergentes en aguas de abastecimiento y residuales>>. Universidad de Santiago de Compostela. Consultado el 26 de Julio de 2015.
- Bergaya F. y Lagaly G. Chapter 1: General Introduction: Clays, clay minerals and clay science. En Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol. 1. Eds. Bergaya F., Bergaya B.K.G y Lagaly G. Elsevier Ltd (2006).
- Bhatt VK, Jee RD. Micro-ionization acidity constants for tetracyclines from
- Bila D. y Dezotti M. 2007. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. Química Nova.
- Boxall ABA, Kolpin DW, Halling-Sørensen B, Tolls J. Are veterinary medicines causing environmental risks? Environmental Science and Technology 2003;37:286A-94^a
- Brinker C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 31-50.
- Buerge IJ, Poiger T, Müller MD, Buser H-. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. Environmental Science and Technology 2003;37:691-700.
- Burch R. y Warburton C.I. Pillared Clays as demetallisation catalysts. Applied Catalysis 33 (1987) 395-404.
- Bush K. Antimicrobial agents. Curr. Opin. Chem. Biol. 1997;1:169-75.
- Cañizares P., Valverde J.L., Sun Kou M.R., Molina C.B., Microporous and Mesoporous Materials. 1999, 29, 267-281.
- Chang P.H., Li Z., Jean J-S., Jiang W-T., Wang C-J., Lin K-H. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling Clay mineral illite. Applied Clay Science 67-68 (2012) 158-163.

- Chang P.H., LI Z., JIANG W-T., JEAN J-S. Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals. *Applied Clay Science* 46 (2009a) 27-36.
- Chang P-H., Li Z., Yu T-L., Munkhbayer S., Kuo T-H., Hung Y-C., Jean J-S., LIN K-H. Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite. *Applied Clay Science* 46 (2009b) 27-36.
- Chee-Sanford JC, Aminov RI, Krapac IJ, Garrigues-Jeanjean N, Mackie RI. Occurrence and Diversity of Tetracycline Resistance Genes in Lagoons and Groundwater Underlying Two Swine Production Facilities. *Appl. Environ. Microbiol.* 2001;67:1494-502.
- Chhabra R., Pleysier J. y Cremers A. Proceedings of the International Clay Conference. Illinois, USA, 1975, 439.
- Churchman, G., Gates, W., Theng, B., Yuan, G., 2006. Clays and Clay Minerals for Pollution Control. En: Bergaya, F., Theng, B.K. Lagaly, G. (eds). *Handbook of Clay Science*. 1° ed, Elsevier, Oxford, 625-676.
- Cool P. y Vansant e.F. Pillared clays: Preparation, Characterization and Applications. En: *Molecular Sieves-Science and Technology*. Springer Verlag, Berlin (1998) pp. 265-288.
- Dahlquist F.W. The meaning of Scatchard and Hill plots. En: Hirs C.H.W., Timasheff S.N. (Eds) *Methods of Enzymology*. Academic Press, New York (1978) 270-299.
- Damardji B., Khalaf H., Duclaux L., David B. Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterization, and adsorption of a textile azo dye. *Applied Clay Science* 44 (2009) 201-205.
- Dang H. 2007. Molecular determination of oxytetracycline-resistant bacteria and their resistance genes from mariculture environments of China. *Journal of applied microbiology*.
- De Souza Santos P. *Ciência e tecnologia de argilas*. Vol 1. Primera Edición Ed. Edgard Blücher Ltda, Brasil (1989)
- De Souza Santos P. *Ciência e tecnologia de argilas*. Vol. 3. Segunda Edición Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, Brasil (1992)

- Díaz Peromingo JA, Villamil Cajoto I, Buján De Gonzalo L. Adequacy of the pharmacological disponibility in a Department of Internal Medicine to the who essential drug list. *Anales de Medicina Interna* 2007;24:173-6.
- «Earth's water distribution». U.S. Geological Survey. Consultado el 01 de Agosto de 2015.
- Embaid B.P., Biomorgi J.G., Gonzalez-JIMENEZ F., PÉREZ-ZURITA M.J., SCOTT C.E. USING Fe-PILC as catalyst. *Applied Catalysis A: General* 400 (2011) 166-170.
- Estévez, E., et al. Resultados preliminares de los análisis de contaminantes emergentes y sustancias prioritarias (2008/105/CE) en la red de control del Barranco de las Goteras (Gran Canaria) 2008.
- Farfan-Torres E.M., Dedeycker O., Grange P. Zirconium pillared clays. Influence of basic polymerization of the precursor on their structure and stability. En: *Preparation of Catalysts*. Eds. V; Poncelet G., Jacobs P. A., Grange P., Delmon B.. Elsevier. Amsterdam p 337 (1991).
- Farfan-Torres E.M., Sham E., Grange P. Pillared clays: Preparation and characterization of zirconium pillared montmorillonite. *Catalysis Today* 15 (1992) 515-526.
- FatimaH I, Wijaya K., Wang N., Wang S. Preparation of TiO₂/Aluminium pillared montmorillonite and its application of methylene blue photodegradation under UV illumination. *World Journal of Chemistry* 4 (2009) 21-26.
- Fetter G., Tichit D., Massiani P., Dutartre R., Figueras F. Preparation and characterization of montmorillonites pillared by cationic silicon species. *Clays and Clay minerals* 42 (2) (1994) 161-169.
- fluorescence measurements. *Anal. Chim. Acta* 1985;VOL. 167:233-40.
- Francke EL, Neu HC. Chloramphenicol and tetracyclines. *Med. Clin. North Am.* 1987;71:1155-68.
- Gao Y., Zhang L., Huang H., Hu J., Shah S.M., Su X. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 368 (2012) 540-546.

- García Romero M. y Luque del villar J. Cálculo de la Fórmula de un Filosilicato a partir de su Análisis Químico. En: Biblioteca Virtual del Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense, Madrid, España (2008). http://www.ucm.es/info/crismine/Calculos_formula.htm, visitado el 10 de Junio 2010.
- Gerente C., Couespel Du Mesnil P., Andrès Y., Thibault J-F., LE Cloirec P. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach. *Reactive and Functional Polymers* 46 (2000) 135-144.
- Gezici O., Kara H., Ayar A., Topkafa M. Sorption behavior of Cu(II) ions on insolubilized humic acid under acidic conditions: An application of Scatchard plot analysis in evaluating the pH dependence of specific and nonspecific bindings. *Separation and Purification Technology* 55 (2007) 132-139.
- Gil A. y Montes M. Analysis of the Microporosity in Pillared Clays. *Langmuir* 10 (1994) 291-297.
- Gil A., Assis F.C.C., Albeniz S., Korili S.A. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on Pillared clays. *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 1032-1040.
- Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. Recent Advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Catalysis Reviews* 50 (2008) 153-221.
- Gil M. J., et al., Soto A., Usma J. y Gutierrez O. Contaminantes Emergentes En Aguas, Efectos Y Posibles Tratamientos. *Producción Limpia*, 2012, vol. 7, no. 2.
- Giles C.H., Smith D., D´silva A.P., Easton I.A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental Interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974b) 766–778.
- Giles C.H., Smith D., Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974a) 755–765.
- Godfrey E., Woessner W.W., Benotti M.J., “Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, western Montana”, *Ground Water* 45 (2007)

- Gregg S.J. y Sing K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2^a Edition, Ed. Academia Press. (1982).
- Grim Ralph, E. Clay Mineralogy, Second Edition, McGraw-Hill. (1962)
- Gu C., Karthikeyan K.G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides. *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 2660-2667.
- Guggenheim S. y Martin R.Y. Definition of Clay and Clay Minerals, Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *Clays and Clay Minerals* 43 (1995) 255.
- Gutiérrez Rios E. Bentonitas Españolas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Patronato "Juan de la Cierva" de Investigación Técnica, Madrid (1949).
- Han Y.S., Matsumoto H., Yamanaka S. Preparation of new silica sol-based Pillared clays with high Surface área and high termal stability. *Chemistry of Materials* 9 (1997) 2013-2018.
- Hileman B. Troubled waters: EPA, USGS try to quantify prevalence, risks of compounds from drugs, personal care products. *Chem. Eng. News* 2001;79:31-3.
- Ho Y. Review of second-order models for adsorption sysems. *Journal of Hazardous Materials B* 136 (2006) 681-689.
- Ho Y.S. and McKAY G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76 (1998) 332-340.
- Huerta L., Meyer A., Choren E. Synthesis, characterization and catalytic application for ethylbenzene dehydrogenation of an iron pillared clay. *Microporous and Mesoporous Materials* 57 (2003) 219-227.
- Ji L., Chen W., Zheng S., Xu Z., Zhu D., Alvarez P.J. Adsorption of tetracycline on single-walled and multi-walled carbón nanotubes as affected by aqueous solution chemistry. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29(12) (2010) 2713-2719
- Johnson I.J., Werpy T.A., Pinnavaia T.J. Tubular silicate-layered silicate intercalation compounds: A new family of pillared clays. *Journal of the American Chemical Society* 110 (1988) 8545-8547.

- Jones O, Voulvoulis N, y Lester J. 2001. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Environmental Technology*.
- Klein NC, Cunha BA. Tetracyclines. *Med. Clin. North Am.* 1995;79:789-801.
- Klopprogge J. T. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *Journal of Porous Materials* 5(1) (1998) 5-41.
- Komadel P. y Madejová J. Acid activation of Clay Minerals. En *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science, Part A: Fundamentals*. Second Ed. Vol. 2. Eds. Bergaya and Lagaly G., Elsevier Ltd (2013).
- Krstia Vesna, Tesis para optar al grado de Doctora por la Universidad de Cantabria, “Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído”, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, 2002
- Kümmerer K., “Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I”, *Chemosphere* 75 (2009).
- Langmuir D. *Aqueous Environmental Geochemistry*. 1º Edition. Editorial Prentice-Hall, New Jersey, (1997).
- Leeson LJ, Krueger JE, Nash RA. Concerning the structural assignment of thesecond and third acidity constants of the tetracycline antibiotics. *Tetrahedron Lett.* 1963;4:1155-60.
- Lewis R.M., Ott K.C. y van Santen R.A., U.S. Patent 4, 510, 257 (1985).
- Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* 40 (2002) 2085–2100.
- Li Z., Schulz L., Ackley C., Fenske N. Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent Surface charges. *Journal of Colloid and Interface Science* 351 (2010) 254-260.
- Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenlnect S., Barthes V., Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22 (2007) 249-275.

- Limpo J., Rubio J., Oteo J.L. Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 32 (1993) 1, 31-35.
- Lombardi B. Caracterización y optimización de montmorillonitas de la Norpatagonia Argentina para su utilización como adsorbentes de pesticidas, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata (2004).
- Lombardi B., Baschini M. y Torres Sanchez R.M. Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina, *Applied Clay Science* 24 (2003).
- Luckham P.F. y Rossi S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 82 (1999) 43-92.
- Luna F. y Schuchardt U. Argilas Pilarizadas-Uma Introdução, *Química Nova* 22 (1999) 104-106.
- Madejová J. FTIR techniques in clay mineral Studies, *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003) 1.
- Madejová J. y Komadel P. Baseline Studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clays and Clay Minerals* 49 (2001) 410
- Maes N. y Vansant E.F. Study of Fe₂O₃-pillared clays synthesized using the trinuclear Fe (III)-acetato complex as pillaring precursor. *Microporous Materials* 41 (1995) 43-51
- Maes N., Hielen I., Cool P., Vansant E.F., *Appld. Clay Sci.* 1997, 12, 43-60
- Marco-Brown J.L., Barbosa-Lema C.M., Torres Sanchez R.M., Mercader R.C., dos Santos Afonso M. Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. *Applied Clay Science* 58 (2012) 25-33).
- Marco-Brown J.L., Barbosa-Lema C.M., Torres Sanchez R.M., Mercader R.C., dos Santos Afonso M. Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. *Applied Clay Science* 58 (2012) 25-33.
- Medina M.V.; Tesis de Grado, “Remoción de tiabendazol de soluciones acuosas por arcillas modificadas químicamente”. Neuquén (2012).

- Mendioroz S., Pajares A., Benito I., Pesquera C., González F., Blanco C. Texture evolution of montmorillonite under progressive acid treatment: change from H3 to H2 type of hysteresis. *Langmuir* 3 (1987) 676-681
- Mishra T. y Parida K.M. Effect of sulfate on the surface and catalytic properties of iron-chromium mixed oxide pillared clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301 (2006) 554-559.
- Mishra T., Parida M., Rao S.B. Transition metal oxide pillared clay. 1. A comparative study of textural and acidic properties of Fe (III) pillared montmorillonite and pillared acid activated montmorillonite. *Journal of colloid and interface science* 183 (1996) 176-183.
- Moore D.M. y Reynolds Jr R.C. XRay Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Second Edition. Oxford University Press, Oxford (1997).
- Newman A. Chemistry of Clays and Clay Minerals. Ed. A. Newman. Mineralogical Society (1987).
- Ocelli M.L. y Tindwa R.M. Physicochemical properties of montmorillonites interlayered with cationic oxylammonium pillars. *Clays Clay Minerals* 31 (1983) 22-27.
- Parida K.M., Mishra T., Das D., Chintalpudi S.N. Thermal transformation of trinuclear Fe(III) acetate complex intercalated motnmorillonite. *Applied Clay Science* 15 (1999) 463-475.
- Parolo M.E. Minerales arcillosos de NorPatagonia Argentina en la retención de compuestos orgánicos que impactan sobre la salud humana y el medio ambiente. Tesis para el título de doctor en Química. Universidad Nacional del Sur (2010).
- Parolo M.E., Savini M., Valles J., Baschini M., Avena M. Tetracycline adsorption on montmorillonite: effects of pH and ionic strength. *Applied Clay Science* 40 (2008) 179-186.
- Pastor E, Eiros JM, Mayo A. Evolution of antibiotic consumption in Spain *Med. Clin.* 2003;120:78.
- Pereira P.R., Pires J., Brotas de Carvalho M. Zirconium Pillared clays for carbon dioxide/methane separation. 1. Preparation of adsorbent materials and pure gas adsorption. *Langmuir* 14 (1998) 4584-4588.

- Perez-Santana S., Pomares Alfonso M., Villanueva Tagle M., Peña Icart M., Brunori C. y Morabito R. Total and partial digestion of sediments for the evaluation of trace element environmental pollution. *Chemosphere* 66 (2007) 1545.
- Pergher S.B.C., Corma A., Fornes V. Materiales Laminares Pilareados: Preparación y Propiedades. *Química Nova*, 22 (1999) 693.
- Pinnavaia T.J. Intercalated Clay Catalysts. *Science* 220 (1983)365-371.
- Purdom CE, Hardiman PA, Bye VJ, Eno NC, Tyler CR, Sumpter JP. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* 1994;8:275-85.
- Ramos C, Espinosa M, Lloréns M, López M, y Pellón A. 2005. Tratamiento de las aguas residuales provenientes de la industria de medicamentos. *Revista CENIC Ciencias Químicas*.
- Rightor E.G., Tzou M-S., Pinnavaia T.J. Iron oxide Pillared Clay with large gallery height: Synthesis and properties as a Fischer-Tropsch Catalyst. *Journal of Catalysis* 130 (1991) 29-40.
- Roberts M. 1999. Nomenclature for macrolide and macrolide-lincosamide-streptogramin B resistance determinants. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*.
- Roca Jalil M.E, Baschini M., Rocdríguez-Castellón E., Infantes-Molina A., Sapag K. Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazole removal by aluminum pillared clays. *Applied Clay Science* 87 (2014) 245-263.
- Roca Jalil M.E., Viera R.S., Azevedo D., Baschini M., Sapag M. Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Applied Clay Science* 71 (2013) 55-63.
- Roca Jalil, M. E.; Tesis de Doctora en Química, “Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas”. San Luis (2015).
- Roca Jalil, M. E.; Tesis de Magister en ciencias de superficies y medios porosos, “Desarrollo de arcillas pilareadas con Al a partir de una bentonita natural de la norpatagonia argentina para la remoción de tiabendazol”. San Luis (2010).
- Rossner, S.A. Snyder, D.R.U. Knappe, “Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents”, *Water Res.* 43 (2009).

- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications, Academic Press (1999).
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Llewellyn P., Maurin, G. Adsorption by powders and porous solids. Principles Methodology and Applications. Second edition. Elsevier (2014).
- Sanabria N., Olaya A., Centeno M. A., Odriozola J. A., Molina R., Moreno S., SECAT compendio de trabajos, P-073. 2007, p. 305.
- Sapag K. y Mendioroz S. Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: pillared clays. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187-188 (2001) 141.
- Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G., Gangas N. Pillared Clays and Pillared layer solids. Technical Report. Pure and Applied Chemistry, 71 (1999) 2367-2371.
- Schultz L. G. Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from Xray and chemical data for Pierre Shale. Analytical Methods in Geochemical investigations of the Pierre Shale. Geological Survey Professional Paper 391-C (1964).
- Shakil S, Khan R, Zarrilli R, y Khan A. 2008. Aminoglycosides versus bacteria-a description of the action, resistance mechanism, and nosocomial battleground. Journal of Biomedical Science.
- Siegener R, Chen RF. Caffeine in Boston Harbor seawater. Mar. Pollut. Bull. 2002;44:383-7.
- Sing K.S., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. Handbook of Heterogeneous Catalysis (2008) 1217-1230.
- Sing K.S.W. Empirical method for analysis of adsorption isotherms. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 44 (1968) 1520-1521.
- Skoog D.A., Holler F.J. y Nieman T.A. Principios de Análisis Instrumental. 5ª Edición, Editorial McGraw-Hill, Madrid (2001).
- Snyder, Shane A. Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water. Ozone: Science and Engineering, 2008, vol. 30, no. 1, pp. 65-69.

- Solar C. Síntesis y caracterización de materiales porosos a partir de arcillas naturales para su posible aplicación en procesos superficiales. Tesis de Maestría en Ciencias de Superficies y Medios Porosos, Universidad Nacional de San Luis, San Luis (2004).
- Stephens CR, Murai K, Brunings KJ, Woodward RB. Acidity constants of the tetracycline antibiotics. *J. Am. Chem. Soc.* 1956;78:4155-8.
- Suñé Arbussá JM. La real farmacopea española. *Ciencia y Tecnología Pharmaceutica* 1999;9:31-7.
- Thangadurai S., Abraham J.T., Srivstava A.K., Moorthy M.N, Shykla S.K., Anjaneyulu Y. X-ray powder diffraction patterns for certain β -lactam, tetracycline and macrolide antibiotic drugs. *Analytical science* 21 (2005) 833-838.
- Tomul F. y Balci S. Synthesis y Characterization of Al-Pillared Interlayered Bentonites. *Journal of Science*, 21 (2008) 21-31.
- Vallés J.M. e Impiccini A. Bentonitas de la Cuenca Neuquina, Río Negro, Neuquén y La Pampa. *Recursos Minerales de la República Argentina* (Ed.E.O.Zeppetini), Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, *Anales* 35:113-1125, Buenos Aires (1999).
- Valverde J.L., Romero A., Romero R., Garcia P.B., Sanchez M.L., Asencio I. Preparation and characterization of Fe-PILCS influence of the synthesis parameters. *Clays and Clay Minerals* 53 (2005) 613-621.
- Vicente M.A., Gil A., Bergaya F. Chapter 10.5: Pillared Clays and Clay Minerals. En *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science, Part A: Fundamentals*. Second Ed. Vol. 5A. Eds. Bergaya and Lagaly G., Elsevier Ltd (2013).
- Viseras Iborra C., cultrone G., Cerezo P., Aguzzi C., Baschini M.T. Characterization of northern Patagonian bentonites for pharmaceutical uses. *Applied Clay Science* 31 (2006) 272-281.
- Volzone C. Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCs). *Microporous and Mesoporous Materials* 49 (2001) 197-202.
- Wessels, J. M., Ford, W. E., Szymczak, W., Schneider, S., 1998. The complexation of tetracycline and anhydrotetracycline with Mg^{2+} and Ca^{2+} : A spectroscopic study. *Journal of Physical Chemistry B.*, 102, 9323-9331

Yamanaka S., Doi T., Sako S., Hattori, M. High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite. *Materials Research Bulletin* 19 (1984) 161-168.

Zhao D., Yang Y., Guo X. Preparation of hydroxysilicoaluminum pillared clays. *Inorganic Chemistry* 31 (1992) 4727-4732.