



## **FACULTAD DE INGENIERIA**

### **PROYECTO INTEGRADOR PROFESIONAL**

#### **Nuevas aplicaciones para residuos industriales de arcillas**

**Tesista:** Balmaceda Aquino, Caleb Elunei

**Directora:** Dra. Baschini Miria

**Co directora:** Ing. Maggio Andrea

**Carrera:** Ingeniería Química

**Lugar de Trabajo:** Laboratorio de Aguas y Arcillas-  
Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad  
Nacional del Comahue- Instituto de investigación y Desarrollo de  
Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas.  
(PROBIEN, CONICET)

**Año:** 2021

# CONTENIDO

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>4</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>5</b>
<b>abstract</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>12</b>
<b>ARCILLAS</b>	<b>13</b>
<b>Obtención y usos de las arcillas</b>	<b>14</b>
<b>Generalidades y estructura de las arcillas</b>	<b>15</b>
<b>Propiedades de las arcillas naturales</b>	<b>17</b>
Superficie específica	18
Capacidad de intercambio catiónico	18
Capacidad de adsorción	19
Hidratación e hinchamiento	20
Plasticidad	20
<b>Arcillas pilareadas: Generalidades</b>	<b>21</b>
Definición de pilarización	21
<b>Estructura de las PILC</b>	<b>22</b>
<b>Arcillas Pilareadas con Hierro (Fe-PILC).</b>	<b>24</b>
Síntesis de Fe-PILC	24
<b>Técnicas para caracterizar estructura de arcillas</b>	<b>26</b>
Difracción de rayos X	26
Análisis textural: Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K.	28
Materiales y métodos	29
Resultados y discusiones	29
<b>Espectroscopia Infrarroja (FTIR).</b>	<b>31</b>
Materiales y métodos	31
Resultados y discusiones	31
<b>FANGOS DE COPAHUE</b>	<b>34</b>
<b>Composición de acuerdo al tamaño de partículas</b>	<b>36</b>

<b>Composición mineralógica</b>	<b>37</b>
<b>Espectros IR</b>	<b>38</b>
Resultados y discusiones	39
<b>EPECUÉN</b>	<b>41</b>
<b>Fangos de Epecuén</b>	<b>42</b>
Estudios de caracterización	43
<b>DICLOFENAC SODICO</b>	<b>45</b>
<b>Espectroscopia: Técnicas no destructivas</b>	<b>47</b>
Materiales y métodos	48
Resultados y discusiones	49
<b>Análisis de estabilidad</b>	<b>50</b>
<b>Espectro infrarrojo</b>	<b>51</b>
<b>ANÁLISIS DE ADSORCIÓN</b>	<b>54</b>
<b>Isotermas de adsorción</b>	<b>55</b>
<b>Cinéticas de adsorción</b>	<b>57</b>
<b>Evaluación de la capacidad de adsorción de arcillas y fangos</b>	<b>59</b>
Materiales y métodos	59
Resultados y discusión	60
<b>Isotermas de adsorción de DCS sobre arcillas y fangos</b>	<b>63</b>
Resultados y discusión	64
<b>Cinética de adsorción de DCS sobre arcillas y fangos</b>	<b>68</b>
Resultados y discusión	68
<b>Evidencias de la interacción entre fangos, arcillas y DCS: complejos de adsorción</b>	<b>70</b>
Resultados y discusión	71
<b>Prueba de adsorción con peloide</b>	<b>75</b>
<b>Ensayos de calcinación y reutilización de arcillas</b>	<b>77</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>80</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>82</b>

# **AGRADECIMIENTOS**

A mis tutoras Miria y Andrea, por la oportunidad de trabajar en el laboratorio y el acompañamiento en cada detalle de este trabajo.

Al grupo de Laboratorio, Eugenia, Micaela, Florencia, Antonella, por la ayuda que siempre me dieron y dejarme ser parte del equipo de trabajo.

A mi familia, primos, y tíos que siempre están presentes desde lejos y me mandan sus ánimos y alientos.

Mis padrinos que siempre que los necesito están para darme una mano en lo que sea.

A todos aquellos que siempre están presentes, motivan y alientan: María Cristina, Gaby, Jessi, El tucu, Lia, Aye, Maxi, Eze y JB.

Especialmente a mi Mama, mi Papa y mi hermana, que me acompañaron siempre y lo seguirán haciendo, gracias, por tanto, los quiero y amo.

# RESUMEN

Los minerales arcillosos se utilizan desde épocas ancestrales en diversas aplicaciones debido a sus destacadas propiedades fisicoquímicas, tanto en el campo de la terapéutica, estética y cosmética como en relación a la construcción de sistemas aptos para la retención de contaminantes emergentes. A pesar de ser en general excelentes adsorbentes de una gran variedad de sustancias, las arcillas naturales, materiales del tipo de las bentonitas, se mantienen predominantemente dispersas en medios acuosos, resultando muy dificultosa su sedimentación. Modificaciones hidrofóbicas sobre las mismas, tales como la pilarización, permiten obtener materiales adsorbentes y fácilmente removibles de los cursos de agua. RHF, un residuo obtenido del procesamiento de minerales arcillosos en hornos de secado, fue tratado con esta metodología obteniéndose un nuevo material mucho más hidrofóbico y con muy buenas propiedades como adsorbente. A su vez, se consideraron otros minerales arcillosos comunes, fangos de Copahue y de Epecuén, para evaluarlos como soportes en la retención de diclofenac sódico (DCS), analgésico de uso externo e interno ampliamente utilizado en medicina humana, considerado en este caso, un contaminante emergente.

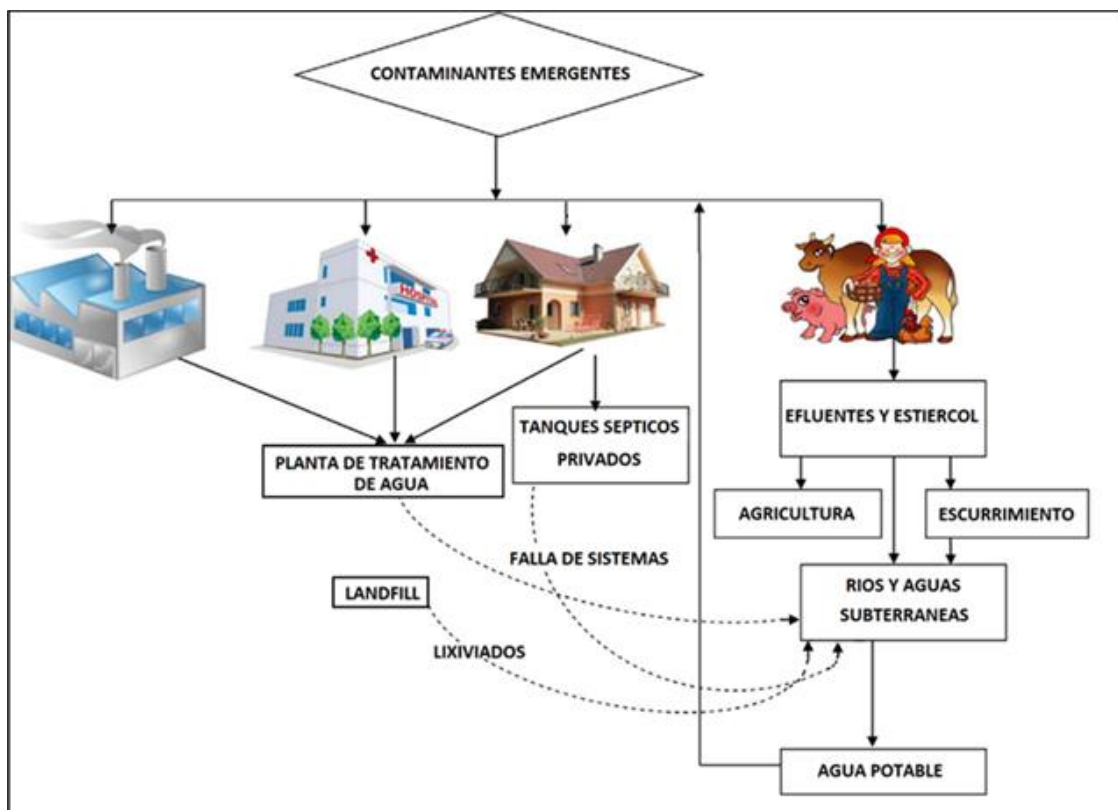
Se realizaron ensayos de caracterización de DCS: espectrofotometría UV, infrarroja, estabilidad de sus soluciones, evaluando luego la capacidad de adsorción sobre peloides naturales y madurados de Copahue, arcillas naturales y modificadas. Se determinaron las isotermas de adsorción a 20°C: para el fango de Copahue se obtuvo un máximo de adsorción de 38 mg/g mientras que para la arcilla pilareada de hierro (FePILC10) resultó de 95 mg/g. Adicionalmente una serie de ensayos de calcinación para el complejo DCS-FePILC10 aporta información sobre la posibilidad de reutilizar (FePILC10) en procesos de descontaminación.

# **abstract**

Clay minerals have been used since ancient times in various applications due to their outstanding physicochemical properties, both in the field of therapeutics, aesthetics and cosmetics and in relation to the construction of systems suitable for the retention of emerging pollutants. Although they are generally excellent adsorbents for a wide variety of substances, natural clays, materials of the bentonite type, remain predominantly dispersed in aqueous media, making their sedimentation very difficult. Hydrophobic modifications, such as pillarization, make it possible to obtain adsorbent materials that can be easily removed from watercourses. RHF, a residue obtained from the processing of clay minerals in drying ovens, was treated with this methodology, obtaining a new material that is much more hydrophobic and with very good properties as an adsorbent. At the same time, other common clay minerals, Copahue and Epecuén muds, were considered to evaluate them as supports in the retention of diclofenac sodium (DCS), an analgesic for external and internal use widely used in human medicine, considered in this case, an emerging contaminant.

DCS characterization tests were carried out: UV and infrared spectrophotometry, stability of their solutions, and then the adsorption capacity on natural and matured Copahue peloids, natural and modified clays was evaluated. Adsorption isotherms were determined at 20°C: a maximum adsorption of 38 mg/g was obtained for the Copahue sludge while the adsorption of 95 mg/g was obtained for the FePILC10. Additionally, a series of calcination tests for the DCS-FePILC10 complex provides information on the possibility of reusing (FePILC10) in decontamination processes.

# INTRODUCCIÓN



Las investigaciones acerca de la calidad del agua comúnmente se focalizan en nutrientes, contaminantes microbianos, metales pesados y contaminantes prioritarios. Sin embargo, estudios recientes revelan la presencia de una multitud de contaminantes orgánicos que afectan significativamente su calidad (Rodríguez et al., 2017). Estos contaminantes denominados emergentes (CE) son sustancias químicas de diferente origen y naturaleza cuya presencia en el ambiente y posibles efectos sobre la salud humana y de los ecosistemas son graduales, inadvertidos y muy preocupantes (Calvo-Flores et al., 2018).

Su gran riesgo potencial es debido a su resistencia a la degradación química, fotolítica y biológica; alto potencial de bioacumulación y biomagnificación en la cadena alimentaria; gran toxicidad para la vida silvestre; transporte y distribución de largo alcance a través de la atmósfera y de las masas de agua (Lozano-Morales et al., 2018). Debido al tipo de estructura química de los componentes incluidos dentro de los CE, estos pueden disolverse en el agua y ser transportados por ella a través de su ciclo (Rodríguez et al., 2017; Tejada et al., 2014).

El estudio de los CE se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) y la Comisión Europea (Yanquin, 2019). Son liberados al ambiente en pequeñas cantidades, es decir que se encuentran en concentraciones bajas ( $\text{ngL}^{-1}$  a  $\mu\text{gL}^{-1}$ ) (Patiño et al., 2014); es por ello que también reciben el nombre de micro contaminantes, y son detectables solo por técnicas analíticas muy sensibles.

Este grupo incluye compuestos como productos farmacéuticos o de cuidado personal (PPCPs), pesticidas polares, drogas, parafinas cloradas, compuestos perfluorados, hormonas, entre otros. En particular bromoformo, cloroformo, diclofenac, cafeína, ibuprofeno, naproxeno, dihidrojasmonato de metilo, galaxolida, hidroxitolueno e hidroxianisol butilado se encontraron en agua de riego utilizada para cultivos, y también varios de estos compuestos se hallaron después en la flora (Carmalin & Lima, 2018).

Debido a los avances de la industria química, la variedad de compuestos que son liberados al medio ambiente se ha incrementado con el paso del tiempo. Los procesos de atenuación y tratamientos convencionales no son capaces de remover estos contaminantes, ya que estos fueron diseñados hace años y su principal objetivo es la eliminación orgánica y bacteriológica (de Oliveira et al., 2020; Rodríguez et al., 2017).

El diclofenac sódico (DCS) es uno de los compuestos farmacéuticos más comúnmente detectados en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Martínez-Costa et al., 2018). Es uno de los antiinflamatorios y



analgésicos de gran uso en muchas formulaciones comerciales; por ello ha sido seleccionado para el análisis de su posible remoción en el presente trabajo.

Se han desarrollado y utilizado diferentes métodos para el tratamiento del agua, y pueden aplicarse para la eliminación de nuevos contaminantes emergentes. Estos métodos incluyen la filtración, el cribado, la oxidación, la precipitación, la coagulación, la centrifugación, la flotación, la cristalización, la sedimentación, destilación, evaporación, ósmosis inversa, electroquímica, intercambio de iones, adsorción, entre otros (Basheer, 2018).

Dentro de este grupo, la *adsorción* mostraría ser uno de los procesos más prometedores ya que no resultaría en la formación de subproductos tóxicos, es más económico y existe un gran número de materiales que han mostrado ser efectivos en la remoción de este tipo de contaminantes (Yanquin, 2019).

Actualmente existe un gran número de adsorbentes para compuestos orgánicos, pero el adsorbente mayoritariamente utilizado y que presenta alta remoción de diferentes contaminantes orgánicos en el tratamiento de aguas es el carbón activado (CA). Los procesos diseñados para la regeneración de CA ya sea térmica o químicamente, resultan bastante costosos y afectan la estructura del CA disminuyendo su capacidad adsorptiva (Molina et al., 2018). El diclofenac puede ser removido en más de un 90 % mediante carbón activado (Moral et al., 2015; De Franco et al., 2018).

Los minerales arcillosos como las zeolitas, esmectitas o bentonitas han mostrado ser una alternativa interesante, dado que son materiales naturales, abundantes, de bajo costo y disponibilidad local (Mabrouki & Akretche, 2016); y han mostrado, por sus propiedades fisicoquímicas, ser buenos adsorbentes de fármacos con el aliciente, que una vez utilizados, pueden ser depositados o bien ser sintetizados y regenerados con procesos oxidativos alternativos. Ellos se utilizan habitualmente en el campo de la terapéutica, estética y cosmética debido a sus propiedades adsorbentes, en diferentes formulaciones asociadas a uso tópico sobre la piel. También forman parte de materiales sumamente interesantes, tales como los fangos de uso terapéutico, siendo este el caso de los fangos de Copahue y Epecuén.

## **Arcillas**

En este trabajo se considerará la definición propuesta en 1995 por la AIPEA (Association Internationale Pour L'Etude des Argiles) y la CMS (Clay Minerals Society), donde el término "*arcilla*" refiere a un material de origen natural compuesto principalmente de minerales de grano fino (menor a 4µm) el cual es generalmente plástico con un contenido de agua apropiado y que se endurece al ser secado al aire o calcinado. Aunque la arcilla generalmente contiene filosilicatos como grupo mayoritario (una sola especie o una mezcla de los mismos) puede contener otros materiales (Guggenheim & Martin, 1995).

Dentro de los filosilicatos se encuentran las bentonitas, en su mayoría conformados por montmorillonita. Dentro de la cuenca Neuquina se hallan bentonitas con una elevada pureza de montmorillonita, por lo general mayor al 90%. El proceso de obtención de la arcilla se resume a extracción, molienda y por último secado, dejando como resultado un residuo de horno fino denominado RHF (Roca Jalil, 2015) . Su utilización se centra, en este y otros trabajos, en darle mayor valor agregado dado que su costo es mucho menor al de otros materiales utilizados con el mismo propósito.

Debido a que existe una propiedad de las bentonitas que limita su utilización como posibles adsorbentes y se encuentra relacionada con su comportamiento coloidal en medios acuosos (Roca Jalil, 2015), es que se busca modificar estos materiales para subsanar dicha limitación. Una de las posibles modificaciones consiste en obtener arcillas pilareadas mediante la formación de pilares en su estructura que le otorgan mayor resistencia térmica, mayor superficie específica debido a la micro-porosidad que se genera y mayor acidez superficial (Gil et al., 2011). Uno de los objetivos del presente trabajo es la utilización de estas arcillas naturales y modificadas para la remediación de aguas.

## **Fangos**

Según la Sociedad Internacional de Hidrología Médica los fangos (peloides, barros) son "productos naturales formados por la mezcla de agua mineral, incluida la del mar o lagos salados, con materias orgánicas o inorgánicas, resultantes de acciones geológicas y/o biológicas, utilizadas en terapéutica en forma de aplicaciones locales o baños" (Baschini, et al., 2013). Si la maduración tiene lugar en el ambiente sedimentario natural en el que se generó se obtiene un fango natural. En caso de que dicha maduración se realice en tanques o piletas con agua mineromedicinal se denomina fango madurado. (Failde et al., 2006). Cuando el material efectivamente produce un efecto en el sentido que fue utilizado, terapéutico o cosmético, se denomina peloide.

La peloterapia o fangoterapia es la aplicación local o generalizada de fangos termales que se utiliza para la recuperación de diversas enfermedades originadas en huesos y músculos, para tratar afecciones de la piel en cosmética y estética además de la obtención de efectos de bienestar y relajación. Los resultados en el paciente dependerán de la naturaleza de los componentes, tanto orgánicos como minerales, implicados en la fase sólida como así también de la composición química del agua mineromedicinal en la que se ha llevado a cabo el proceso de maduración. Para una adecuada terapia termal son requeridas ciertas características de los fangos: velocidad de enfriamiento baja, alta capacidad de intercambio de iones, buena adhesividad, retención de agua, fácil manejo y sensación agradable cuando se aplica sobre la piel (Veniale F., et al., 2007)

En el sistema termal Copahue, el grupo de investigación del Laboratorio de Aguas y Arcillas en conjunto con el Ente provincial de Termas del Neuquén (EPROTEN) llevó a cabo un proyecto de maduración in situ de fangos, a escala piloto e industrial. Para esto se utilizaron minerales arcillosos regionales, uno de ellos procedente de la zona de extracción del Lago Pellegrini, junto con las aguas termales de Copahue. En el presente trabajo, dicho producto derivado de las arcillas industriales locales también fue utilizado como posible adsorbente del diclofenac; evaluando el potencial de este tipo de adsorbente en la retención del fármaco (Vela et al., 2018; Roca Jalil et al., 2020).

# **OBJETIVOS**

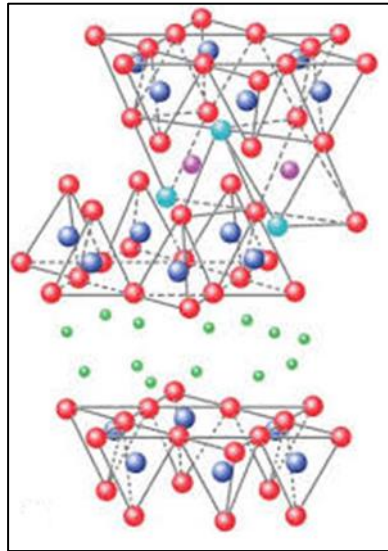
## **Objetivo general**

- Evaluar la posibilidad de darle valor agregado a un mineral obtenido del proceso de secado de minerales arcillosos en planta de procesamiento, residuo de horno, en aplicaciones ambientales.

## **Objetivos específicos**

- Evaluar la capacidad del residuo de actuar como adsorbente de fármacos.
- Comparar las propiedades adsorbentes del residuo con las de minerales naturales y modificados.
- Comparar las propiedades adsorbentes del residuo con arcillas comunes industriales usadas en las mezclas de maduración de fangos de uso terapéutico (peloides) y con distintos fangos naturales.
- Analizar la posibilidad de reutilización del residuo y de sus derivados estructuralmente modificados; en vista de emplearlo en la remoción de contaminantes en medio acuoso.

# ARCILLAS



Como se detalló en la sección anterior las arcillas son un excelente material para diversas aplicaciones, en particular para la adsorción de numerosos compuestos. En esta sección se ampliará la información con el objetivo de conocer mejor las propiedades de las mismas.

### Obtención y usos de las arcillas

La República Argentina se caracteriza por ser una gran productora de bentonita sódica natural de elevada pureza. Este mineral natural es utilizado en las industrias del petróleo, de fundición, de cerámica y de fabricación de pinturas, entre otras (Lombardi et al., 2003; Vallés et al., 2003).

La producción nacional de bentonita proviene fundamentalmente de la actividad de cinco provincias: Río Negro, La Pampa, San Juan, Neuquén y Mendoza dentro de las cuales Río Negro alcanza casi un 50 % de la producción total (Diario Río Negro, 2021). Los principales yacimientos de bentonitas pertenecen a la cuenca neuquina integrada por Neuquén, Río Negro y una pequeña porción de La Pampa. En general estos yacimientos se explotan a cielo abierto en forma mecanizada y los materiales extraídos son secados en playas a la intemperie. Una vez secos, se llevan a la planta de molienda desde donde comienza su comercialización (Roca Jalil, 2015).



*Figura 1. Yacimiento Bentonita del Lago, Cinco Saltos (Extraída del Diario Río Negro, 2019)*

En la actualidad más del 80% de la producción de la provincia de Río Negro proviene del yacimiento existente alrededor del Lago Pellegrini, perteneciente a la empresa *Bentonita del lago* (Figura 1), dedicada a la extracción, producción y exportación de bentonita sódica natural. Ocupa una superficie de 10.000 ha y del área explorada se estima una reserva de 1.500.000 toneladas por lo cual se considera uno de los más importantes de América Latina (<http://www.bentonita-dellago.com.ar/>).

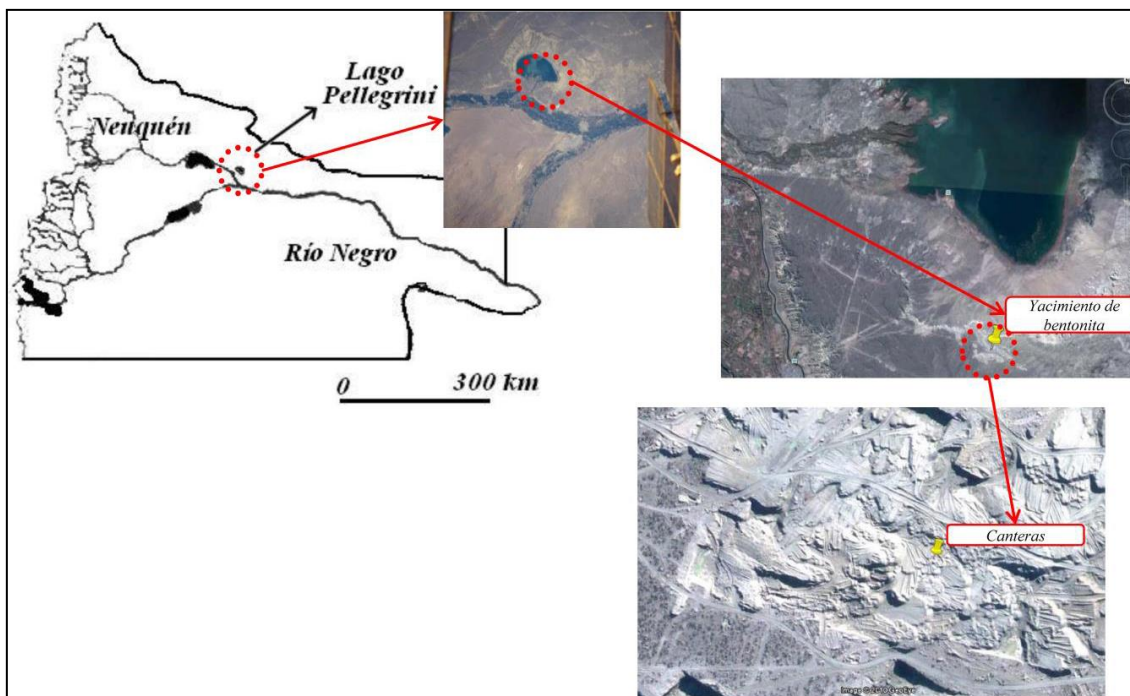


Figura 2. Ubicación geográfica del yacimiento de bentonitas. Extraído de Roca Jalil, 2015.

En el presente trabajo se utilizó el residuo de arcilla denominado RHF, que se destaca por ser un material de elevada pureza de minerales arcillosos. Dicho residuo se puede utilizar como adsorbente o como material de partida para obtener arcillas pilareadas (Maggio et al., 2015).

## Generalidades y estructura de las arcillas

Las arcillas son materiales naturales constituidos fundamentalmente por minerales de pequeño tamaño de partículas (inferiores a los 4  $\mu\text{m}$ ) que tienen la capacidad de adquirir plasticidad si el contenido de agua es apropiado y, además, se endurecen al ser secados o calcinados. Su composición química es diversa ya que comprende especies como minerales de arcilla, óxidos, hidróxidos metálicos, carbonatos, sulfatos, materia orgánica, entre otros (Bergaya & Lagaly, 2013).



Los minerales arcillosos químicamente pueden considerarse silicatos o aluminosilicatos, formados por hidrólisis natural o meteorización de los feldspatos y varios aluminosilicatos alcalinos originarios de rocas ígneas. Los más comunes son los filosilicatos, denominados así por ser estructuras laminares (Roca Jalil, 2015). Los principales elementos químicos constituyentes de los mismos son átomos de silicio (Si), aluminio (Al), hierro (Fe), magnesio (Mg), hidrógeno (H) y oxígeno (O).

Los filosilicatos son constituyentes de sedimentos y rocas sedimentarias, de los depósitos hidrotermales y de la mayoría de los suelos. En particular dentro de este grupo se encuentran las bentonitas que se conforman principalmente por montmorillonita. Son compuestos cristalinos formados por redes de oxígenos dispuestas en forma de hojas tetraédricas y octaédricas, las cuales tienen un déficit de carga dentro de ellas que conlleva a atraer cationes de intercambio para compensarlo.

Una *hoja tetraédrica* (T) se puede considerar como una red hexagonal bidimensional formada por la unión de sucesivos tetraedros adyacentes donde, en cada uno de ellos un catión central- comúnmente es  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ -se encuentra coordinado a cuatro átomos de oxígeno y, a su vez, se une a tetraedros adyacentes compartiendo tres de sus átomos de oxígeno (que se denominan oxígenos basales). Las *hojas octaédricas* (O), por su parte, están conformadas por una sucesión de octaedros constituidos por un catión central ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ ) coordinado a seis átomos de oxígeno u oxhidrilos en sus vértices donde cada octaedro se encuentra unido a octaedros adyacentes (Brigatti et al., 2013).

La conformación de estas láminas es lo que da origen a una primera clasificación de filosilicatos *tipo 1:1* (o TO) que significa que sus láminas están formadas por una hoja T y una hoja O y los *tipos 2:1* (TOT) donde sus láminas están formadas por dos hojas T y una O. Para una mejor comprensión se muestran en la [Figura 3](#) la conformación de las láminas.



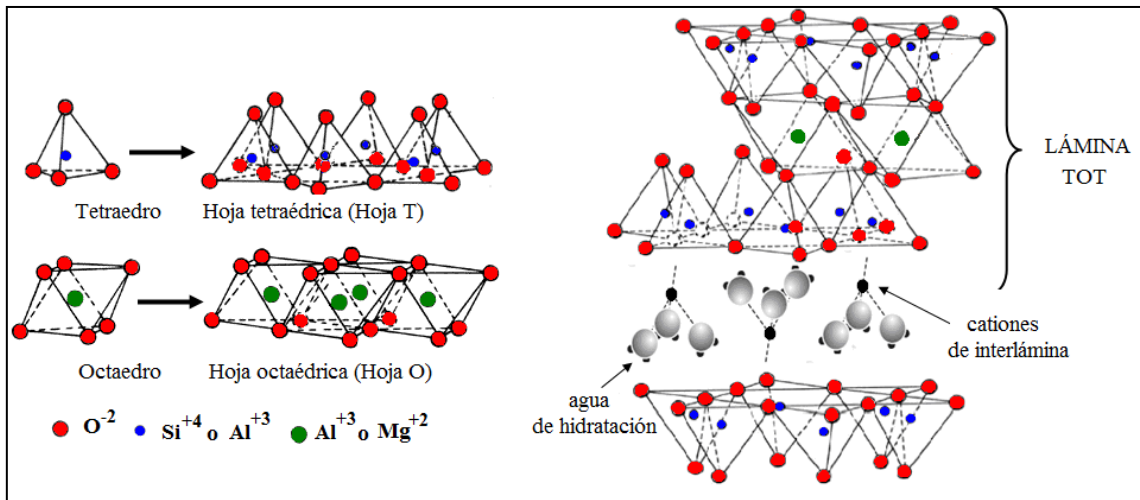


Figura 3. Lamina TOT. Extraído de Roca Jalil 2015.

Un ejemplo de arcillas tipo 1:1 son las caolinitas y las arcillas que poseen una estructura tipo 2:1 son la illita, vermiculita y esmectita. Dentro de las esmectitas se encuentra la Montmorillonita, su estructura se puede ver en la [Figura 4](#).

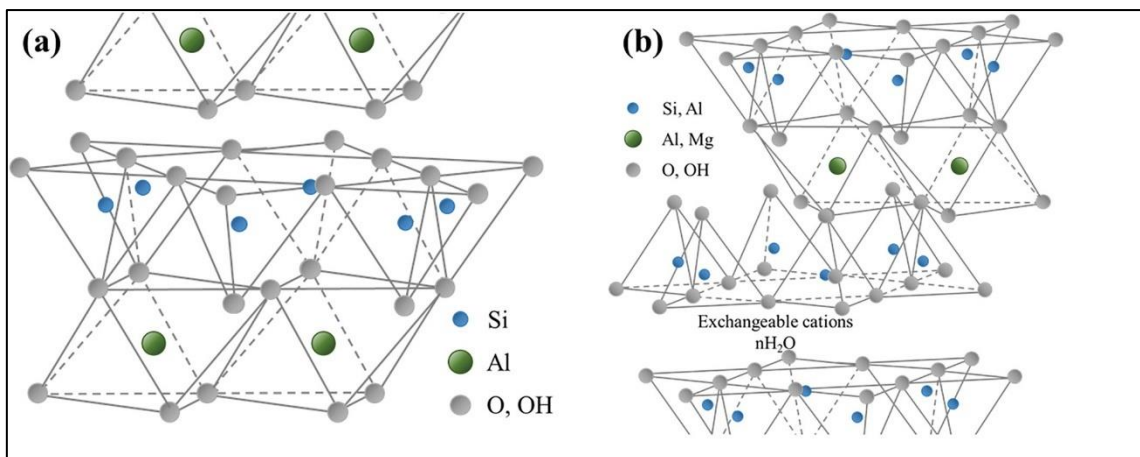


Figura 4. Estructura de (a) caolinita y (b) montmorillonita (Extraída de Pan et al., 2020)

## Propiedades de las arcillas naturales

Tanto las aplicaciones industriales como las capacidades adsorptivas de las arcillas de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas; las cuales derivan principalmente de su composición, su pequeño tamaño de partícula, su morfología laminar y la carga estructural generada por la presencia de sustituciones isomórficas en su estructura.

Dado que, si bien la mayoría de las arcillas industriales están conformadas por hojas tetraédricas y octaédricas, la disposición y composición de las mismas

generan las diferencias entre ellas (Arenivar Marroquin et al., 2012; Bergaya & Lagaly, 2013).

Por sus propiedades físicas se utilizan caolinitas para recubrimiento de papel o bentonitas en lodos de perforación y, por composición química podemos encontrar el uso de caolinitas como materia prima en la fabricación de vidrios y lutitas para la mezcla base de cemento (Arenivar Marroquin et al., 2012).

A continuación, se describen algunas de las principales propiedades físico químicas de las arcillas.

### 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 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.

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad. 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), por ello se recurre al reconocido método de BET (Brunauer, Emmett y Teller).

El procedimiento de BET para medir áreas superficiales, utiliza isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77K y se lleva a cabo con un equipo que mide, volumétrica o gravimétricamente, la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas como una monocapa por el sólido. Este método arroja valores entre 30-70  $m^2/g$  para las montmorillonitas (Yanquin et al., 2019).

### 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.

Las sustituciones isomórficas dan lugar a diferentes tipos de esmectita y provoca una carga permanente neta equilibrada por los cationes de tal manera que el agua puede moverse entre las láminas de la red cristalina; es por ello que los iones alojados en los espacios interlaminares y aquellos situados en los huecos de las capas tetra y octaédricas pueden salir fácilmente del material y ser sustituidos por otros presentes en soluciones acuosas (Molina et al., 2018).

La cantidad de cationes por peso de unidad de arcilla es medida y reportada como la CIC, es expresada en miliequivalentes del catión por 100 g de arcilla seca. En la [Tabla 1](#) se describen algunos valores comunes para diferentes clases de minerales arcillosos, siendo observable la existencia de algunos con elevados valores de CIC (montmorillonita) hasta otros donde la misma es prácticamente cercana a cero (caolinita).

*Tabla 1. Capacidad de intercambio catiónico de arcillas*

<b>Mineral</b>	<b>CIC (<math>^{meq}/100\text{ g}</math>)</b>
<b>Montmorillonita</b>	80 - 150
<b>Illitas</b>	10 - 40
<b>Clorita</b>	10 - 40
<b>Caolinita</b>	3 - 10

Si bien hay cationes de preferencia en el intercambio, es decir que tienen mayor facilidad de intercambio frente a otros, la concentración relativa de cada catión afecta considerablemente. Aquí se muestran los cationes de intercambio en orden decreciente:  $\text{H}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ . A pesar de que el catión calcio es más difícil de reemplazar que el catión sodio si la concentración del monovalente es lo suficientemente superior que la del divalente, logrará reemplazarlo.

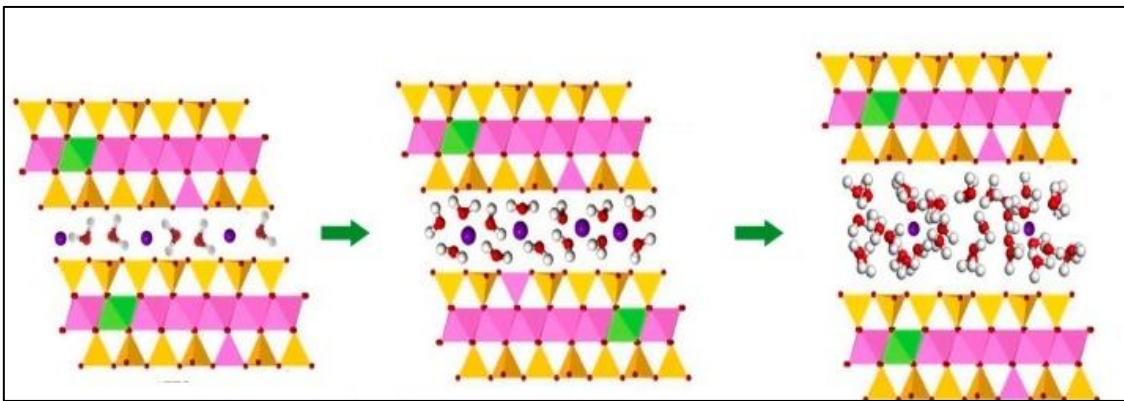
#### Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad), se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. Si la otra sustancia es el agua esta puede alojarse fácilmente en los diferentes huecos de la estructura, así como en el espacio interlaminar. Cuantos más huecos tenga la estructura de la arcilla, mayor será su capacidad de adsorción (Arenivar Marroquin et al., 2012; Schoonheydt & Johnston, 2013).

## Hidratación e hinchamiento

Como ya se mencionó la composición y naturaleza del catión interlaminar y la carga de la lámina dan lugar a diferentes esmectitas, debido a esto el grado de hidratación varía de un material a otro. La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión (Schoonheydt & Johnston, 2013).

Como se muestra en la [Figura 5](#), a medida que se intercalan capas de agua, la separación entre las láminas aumenta por el incremento de las fuerzas de repulsión electrostática, lo que puede llevar a una completa separación de las láminas, confiriendo propiedades coloidales y mayor grado de dispersión.



*Figura 5. Incorporación creciente de agua entre láminas (Adaptada de Wang et al., 2021)*

## Plasticidad

La plasticidad se puede definir como la capacidad de modificar la forma del material por acción de una fuerza exterior, subsistiendo la misma luego de retirar la causa que la produjo. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envoltura sobre las partículas laminares, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La fase líquida cumple dos papeles fundamentales, el efecto lubricante y por otro lado forma una tenue y elástica película envolvente que impide que las partículas sólidas se separen demasiado. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

## Arcillas pilareadas: Generalidades

Las arcillas pilareadas (PILC, por su acrónimo en inglés *Pillared Interlayer Clays*) fueron desarrolladas durante la crisis del petróleo de 1973 con la intención de suplir las limitaciones de las arcillas naturales como catalizadores en el craqueo de las fracciones pesadas del petróleo. Las altas temperaturas de las reacciones provocan el colapso de las estructuras laminares perdiendo así sus propiedades; razón por la cual se buscaron alternativas que permitieran brindar estabilidad térmica a los materiales arcillosos (González Villegas, 2013).

Aprovechando la alta capacidad de intercambio catiónico es posible modificar las arcillas mediante la inclusión de metales, logrando materiales con elevada capacidad térmica y, con características estructurales y texturales que las hacen más atractivas para el campo de la catálisis y la adsorción (González Villegas, 2013). Actualmente estos materiales son utilizados para diferentes aplicaciones: adsorbentes específicos para descontaminación ambiental, tamices moleculares, aislantes térmicos, entre otros (Vicente et al., 2013).

### Definición de pilarización

En 1995 Bergaya sugirió que, para que ocurra un correcto pilareado de una arcilla natural, el proceso de pilarización debe exhibir las siguientes características (Schoonheydt et al., 1999; Vicente et al., 2013)

- Durante la intercalación del oligocación inorgánico en la interlámina de la arcilla natural, debe observarse un aumento en el espaciado basal ( $d_{001}$ ) de al menos 0,7 nm 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 que permita su caracterización mediante adsorción-desorción de  $N_2$ .

Adicionalmente, la IUPAC propuso en 1999 (Pergher et al., 1999; Schoonheydt et al., 1999) que un sólido laminar pilareado debe poseer cuatro características fundamentales:

- i. Las láminas deben encontrarse separadas verticalmente impidiendo el colapso frente a la calcinación;

- ii. El mínimo espacio entre las láminas debe ser el de una molécula de  $N_2$  (0,315-0,353 nm) y éstas deben ser lo suficientemente rígidas para evitar cerrar espacios entre pilares;
- iii. Los pilares deben poseer dimensiones moleculares y encontrarse lateralmente espaciados en la interlámina por distancias de longitud molecular (distancia interpilar);
- iv. El espacio de interlámina debe ser poroso y accesible al menos a las moléculas de  $N_2$ .

## Estructura de las PILC

Las arcillas naturales son sólidos laminares que no poseen especies en la interlámina que puedan cumplir la función de pilares y, debido al tipo de especies que poseen en su interlámina, no tienen una estructura porosa definida. No obstante, 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, y, por tanto, cumplen con todas las características anteriormente mencionadas (Gil et al., 2008).

El proceso de obtención de las PILC (Figura 7) es relativamente sencillo y consiste en cambiar los cationes propios del mineral natural por oligocaciones de un agente pilareante, mediante posterior tratamiento térmico, se convierten en óxidos estables del elemento (Schoonheydt et al., 1999; Vicente et al., 2013). Estos óxidos cumplen la función de pilares en la interlámina del mismo y evitan su colapso a altas temperaturas, así como su delaminación en medios acuosos diluidos, como se puede ver en la Figura 6.

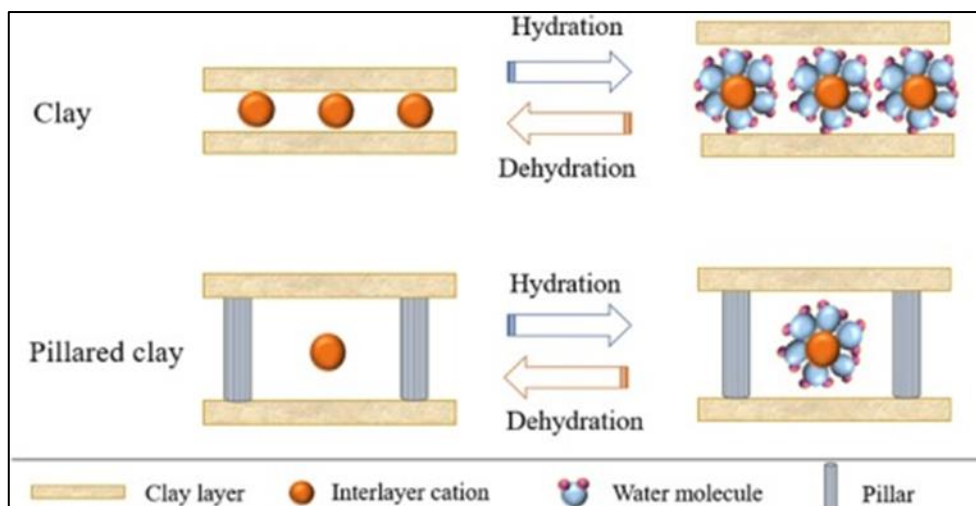


Figura 6. Esquema de la microestructura de arcilla natural y pilareada, proceso de hidratación. (Extraído de Najafi et al., 2021)



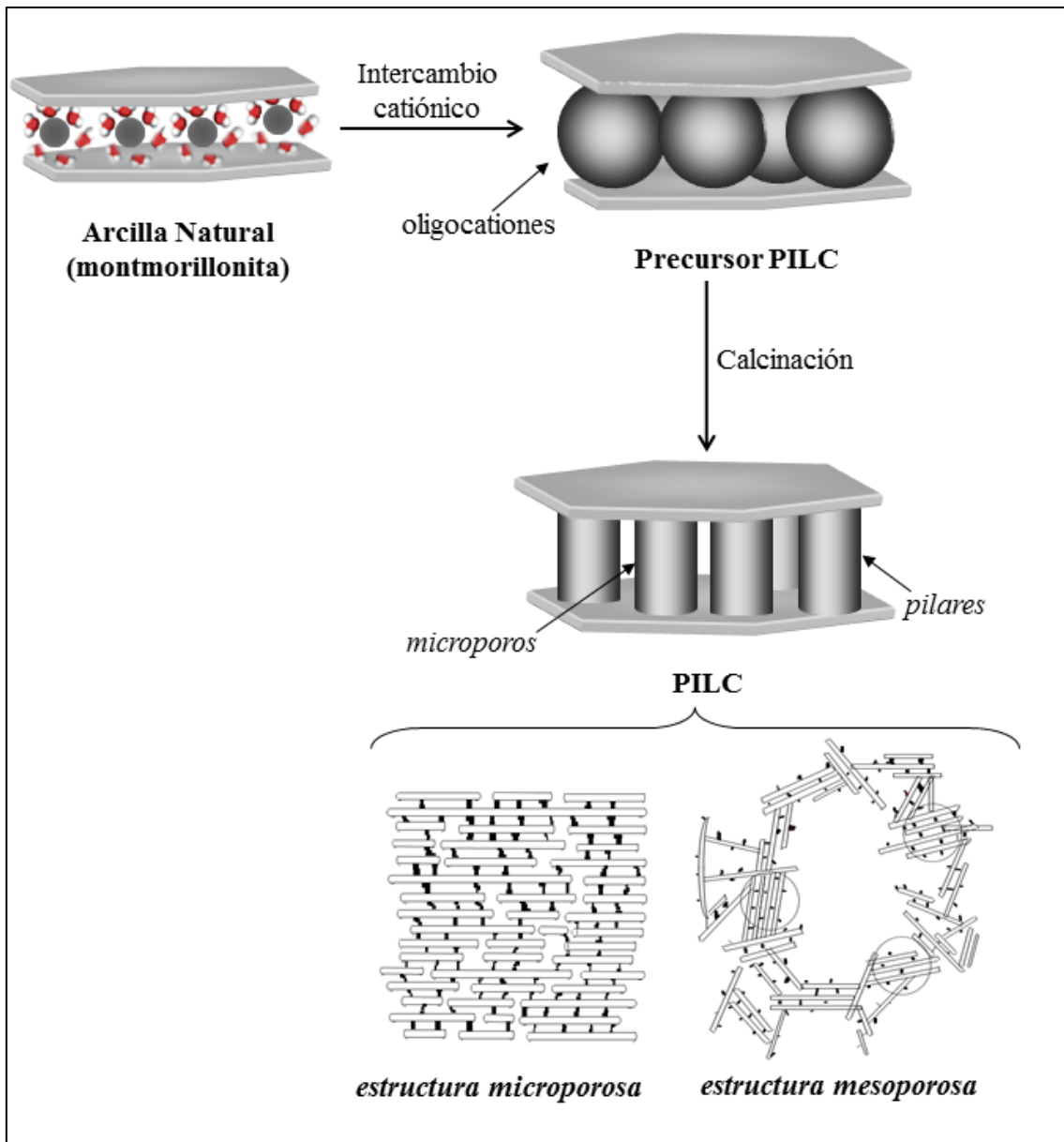


Figura 7. Esquema de síntesis de arcillas pilareadas a partir de una montmorillonita (Extraído de Roca Jalil, 2015).

Los primeros precursores fueron las denominadas arcillas intercaladas que se obtuvieron utilizando tetraalquilamonio como agente pilareante en arcillas naturales. Estos materiales poseían una estructura microporosa, pero tenían una dificultad principal: carecían de resistencia térmica. Posteriormente se utilizaron polihidroxidaciones de aluminio que, por tratamiento térmico, se transformaban en pilares de óxido de aluminio en la interlámina. Estos materiales dieron origen al desarrollo de una nueva generación de materiales donde los “pilares” le otorgaban al sólido una gran estabilidad térmica y una estructura porosa permanente (Roca Jalil, 2015).

## Arcillas Pilareadas con Hierro (Fe-PILC).

Estos materiales fueron utilizados a lo largo de esta investigación como agentes adsorbentes de contaminantes emergentes. Es por ello que se detallará brevemente la síntesis y sus características.

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, cerca de un 5 %. Es un metal de transición maleable, tenaz, de color gris plateado y magnético. Estas propiedades magnéticas lo hacen un buen promotor para la síntesis de Fe-PILC.

Las Fe-PILC fueron desarrolladas buscando mejorar las conocidas propiedades catalíticas del hierro en procesos de catálisis heterogénea tipo Fenton ó Fischer-Tropsch, se esperaba que su presencia en la micro-meso estructura del material natural favoreciera la dispersión y la presencia de especies catalíticamente reactivas (Roca Jalil, 2015).

El agente pilareante para la síntesis de Fe-PILC se puede obtener partiendo de sales inorgánicas de hierro o bien a partir de complejos orgánicos del metal. En el primer caso, el agente pilareante se obtiene por dilución e hidrólisis de sales del metal. Los primeros estudios demostraron que la montmorillonita posee la capacidad para adsorber  $\text{Fe}^{3+}$  desde una solución de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) y por ende este oligocación puede emplearse como agente pilareante (Roca Jalil, 2015).

### Síntesis de Fe-PILC

Las arcillas modificadas utilizadas en el presente trabajo fueron sintetizadas por integrantes del Laboratorio de Aguas y Arcillas con el método propuesto por Yamanaka *et al.*, 1984, con algunas modificaciones (Roca Jalil *et al.*, 2017).

En este método el complejo metálico de acetato trinuclear hierro (ATNFe) cuya fórmula estructural es  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{CH}_3\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ , es utilizado como agente pilareante, ya que con él se obtiene estabilidad térmica y superficies específicas aparentes similares a las logradas con otros oligocaciones (Roca Jalil, 2015).

Con el complejo se preparó la solución de agente pilareante que se agregó a la bentonita. Luego del envejecimiento se filtró y lavó múltiples veces. Después, se procedió a secar y posterior calcinación para así obtener la Fe-PILC. La siguiente figura esquematiza el procedimiento realizado.



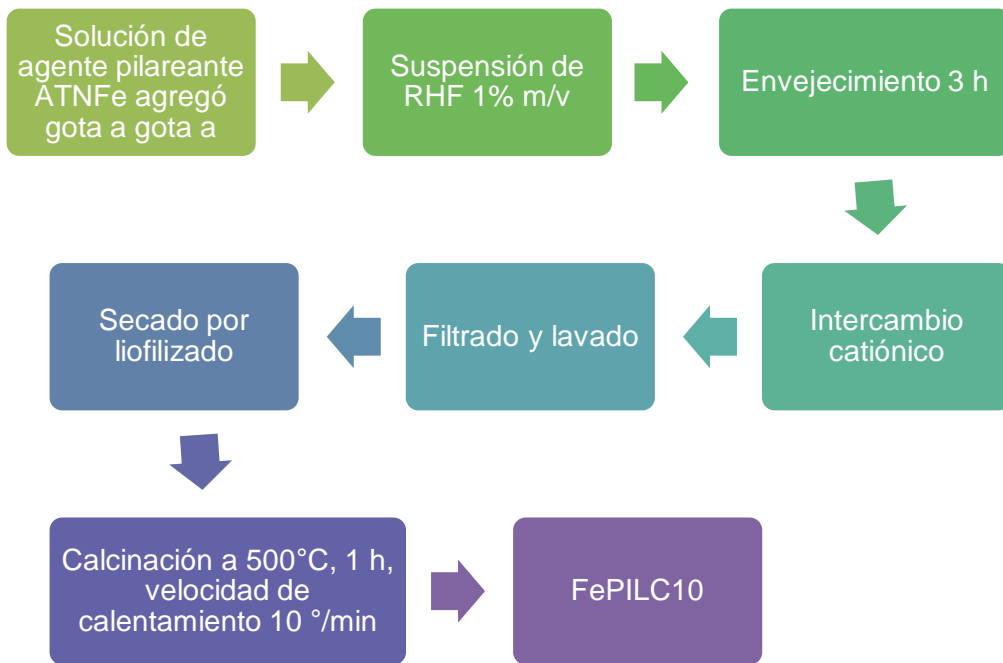


Figura 8. Esquema de síntesis de Fe-PILC10

## Técnicas para caracterizar estructura de arcillas

Son técnicas utilizadas para conocer y evaluar la estructura y composición de materiales naturales y modificados. Esta caracterización, a su vez, permite determinar la especie, composición mineralógica y propiedades físico-químicas del material natural, así como las modificaciones en las mismas obtenidas en el material sintetizado lo cual es fundamental para evaluar sus posteriores aplicaciones.

### Difracción de rayos X

Es una de las técnicas más utilizadas en la determinación de minerales arcillosos, 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 (Roca Jalil, 2015). Esta técnica se aplica tanto para obtener la composición mineralógica de las bentonitas naturales, su identificación y su semi-cuantificación como para evaluar los cambios producidos en los materiales sintetizados.

Ocurre difracción cuando una onda se encuentra con una serie de obstáculos separados regularmente que son capaces de dispersarla y están separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda incidente. Cuando dos o más ondas son dispersadas puede darse interacción constructiva o destructiva entre las fases. Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de muy alta energía y corta longitud de onda. Al incidir en un sólido parte de estos son dispersados a causa de los electrones de los átomos o iones del material (Callister, 1995).

La Ley de Bragg describe este suceso:  $n \lambda = 2 d \sin \theta$ ; donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  la longitud de onda del haz incidente,  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo de incidencia del haz.

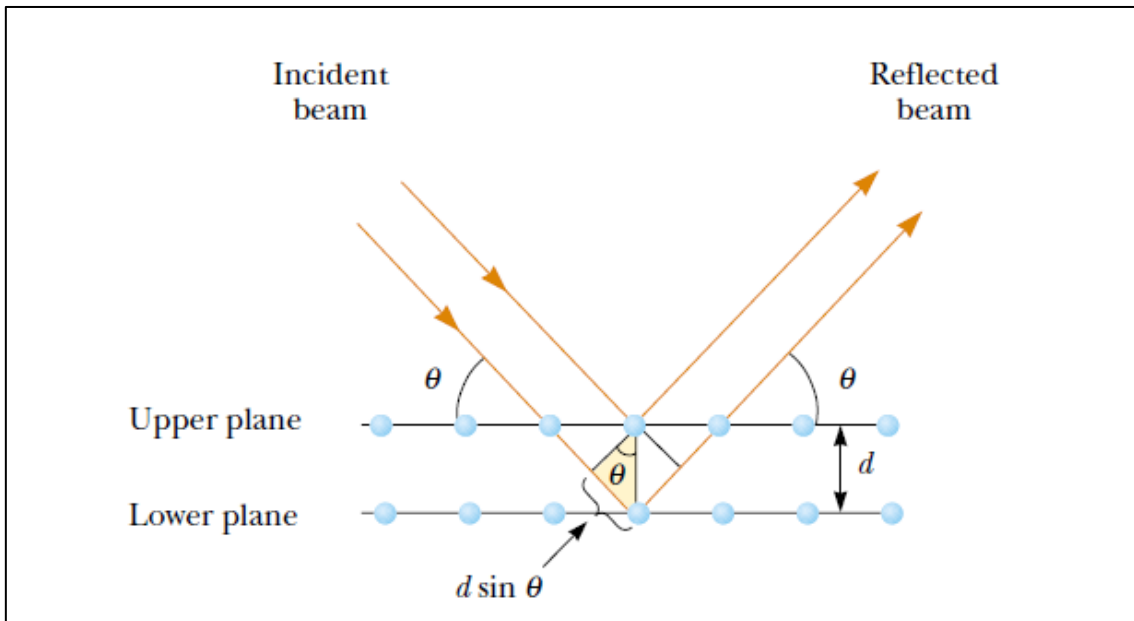


Figura 9. Ley de Bragg (Halliday, Resnick, Krane, 5th edition)

### Material y métodos

El procedimiento se llevó a cabo en un Difractómetro de rayos X, modelo DII max de RIGAKU Geigerflex. Este dispositivo cuenta con un filtro de Níquel, un goniómetro horizontal y un ánodo de Cobre del cual se emitió la radiación  $K\alpha$ , cuya longitud de onda fue de 1.54 nm. El movimiento de electrones para lograr la radiación se consiguió aplicando una tensión de 40 Kv y una corriente de 20 mA. Se realizaron barridos en  $2\theta$  desde  $2^\circ$  a  $70^\circ$ , con un paso de 0.02 y a una velocidad de  $2^\circ/\text{minuto}$ .

### Resultados y discusiones

El difractograma de RHF mostrado en la [Figura 10](#), presenta un pico que se corresponde con un espaciado basal ( $d_{001}$ ) de 1,25 nm, lo que a su vez indica que la esméctica es sódica, es decir, el catión prioritario de la interlámina es el  $\text{Na}^+$ . En cuanto a Fe-PILC10, no se cuenta con su difractograma al momento de presentar este trabajo, debido a que no se dispone de los servicios de un equipo que permita analizar muestras que presenten Fe en su estructura.

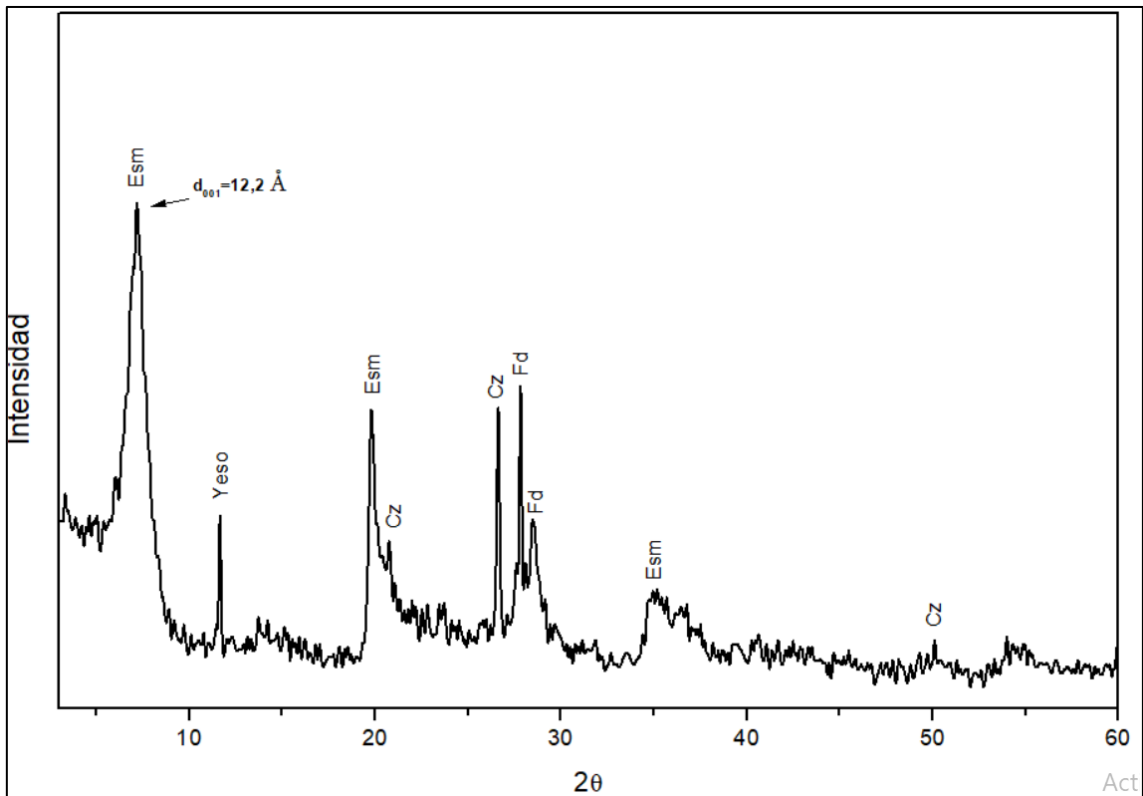


Figura 10. DRX de arcilla natural RHF

En la [Tabla 2](#), se muestran los porcentajes en peso de la composición de la arcilla natural RHF los resultados muestran el grado de pureza de la muestra siendo del 90,5% en montmorillonita.

Tabla 2. Composición porcentual de la arcilla natural RHF

Muestra	Mineral arcilloso	Cuarzo	Yeso	Plagioclasa
RHF	90,5	3,2	0,7	5,6

Análisis textural: Adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

Realizar la caracterización textural de los materiales naturales y pilareados es sumamente importante debido a que estas se encuentran directamente relacionadas con sus capacidades de adsorción.

En las arcillas el valor del área superficial no puede medirse directamente y se recurre al método de BET; el cual permite encontrar los parámetros que

describen la superficie del sólido, mediante el uso de isothermas de adsorción con  $N_2$ , calculando la cantidad adsorbida en monocapa (Rouquerol et al., 2014).

El equilibrio pertinente entre las moléculas adsorbidas y las moléculas de gas depende de la presión y la temperatura. Al fijar la temperatura y registrar el volumen adsorbido en condiciones estándar de presión y temperatura, a 273K y 1 atm, por gramo de sólido en función de la presión relativa del gas, se obtiene la isoterma de adsorción (Roca Jalil, 2015).

## Materiales y métodos

Para la obtención de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  se utilizó un equipo manométrico comercial ASAP 2010 de Micromeritics y previo a esto se desgasaron a 200°C las muestras durante 12 horas. Con el método BET se calculó la Superficie Especifica Aparente ( $S_{BET}$ ). El volumen total de poros ( $V_T$ ) se obtuvo mediante la regla de Gurvich a una presión relativa de 0.97 y el de microporos ( $V_{\mu p}$ ) con el método de  $\alpha s$ -plot, mientras que el volumen de mesoporos ( $V_{mp}$ ) se obtuvo por diferencia entre  $V_T$  y  $V_{\mu p}$  (Rouquerol et al., 2014).

## Resultados y discusiones

En la [Figura 11](#) se representan los resultados obtenidos, seguido de la [tabla 3](#) con los resultados de las propiedades texturales

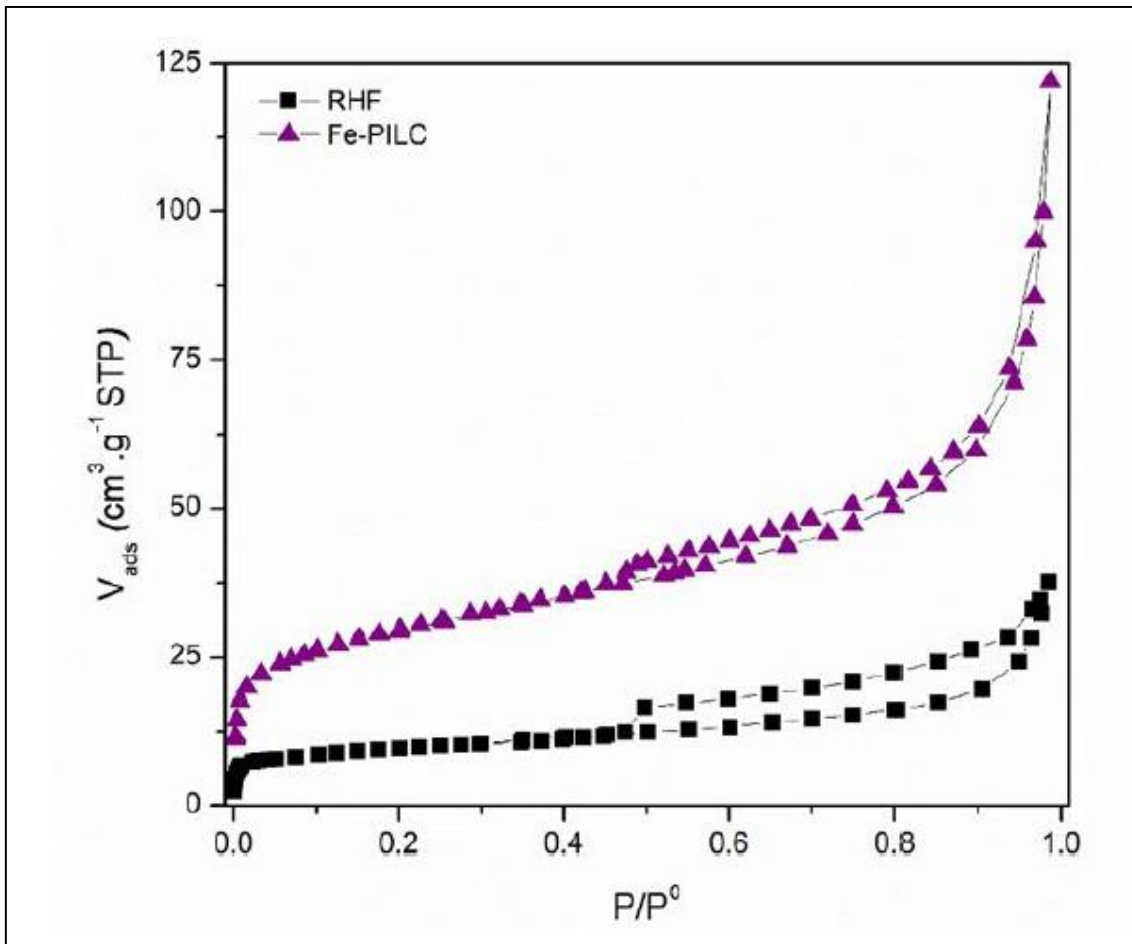


Figura 11. Isotherma de Adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77°K (Extraído de Pugliese, 2021).

La isoterma obtenida para el material natural puede clasificarse, según la IUPAC, como Tipo II. En la misma se observa un ciclo de histéresis, lo cual indica que el proceso de adsorción y desorción son diferentes. Esto es característico de los minerales arcillosos y se asocia a la presencia de mesoporos en los espacios interpartícula. En el caso de Fe-PILC, la isoterma puede clasificarse como Tipo I y II. La primera clasificación se evidencia en el aumento abrupto del volumen de N<sub>2</sub> adsorbido asociado a los microporos y el Tipo II se relaciona con el aumento del mismo en la región de multicapas.

Tabla 3. Análisis textural de la arcilla natural (RHF) y arcilla pilareada Fe-PILC10.

	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_T(cm^3/g)$	$V_{\mu p}(cm^3/g)$	$V_{mp}(cm^3/g)$
<b>AN</b>	33	0,046	0,007	0,039
<b>Fe-PILC10</b>	107	0,134	0,029	0,105

Los valores de la [Tabla 3](#) evidencian el aumento de la porosidad en el material pilareado con respecto a RHF, observándose una mayor contribución de los mesoporos a la misma. En el caso de Fe-PILC10 se observa un aumento de  $S_{BET}$  de aproximadamente 3 veces respecto del material natural, generado fundamentalmente por el aumento de microporos en el material pilareado.

### [Espectroscopia Infrarroja \(FTIR\).](#)

Las técnicas espectroscópicas de absorción no destructivas como las de infrarrojo, ultravioleta o rayos X en general son utilizadas con el fin de caracterizar sustancias. Se pueden realizar utilizando muestras sólidas, líquidas o gaseosas.

La región del infrarrojo se encuentra por debajo de la UV-visible entre 12000 y  $10\text{ cm}^{-1}$ , aunque los instrumentos más comúnmente utilizados trabajan en una región que va desde 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ ; por lo cual no son suficientemente energéticas para producir transiciones energéticas, solo se generan vibraciones en las moléculas.

Un espectro de infrarrojo se obtiene al hacer pasar radiación a través de una muestra que será absorbida en cierta cantidad. Cada pico presente en dicho espectro evidencia la energía asociada a la frecuencia vibracional de una parte de la molécula (Serrano, 2009).

En el caso de los minerales arcillosos un espectro de IR puede servir como “huella digital” de un mineral, pero también da información acerca de la estructura e incluso puede dar indicios de las sustituciones isomórficas presentes (Roca Jalil, 2015).

### [Materiales y métodos](#)

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), para los materiales mencionados, fueron obtenidos en la región de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras fueron examinadas siguiendo la técnica en pastillas soportadas sobre KBr en una relación del 1 % m/m (3mg/300 mg KBr).

### [Resultados y discusiones](#)

En la [Figura 12](#) se presentan los espectros IR obtenidos para el mineral arcilloso original, RHF, y el mineral modificado mediante pilarización, Fe-PILC10:

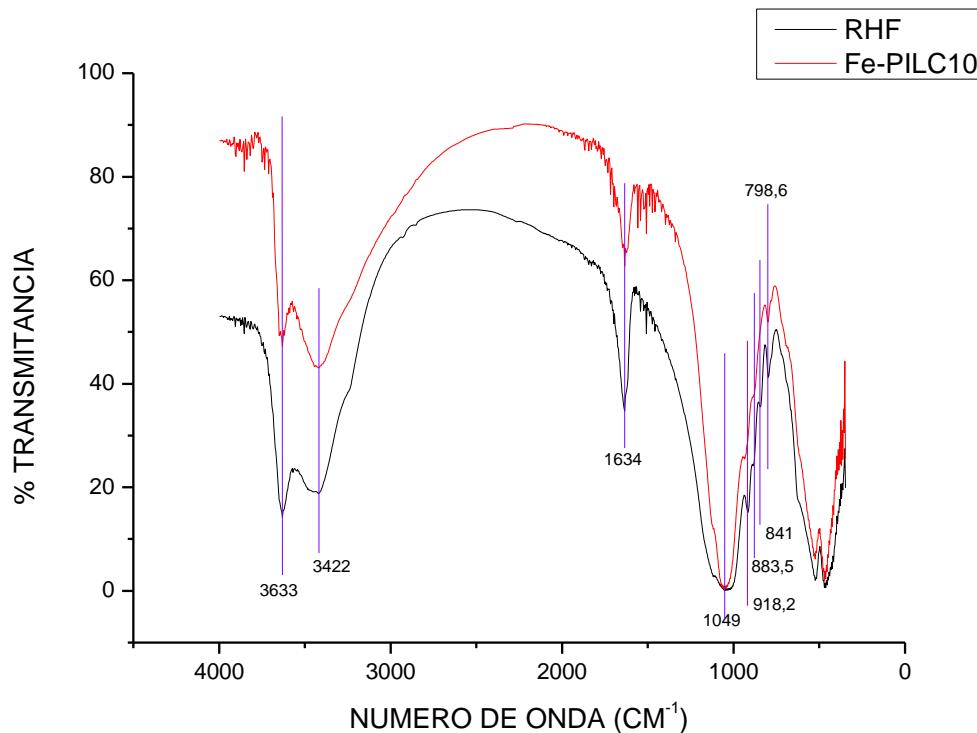


Figura 12. Espectro IR de arcilla natural RHF y arcilla pilareada Fe-PILC10

Cuando se comparan los espectros de la Fe-PILC10 con los de la RHF, se observan casi una total coincidencia en todo el rango evaluado, siendo la diferencia más importante el desplazamiento de la señal a  $918\text{ cm}^{-1}$  y la desaparición de la señal a  $841\text{ cm}^{-1}$ ; esta puede atribuirse a las deformaciones en la capa octaédrica, relacionado con el proceso de pilarización.

Para la arcilla natural se encuentran señales típicas características de las montmorillonitas: a los  $3633\text{ cm}^{-1}$  se halló una señal correspondiente con los estiramientos de los enlaces OH asociados al Al, la banda correspondiente a los  $3422\text{ cm}^{-1}$  se asocia tanto a los enlaces OH del agua de hidratación como así también al grupo SiOH (Brito et al., 2018). Las moléculas de agua además muestran una señal importante cerca del  $1634\text{ cm}^{-1}$ , consecuencia de la deformación de los hidroxilos propios de la molécula.

La señal más intensa a  $1049\text{ cm}^{-1}$ , es atribuida a las vibraciones de alargamiento de las uniones Si-O y la banda en  $529\text{ cm}^{-1}$  a Si-O-Al. La vibración de flexión del grupo OH coordinado a los cationes en  $910\text{ cm}^{-1}$  es establecida para AlAlOH y en  $841\text{ cm}^{-1}$  para AlMgOH.

La señal en  $798,6\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración del enlace Si-O (Vargas-Rodríguez et al., 2008). En la Figura 13, se ve con mayor detalle la región diferenciada en los espectros de RHF y Fe-PILC10.



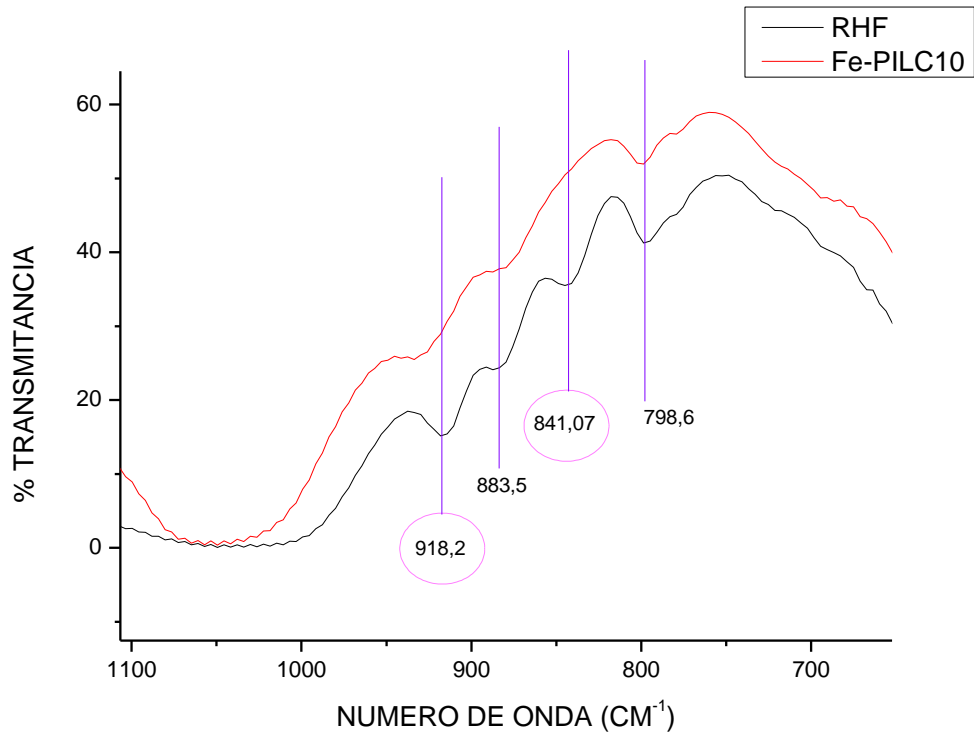


Figura 13. Principal diferencia de espectros

# FANGOS DE COPAHUE



En el noroeste de la provincia de Neuquén se encuentra el centro termal Copahue, un sitio donde la actividad volcánica produce manifestaciones tales como fumarolas, manantiales calientes, conos de barro y lagunas. Estas producen materiales que tienen usos terapéuticos y en su composición se encuentran importantes cantidades de minerales arcillosos, razón por la cual resultan sistemas adsorbentes de interés para poder compararlos con arcillas naturales y modificadas. Copahue en lengua mapuche significa “lugar de azufre” y fueron los Pehuenches quienes descubrieron que las emanaciones de suelo tenían propiedades curativas.

En 1975 comenzó a construirse el complejo de balneoterapia y en 1983 se habilitaron las instalaciones del complejo. En 1988 se crea EPROTEN (Ente Provincial de Termas del Neuquén) por medio de la Ley 1762, con el objetivo de administrar, promocionar, proteger y fiscalizar el uso, aprovechamiento y desarrollo de las fuentes de agua termo-minero-medicinales y los fangos terapéuticos de dominio y jurisdicción provincial.

La característica más destacada es la presencia de azufre, en diversos modos de aparición, junto con las aguas ácidas de la mayoría de las lagunas. El contacto de los materiales sólidos de la superficie con las aguas ácidas y los gases que burbujan desde la profundidad originan materiales semisólidos de color, olor y consistencias características, que tienen un enorme potencial en el tratamiento de diversas dolencias (Baschini et al., 2010; Baschini et al., 2018; Monasterio et al., 2015; Roca Jalil et al., 2020; Vela et al., 2018).

En el centro termal Copahue, los fangos maduran naturalmente en el fondo de las lagunas de aguas mineromedicinales y contienen importantes cantidades de S, Fe, Mg y sílice, entre otros elementos y minerales que benefician la salud de las personas (Termas de Copahue). En todos los fangos naturales que se utilizan allí el contenido acuoso es del orden del 45 a 60 % de la masa total del mismo. En el complejo se pueden encontrar distintos tipos de fangos, que provienen de distintas lagunas, con diferentes características y usos.

## **Lagunas**

- ✓ La Laguna Sulfurosa Madre (LS) se encuentra ubicada en la zona central y la temperatura de sus aguas en la superficie del orden de los 50 a 70 °C, resultando un sistema ácido, aunque no excesivamente.
- ✓ La Laguna Verde (LV) debe su nombre y sus principales características a la presencia de algas que crecen en ella. En esta laguna el contenido natural de azufre es bajo, las aguas son neutras o levemente ácidas y su temperatura ronda los 20 °C.

- ✓ Laguna del chanco (LCH) cuyas aguas son las más ácidas de este sistema, con valores de pH cercanos a 2, y una temperatura agradable cercana a la corporal, la cual ronda los 35 °C.
- ✓ Laguna de maduración (LM) cuyas aguas ácidas y calientes resultan muy activas en relación a producir modificaciones en los minerales. En sus aguas se elaboran fangos madurados a partir de mezclas de arcillas regionales y el agua de la misma. Estas se dejan en contacto por al menos 6 meses a fin de que se produzcan los fenómenos físicos, químicos y biológicos, y se obtengan las características de los peloides (Gamboa Alcaraz, 2018; Maggio, 2016; Monasterio et al., 2015).

En el centro termal establecido en la localidad de Copahue, los médicos utilizan los fangos que se producen *in situ* (fangos de origen natural) para el tratamiento de diversas dolencias. El problema que surge es que estas reservas naturales se agotan, por lo que se comenzó a preparar fangos madurados a partir de la mezcla de materiales arcillosos naturales con aguas mineromedicinales (Gomez Sbrolla, 2018; Vela et al., 2018). Esta experiencia se ha desarrollado a partir de investigaciones conjuntas llevadas a cabo entre el Ente Provincial de Termas del Neuquén (EPROTEN) y la Universidad Nacional del Comahue.

La geoquímica de estas aguas (como la temperatura, pH, iones predominantes, sales solubles y residuo sólido) tiene una fuerte influencia en las características y en el comportamiento del peloide resultante (Baschini et al., 2010; Baschini et al., 2018).

Dentro de las arcillas, las bentonitas son las que resultan apropiadas para la elaboración de fangos terapéuticos, es por ello que en las mezclas de maduración se encuentra en mayor proporción; esto se debe al elevado índice de hinchamiento que presenta, a la alta plasticidad y calor específico, que hacen que mejoren las propiedades físicas y térmicas (Sanchez Espejo, 2014).

### Composición de acuerdo al tamaño de partículas

Las partículas que componen la fase sólida pueden clasificarse de acuerdo a su tamaño, considerando que las de tamaño superior a los 2 mm se denominan arena, las de tamaño entre los 2 y 0,002 mm forman lo que se llama limo, y aquellas inferiores a los 0,002 mm conforman la fracción arcillosa.

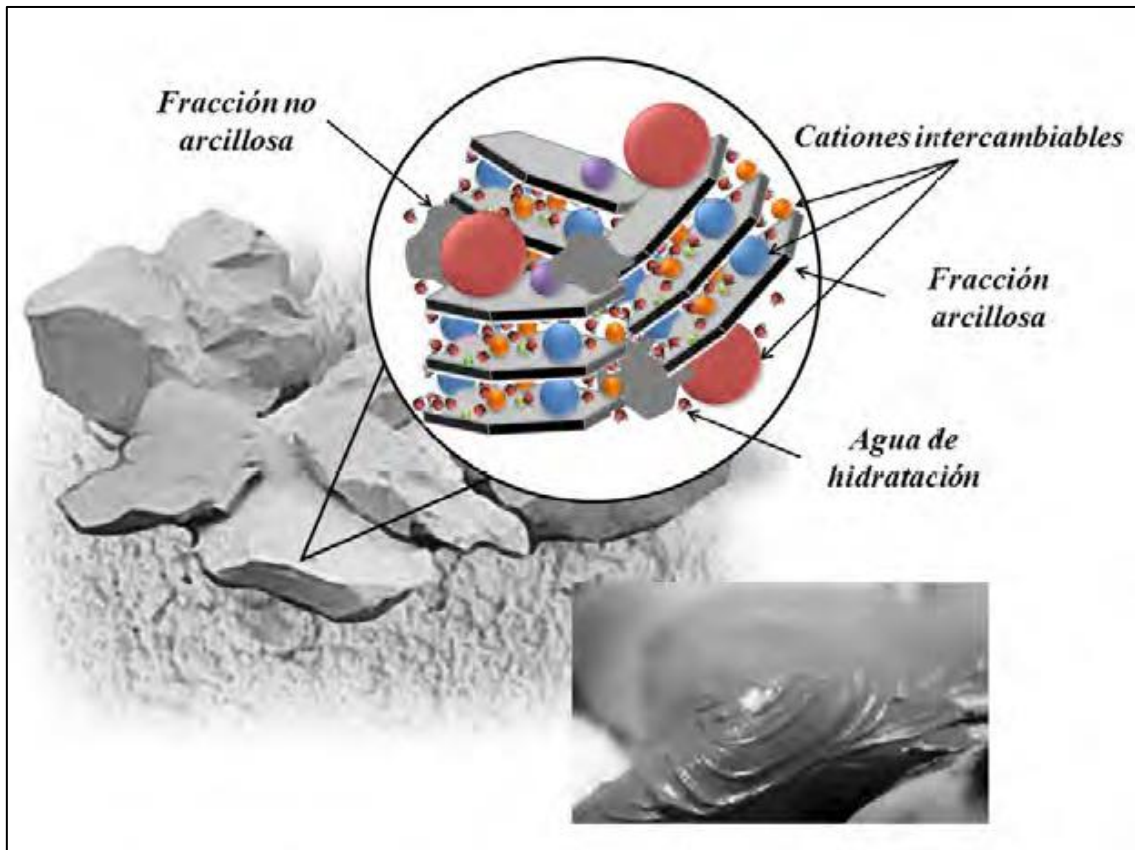


Figura 14. Esquema de composición de fangos (Adaptada de Baschini et al., 2018)

Los fangos de Copahue contienen esencialmente partículas que mayoritariamente presentan tamaño limo arcilloso.

En cuanto a los fangos madurados, cuyos materiales de partida son arcillas regionales, se logra un peloide con menores tamaños de partícula que los naturales.

### Composición mineralógica

Resulta interesante identificar cuáles son los minerales específicos que conforman la fase sólida de los peloides. Esta contiene partículas de tamaños diversos y, se caracteriza por la clase de minerales que la componen, eso implica el tipo de material, su organización química, si tiene o no carga.

La fase sólida en conjunto con los microorganismos, algas y el componente acuoso confieren a la mezcla una consistencia fluida y colores verdes a grisáceos con predominancia de estos últimos (Lucero, 2012; Sanchez et al., 2019).

La composición mineralógica dominante comprende minerales arcillosos (caolinitas y esmectitas), azufre elemental ortorrómbico, alunita, sílice en forma de cristobalita, ópalo -A y cuarzo, feldespatos (potásico y plagioclasa), cuarzo y pirita e hidróxidos de hierro.

Algunos de esos componentes destacados son (Baschini et al., 2018):

- Caolinita: este mineral arcilloso suele tener un tamaño de partícula de alrededor de 5  $\mu\text{m}$  (0,005 mm) de diámetro.
- Esmectita: tienen menor tamaño de partícula que los caolines, mayor cantidad de átomos participando de la estructura, y cargas permanentes negativas en su superficie.
- Azufre: La cantidad de azufre en los fangos naturales de Copahue llega a formar el 50 % del material correspondiente a la fase sólida, mientras que, en los madurados a partir de las arcillas, en la laguna de maduración, alcanza valores del 5 %, valor que se debe al periodo de contacto de la mezcla de arcillas con la fase acuosa.
- Pirita: sulfuro de hierro. Suele presentarse en tonos dorados, sin embargo, en algunas presentaciones toma un color algo más grisáceo.
- Alunita: sulfato de aluminio y potasio, tiene un característico color amarillo.
- Anatasa: su color oscuro puede ser uno de los responsables del color gris de los fangos.

Los minerales de arcilla y los componentes orgánicos presentan cargas de superficie que pueden deberse a:

- ✓ La estructura del mineral: se trata de cargas permanentes ya que son independientes de las condiciones del medio. Suelen ser negativas, aunque hay casos positivos, como la clorita.
- ✓ Roturas en bordes y en los grupos funcionales: dependen de las condiciones de pH, es decir que se trata de cargas variables.
- ✓ Cargas localizadas en los bordes del mineral: en los que se producen roturas, como el caso de las caolinitas.
- ✓ En componentes orgánicos: la disociación y unión con iones  $\text{H}^+$  afecta a los grupos funcionales hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH), fenólico, (- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) y amina (- $\text{NH}_2$ ) de dichos componentes.

## Espectros IR

Se realizaron espectros infrarrojos utilizando el mismo equipo y técnica antes descrita, a los fangos provenientes de las lagunas del complejo termal Copahue.

## Resultados y discusiones

Las siguientes figuras muestran los espectros IR de las lagunas antes mencionadas, en los mismos se han delimitado y marcado algunas de las principales señales que permiten identificar que composición tienen los fangos.

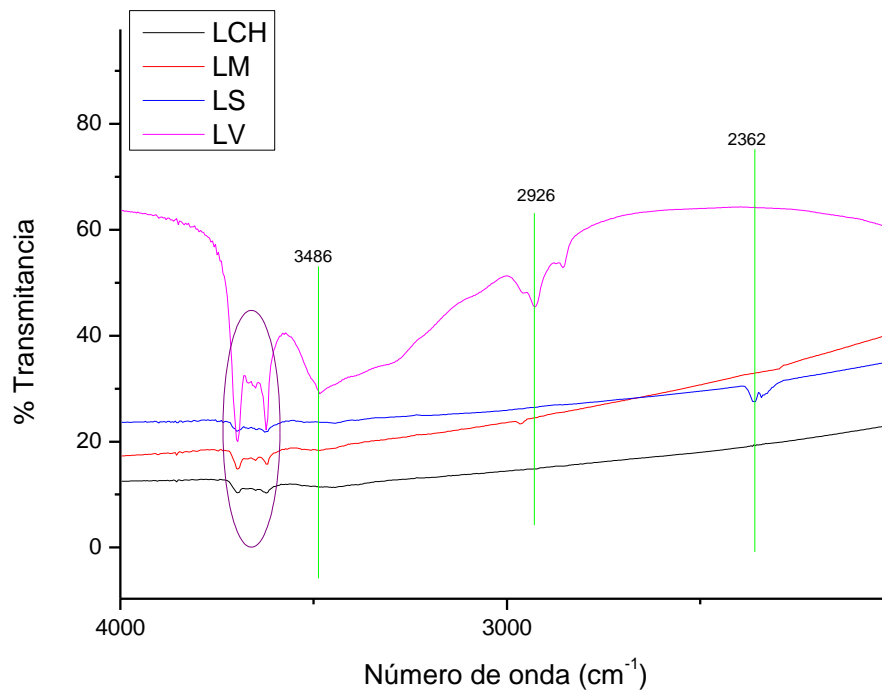


Figura 15. Espectros IR de fangos a números de onda entre 4000 y 2000 cm<sup>-1</sup>

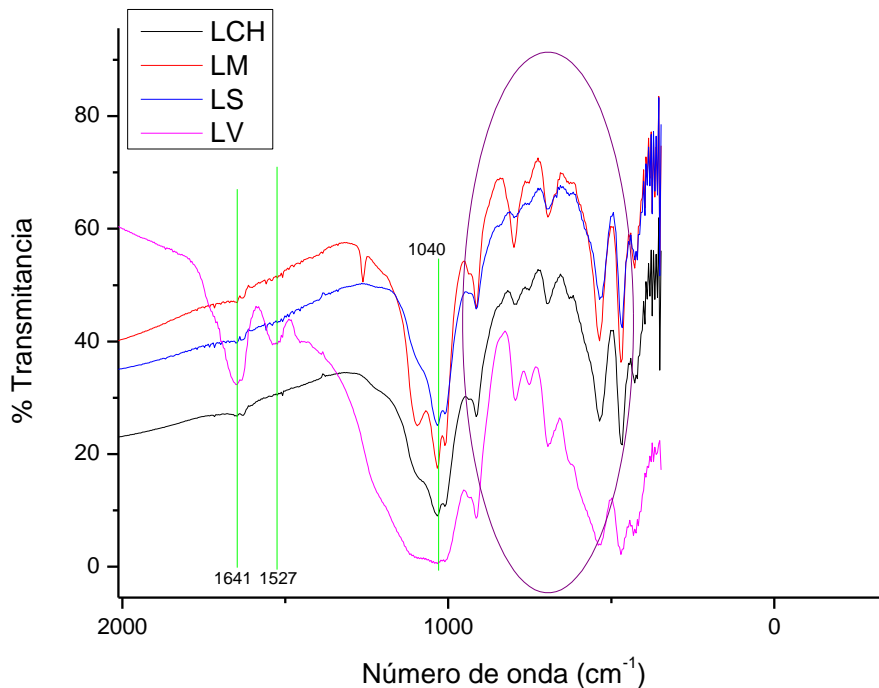


Figura 16. Espectros IR de fangos a números de onda por debajo de los 2000  $\text{cm}^{-1}$

Las Figuras 15 y 16 se han marcado regiones que corresponden a señales típicas de los materiales tipo caolinita (Madejová et al., 2017), la primera aproximadamente a los  $3600 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de los enlaces OH, la otra zona de los  $1400$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , que se corresponden con los enlaces Si-O entre  $1120$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$  y los enlaces Si-O-Si entre  $1040$  y  $1030 \text{ cm}^{-1}$ ; como así también a los  $900 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes con los enlaces de  $\text{Al}_2\text{OH}$  (Brito et al., 2018).

La señal de  $1040 \text{ cm}^{-1}$  puede deberse tanto a bentonita como a caolinita y es debida a los enlaces Si-O, hay otras señales a menores número de onda debidas a bentonitas.

En todos los espectros vemos en mayor o menor medida las señales producto del agua presente en los fangos. Estas se corresponden con los siguientes números de onda  $3486 \text{ cm}^{-1}$  y  $1615 \text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro de la Laguna verde podemos notar las señales debidas a la materia orgánica (algas) presentes en los fangos; dichas señales se dan a  $2926 \text{ cm}^{-1}$  y  $1527 \text{ cm}^{-1}$ .

Las señales de  $1641$  y  $1537 \text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones del enlace carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) y de los enlaces ( $-\text{NH}$ ) de las amidas presentes en las proteínas.



# EPECUÉN



**Villa Epecuén** es el nombre de un pueblo turístico argentino en ruinas, ubicado a 7,3 km de la ciudad de Carhué, en el partido de Adolfo Alsina provincia de Buenos Aires, fue fundada en 1921 a orillas del lago del mismo nombre, y llegó a tener cerca de 1.500 habitantes. En 1985 una inundación provocada por una crecida del lago sumergió al pueblo completamente bajo el agua, obligando que se evacuara a casi toda su población. Posteriormente en los últimos años el agua comenzó a retirarse, dejando a la vista las ruinas de la ciudad, que se han convertido por sí mismas en un atractivo turístico.



*Figura 17. Ruinas de villa Epecuén*

### Fangos de Epecuén

La laguna o lago Epecuén es un espejo de agua perteneciente a la cuenca endorreica del sistema de las Encadenadas del Oeste. Es la sexta y última de las lagunas del mencionado sistema, así como la más extensa en superficie. Recibe los aportes de la laguna La Paraguaya a través de un canal y de varios arroyos como el Pigüé y el Pull Grande, que bajan de las sierras del sistema de Ventania. Su condición de última laguna del sistema hace que el nivel de sus aguas varíe constantemente.

Las aguas de Epecuén tienen una concentración de entre 180 y 200 gramos de sal por cada litro, más de seis veces la que se encuentra en el mar.

<https://www.lanueva.com/nota/2014-2-9-0-6-0-epecuen-y-todas-las-bondades-de-sus-aguas-curativas>)

A principios de 1800 la laguna ya era famosa por las propiedades curativas de sus aguas debido a que estas poseen una mineralización superior a las de otros lugares del mundo. Cloruros y sulfatos, mediante procesos fisicoquímicos, producen óptimos resultados en enfermedades reumáticas, de la piel, anemias, diabetes, etc.

El primer análisis de sus aguas, fue en 1886, a diez años de la fundación de Carhué, y fue realizado por un químico italiano quién quedó maravillado por la riqueza mineral de las mismas y constató que la salinidad era superior en 10 a 1 respecto al agua de mar, es decir que, poseía 340 g/L de sales, 202 g de cloruro de sodio, 137 g de sulfato de sodio y 1 g de carbonato de sodio (Corti H., 1925).

El fango de Epecuén por las características minerales que le aporta el agua, proporciona elementos hidratantes y nutritivos que compensan la falta de minerales por mala alimentación y contiene minerales arcillosos en su composición, así como un alto contenido de sales. Resulta otro sistema de interés para analizar las propiedades adsorbentes que pueda presentar este material.

El fango se utiliza por su efecto analgésico, sedante, antiinflamatorio, para el reuma crónico, artrosis, mialgias y neuralgias (Revista La nueva, 2014).

#### Estudios de caracterización

El siguiente espectro IR corresponde a los fangos comerciales de la Laguna Epecuén:

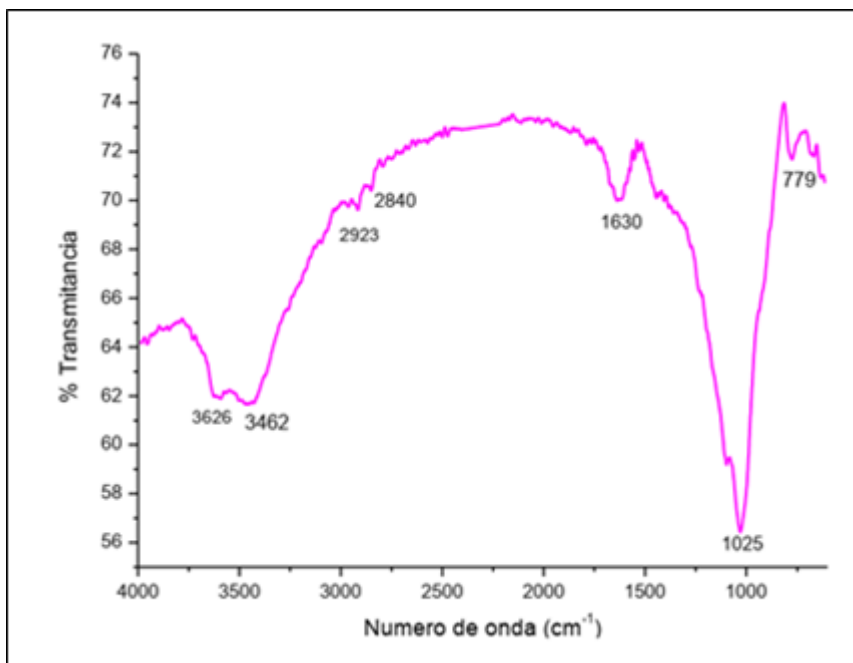


Figura 18. Espectro IR de fangos comerciales de Epecuén (Extraído de Dietrich, 2014)

Entre las señales presentes en estos materiales aparecen las características de montmorillonita con agua de hidratación, así como de caolinita; resultando materiales adsorbentes similares a los mencionados en los ítems anteriores, pero con la salvedad que, en este caso, la elevada presencia de sales en la composición, genera sistemas de pH alcalinos.

Para los fangos de Epecuén la capacidad de intercambio catiónico es de 9,4 mg/100 g (Dietrich, 2014) valor que es muy similar a los valores correspondientes a caolinitas, pero es muy bajo en relación a los valores reportados para bentonitas, cercanos a los 84 mg/100g.

# **DICLOFENAC SODICO**



Existen tres términos que a menudo son utilizados como sinónimos, a pesar que tengan significados diferentes; estos son fármaco, medicamento y droga (Goodman&Gilman, 2007).

Un fármaco es toda sustancia química que al interactuar con un organismo vivo da lugar a una respuesta, sea esta beneficiosa o tóxica para el mismo. Un medicamento es un fármaco con fines medicinales. Droga, en sentido clásico, se refiere a aquella sustancia generalmente de origen vegetal tal como la ofrece la naturaleza u obtenida a partir de manipulaciones sencillas. También se utiliza incorrectamente el término droga como medicamento debido a la traducción literal del inglés "*drug*" (Brunton et al., 1967). La principal forma de clasificarlos es según su función o efecto: analgésicos, antiinflamatorios, antialérgicos, anestésicos, antibióticos, antidepresivos, anticonceptivos, entre otros.

El diclofenac, es un fármaco antiinflamatorio y analgésico cuya denominación mediante la nomenclatura IUPAC es la siguiente:

Acido 2-{2-[(2,6diclorofenil) amino]fenil} acético

El objetivo de desarrollar el diclofenac sódico (DCS) fue sintetizar un antiinflamatorio no esteroideo (AINE) con elevada actividad y excelente tolerancia. La denominación AINE hace referencia a su estructura química y mecanismo de acción.

La estructura espacial y atómica del diclofenac influye en la unión con los receptores. Además, la estructura electrónica controla las interacciones específicas entre la droga y sus receptores, presentando un grupo ácido carboxílico (o carboxilato), que puede presentar interacciones más relevantes en contacto con los minerales. Su distribución espacial, así como sus dimensiones, se observa en la [Figura 19](#):

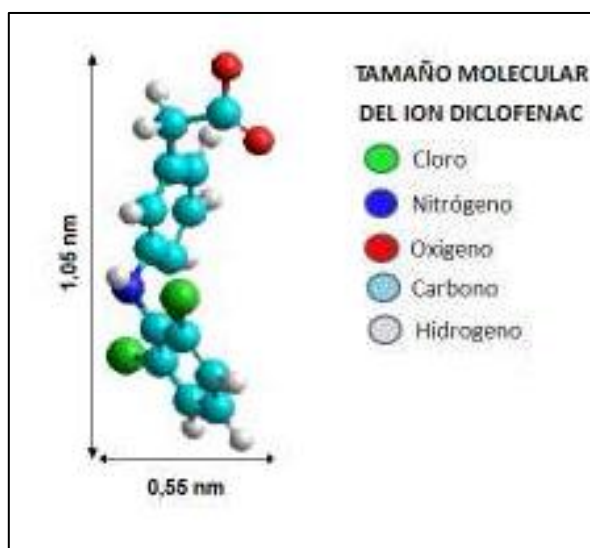


Figura 19. Estructura y tamaño molecular del ion diclofenac (Extraída de Milani et al., 2013)

El coeficiente de partición de un ácido depende del grado de disociación y este coeficiente determina las características farmacocinéticas de la droga, incluyendo la absorción, la ligazón a proteínas y receptores y por supuesto la eliminación.

El diclofenac tiene un pKa, de 4 y un coeficiente de partición de 13,4. Entre los elementos estructurales de esta droga se incluye el grupo ácido fenilacético, un grupo amino secundario y un anillo fenilo, en el que en las dos posiciones orto se encuentran átomos de cloro (Tapia Chacaltana, 2015). Su peso molecular es de 318,13 y su solubilidad es de 2430 mg/L a 25° C.

El mecanismo de acción del diclofenac, como el de otros AINE, no se conoce por completo, pero parece implicar la inhibición, con mayor o menor potencia y especificidad, de las vías de las ciclo-oxigenasas (COX-1 y COX-2). Su mecanismo de acción también puede estar relacionado con la inhibición de la prostaglandina sintetasa (Leza et al., 2017; Tapia Chacaltana, 2015).

La biotransformación hepática y la excreción renal son las principales vías de metabolismo y eliminación del diclofenac. La  $t_{1/2}$  plasmática del diclofenac es de 1 a 4 horas (Brunton et al., 1967). Aproximadamente el 65% de la dosis se excreta en la orina y aproximadamente el 35% en la bilis.

### Espectroscopia: Técnicas no destructivas

La espectrofotometría U.V. - visible es un método óptico analítico que se basa en la absorción o transmisión de la energía radiante emitida por una fuente de luz que atraviesa una sustancia. Este método es espectroscópico porque se fundamenta en la medida de la intensidad y de la longitud de onda de la energía radiante.



Las frecuencias de la radiación ultravioleta-visible corresponden a longitudes de onda que se encuentran entre 200 y 800 nm, cuyas energías son del orden de las transiciones electrónicas.

Tanto las moléculas como los átomos tienen un número limitado de niveles o estados energéticos cuantizados. Para que se produzca absorción de radiación, la energía del fotón excitante (incidente) debe igualar a la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de la especie absorbente. Estas diferencias de energía ( $\Delta E$ ) son únicas; por lo tanto, permiten caracterizar los constituyentes de una muestra. Para este objeto se obtiene experimentalmente una representación gráfica de la variación de la absorbancia en función de la longitud de onda.

En el presente trabajo se realizó un barrido entre 200 y 400 nm para hallar el espectro característico del diclofenac sódico, lo cual corresponde a la región del UV. Aunque es posible analizar también en las longitudes de onda del espectro visible, en este compuesto no se produce absorción en dicha región.

La técnica utilizada nos da el valor de absorbancia de una muestra, estos valores están estrechamente relacionados con la estructura química de la molécula, de manera cualitativa y cuantitativa. Cualitativamente, se pueden identificar grupos funcionales y, cuantitativamente, la concentración mediante la Ley de Lambert y Beer [Ecuación 1](#)

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

donde A es absorbancia, b es el ancho de cubeta, c la concentración y  $\epsilon$  es la absorptividad molar.

### [Materiales y métodos](#)

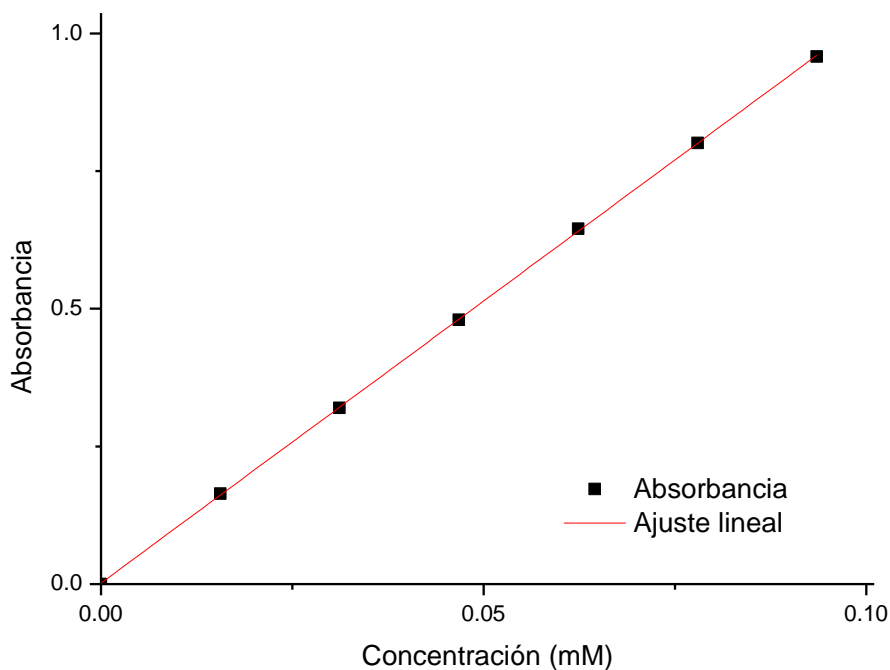
La determinación consiste entonces en construir, para un compuesto determinado, una curva de calibración y con este fin se preparan soluciones estándar del compuesto, de concentraciones conocidas, y se mide la absorbancia de cada una de ellas a una longitud de onda fija. Por lo general esta longitud fija es la longitud de máxima absorbancia ( $\lambda_{\max}$ ).

Se preparó una solución madre de 500 ppm a partir de la cual se realizaron diluciones para así obtener soluciones de diferentes concentraciones y medir  $\lambda_{\max}$ ; Para esto se utilizó el espectrofotómetro T60 UV-vis.



## Resultados y discusiones

La [Figura 20](#) obtenida de absorbancia vs concentración se denomina curva de calibración y permite calcular la concentración de soluciones incógnita del compuesto a partir de la interpolación en la misma. El pH de las soluciones no fue ajustado en las experiencias.



*Figura 21. Curva de calibración de diclofenac sódico*

Como resultado pudo obtenerse una ecuación de línea de tendencia que permite calcular la concentración de la muestra a partir de la absorbancia de cada solución,  $y = 10,223.x + 0,0035$ , donde “y” representa la absorbancia y “x” representa la concentración de la muestra en mM.

La [Figura 21](#) ilustra el espectro de absorción para el DCS a distintas concentraciones, donde queda expuesto que la adsorción máxima es a la longitud de onda de 275-276 nm, mientras que en la [Figura 21](#) se muestra su correspondiente curva de calibración.

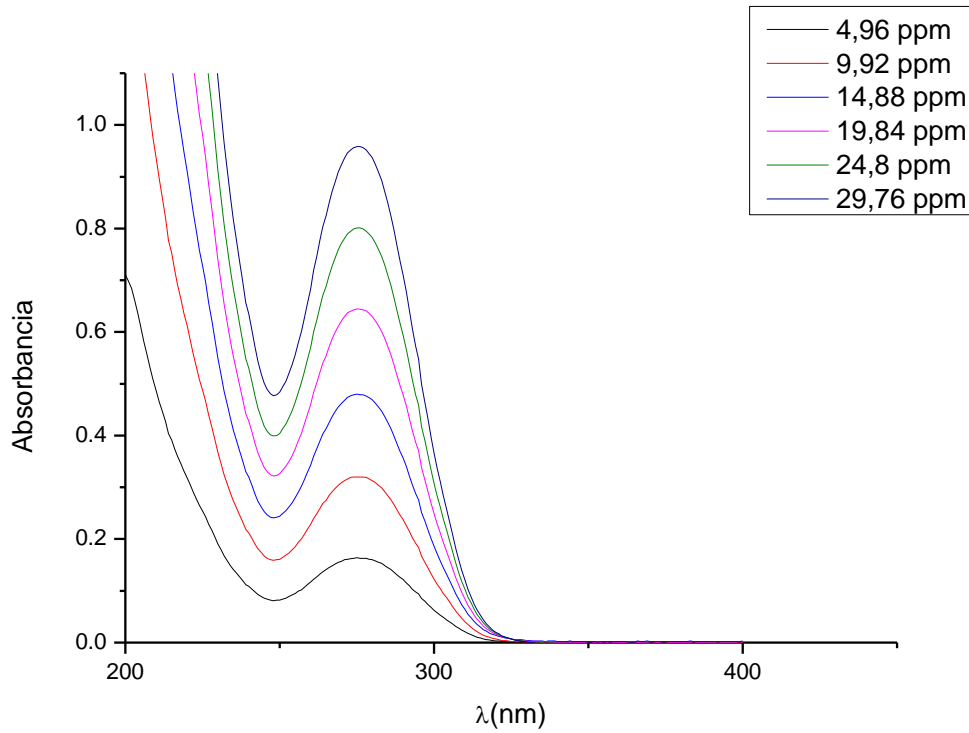


Figura 21. Espectros de adsorción del diclofenaco para diferentes concentraciones

### Análisis de estabilidad

Este análisis tiene como objetivo evaluar si las soluciones acuosas de DCS se degradan de manera natural con el tiempo. Se realizaron lecturas en el espectrofotómetro a las soluciones de DCS de distintas concentraciones durante tres meses. Las soluciones se guardaron en caja térmica a temperatura constante de 20° C. La [Figura 22](#) muestra los resultados obtenidos:

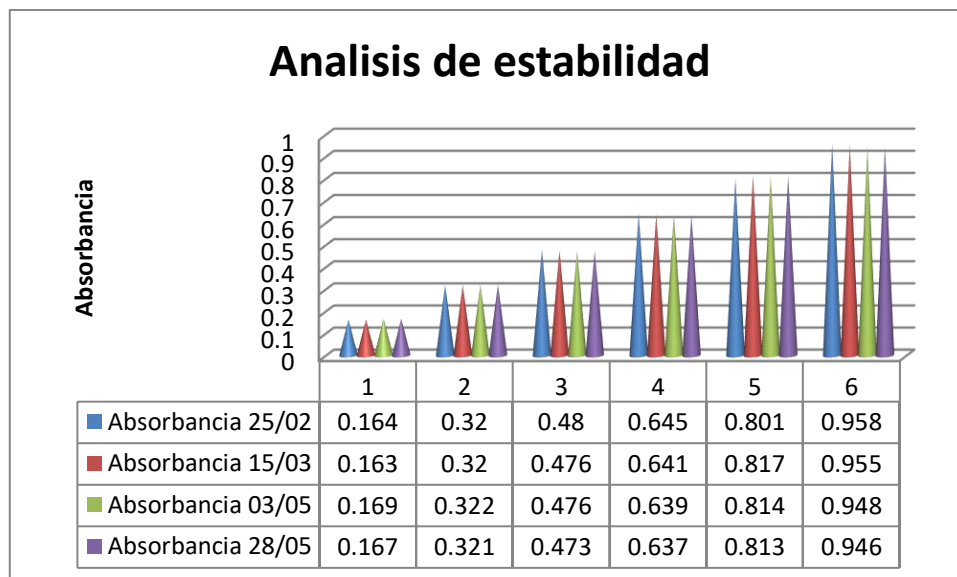


Figura 22. Resultados de absorción del análisis de estabilidad

Del análisis del gráfico se destaca que las absorciones, y por lo tanto las concentraciones de las soluciones, no varían a lo largo del período de tiempo por lo cual podemos afirmar que son estables. Se calcularon además los valores de los errores relativos en relación con la primera medición y para el caso más desfavorable no supera el 2%.

Por lo tanto, podemos asegurar que el diclofenac permanece inmutable por al menos 60 días en el medio acuoso, también nos permite hacer uso de las soluciones por ese período garantizando que no fueron alteradas.

Los valores de pH de las soluciones se mantienen alrededor de 5,4 aun cuando se aumenta la concentración unas seis veces. En tales condiciones predomina el diclofenac en su forma aniónica, como sal sódica.

### Espectro infrarrojo

Así como para el resto de los materiales se realizó el espectro de infrarrojo con transformada de Fourier en la región de  $4000-200\text{cm}^{-1}$ . La muestra de DCS fue examinada siguiendo la técnica en pastillas soportadas sobre KBr en una relación del 1 % m/m (3mg/300 mg KBr).

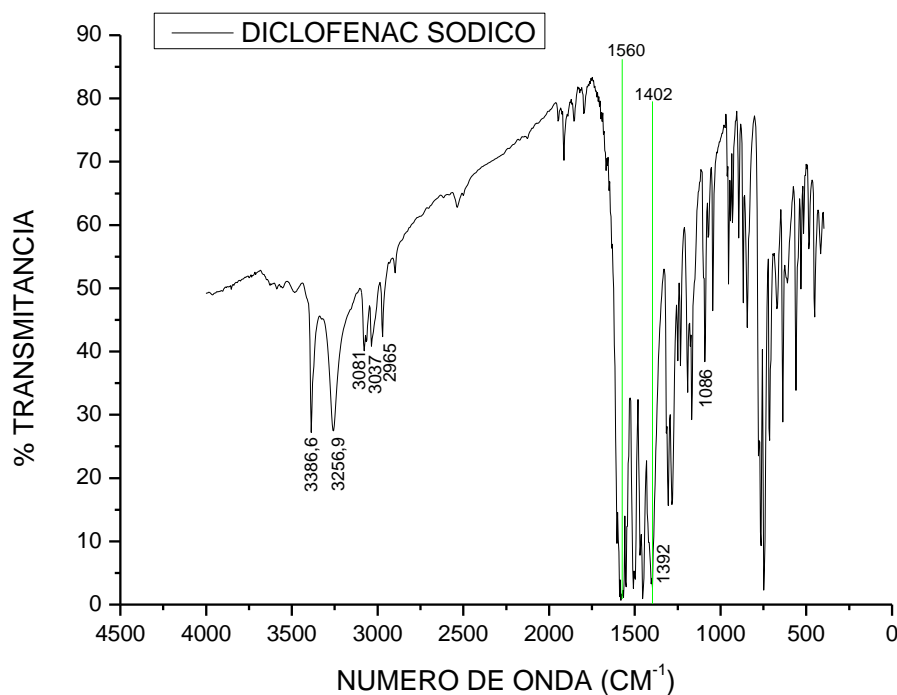


Figura 23. Espectro IR del diclofenac sódico

A partir del espectro infrarrojo se pueden identificar varias bandas correspondientes con la estructura del fármaco en cuestión, las absorciones correspondientes a los 3386  $\text{cm}^{-1}$  están relacionadas con las vibraciones simétricas del enlace del grupo amino NH. Así como el pico a 3256,9  $\text{cm}^{-1}$  podría asociarse a este grupo (Palomo et al., 1999).

Las señales a 3081  $\text{cm}^{-1}$  y 3037  $\text{cm}^{-1}$  pueden atribuirse a vibraciones de los enlaces CH, y la observada a 2965  $\text{cm}^{-1}$  al grupo CH<sub>2</sub> de la cadena lateral que tiene el grupo carbonilo. La flexión de los enlaces del grupo NH o del grupo COO<sup>-</sup> en las absorciones a 1556  $\text{cm}^{-1}$ , 1560  $\text{cm}^{-1}$  y 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Otras señales asociadas al grupo carboxilato se dan a 1402 y 1392  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que el enlace CN se evidencia a 1086  $\text{cm}^{-1}$ . Aquellas relacionadas con el anillo aromático y sus sustituyentes se ven en el rango de los 800 a 900  $\text{cm}^{-1}$  (Milani et al., 2013).

Por las señales obtenidas podríamos afirmar que el espectro pertenece a la estructura de diclofenac en su forma aniónica, como sal sódica, coincidiendo con la información encontrada en bibliografía. En la [Figura 24](#) se muestra la diferencia de espectros de acuerdo a la especie predominante de DCS, la cual depende del pH del medio:

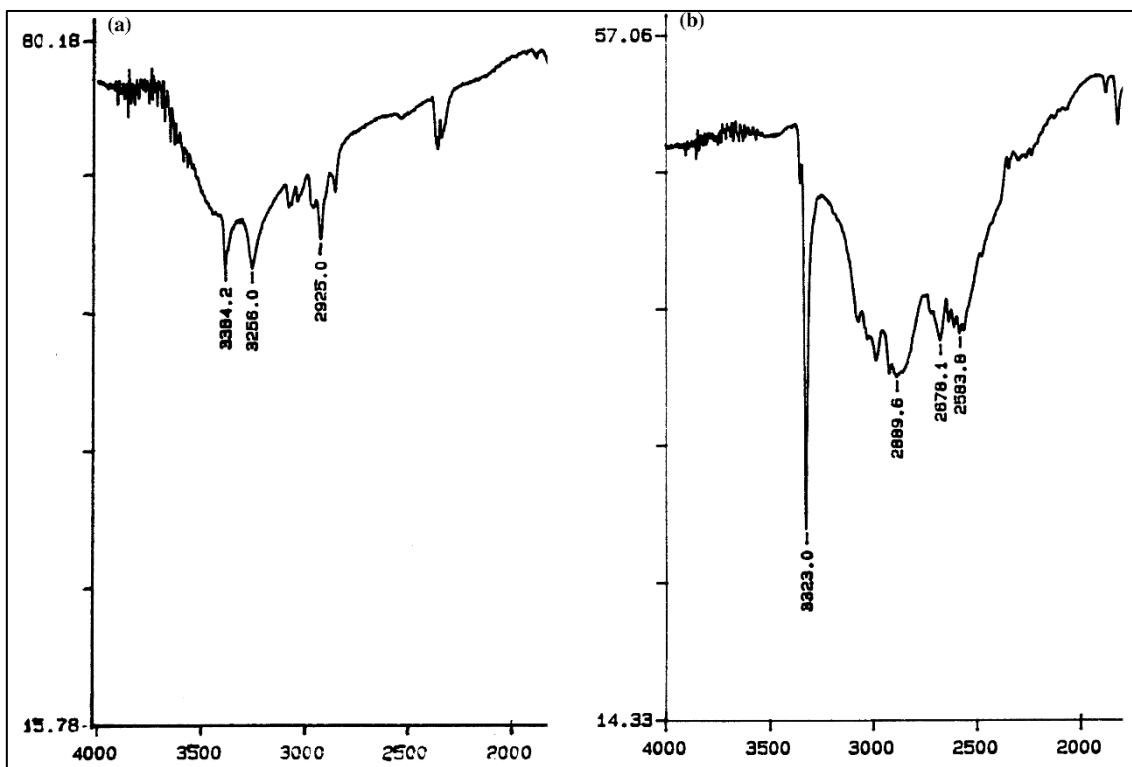


Figura 24. a) Espectro del diclofenac sódico, b) espectro del diclofenac ácido (Extraído de Palomo et al, 1999)

# ANÁLISIS DE ADSORCIÓN



Adsorción es el proceso que ocurre en la superficie de un sólido cuando el mismo entra en contacto con un fluido (líquido o gaseoso) y se produce un enriquecimiento de este último en la cercanía de la interfase. La sustancia atraída hacia la superficie se llama fase adsorbida, mientras que aquella a la que se adhiere es el adsorbente. La adsorción es dependiente de la temperatura, la naturaleza del adsorbente, la sustancia adsorbida y tiene en general un carácter específico.

Hay dos tipos de adsorción, la física y la química. En la adsorción física actúan fuerzas débiles, del tipo de Van der Waals, que no son de carácter específico y donde los calores de adsorción son bajos, menores de 10 Kcal/mol. Este tipo de adsorción puede ocurrir en cualquier sistema a bajas temperaturas y las fuerzas son semejantes a las que causan la condensación de gases en líquidos o sólidos. La adsorción química o quimiadsorción, por el contrario, es de naturaleza específica con calores grandes entre 10 y 100 Kcal/mol y donde las fuerzas que actúan son las que corresponden a un tipo de enlace iónico o del tipo covalente. En el caso químico, las interacciones son más intensas. Se ha comprobado que la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de adsorbente en el caso de soluciones, es una función de la concentración, pero no en forma lineal, aumentando con ésta hasta llegar a un máximo. (P.W. Atkins "Química Física", 6ª edición).

Los procesos de adsorción son beneficiosos, entre muchas aplicaciones, para la remoción de contaminantes presentes en el ambiente. Esto se debe a las cargas presentes en la superficie del sólido que atraen o repelen moléculas en contacto con él.

### Isotermas de adsorción

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 y puede ser descrito por la siguiente [Ecuación 2](#): (Giles, Smith, et al., 1974)

$$q = \frac{V(C_i - C_{eq})}{m} \quad (2)$$

donde  $q$  (mg/g) es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente,  $V$  es el volumen utilizado en la adsorción,  $C_i$  es la concentración inicial del adsorbible,  $C_{eq}$  es la concentración del mismo en el sobrenadante después de la adsorción y  $m$  la cantidad de adsorbente en contacto con el adsorbible.

Al igual que para las isotermas gas-sólido, la forma de las isotermas de adsorción sólido-líquido aportan información relevante del sistema; dado que estará determinada por el mecanismo de adsorción y puede ser útil como diagnóstico

inicial para el mismo (Giles, D'Silva, et al., 1974; Giles, Smith, et al., 1974; Limousin et al., 2007).

Las isothermas de adsorción en solución pueden ser clasificadas dentro de cuatro tipos fundamentales:

- ✓ Isotherma tipo L (tipo Langmuir) son asociadas a los sistemas en los cuales existe afinidad considerable entre el adsorbato y el adsorbente con baja competencia entre el primero y el solvente por la superficie. Se caracterizan por alcanzar una meseta como consecuencia de 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.
- ✓ Isothermas tipo S (sigmoideal) asociadas a un proceso en el que la afinidad adsorbato-adsorbente es baja, pero existen interacciones considerables. Se estima que existe una adsorción cooperativa donde 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.
- ✓ Isotherma tipo H (alta afinidad) caso particular del tipo L donde existe una alta afinidad del adsorbato por el adsorbente y en donde se observa un aumento abrupto de la adsorción a bajas concentraciones.
- ✓ Isothermas tipo C (constante de partición): denominadas también isothermas lineales dado que su comportamiento corresponde a una línea recta. La superficie disponible para la adsorción se expande proporcionalmente en la medida que la molécula se adsorbe y por lo 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 diferentes mecanismos de adsorción que, eventualmente, requerirán información adicional para definir si las interacciones propuestas son adecuadas. En este trabajo se seleccionaron dos modelos para evaluar el comportamiento de los sistemas: *Modelo de Langmuir* y el *Modelo de Freundlich* ampliamente utilizados en sistemas de adsorción líquido-sólido.

El *Modelo de Langmuir* como todos se desarrolló inicialmente para sistemas gas-sólido y en base a las siguientes suposiciones:

- a) la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente;
  - b) cada sitio puede adsorber una única molécula de adsorbato;
  - c) no existen interacciones entre moléculas adsorbidas adyacentes y
  - d) el calor de la adsorción es idéntico para todos los sitios.
- Matemáticamente este modelo se representa por la [Ecuación 3](#):



$$q = \frac{q_m k C_{eq}}{1 + k C_{eq}} \quad (3)$$

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 (Limousin et al., 2007; Langmuir, 1997).

Por otra parte, el *Modelo de Freundlich* es en realidad un modelo obtenido empíricamente y basado en la [Ecuación 4](#). Se ha demostrado que 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.

$$q = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

Donde  $q$  y  $C_{eq}$  tienen el mismo significado que en la ecuación 3 y  $k_F$  (mg/g.(mg/L)<sup>n</sup>) es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción y  $n$  (adimensional) es una medida de la intensidad de la adsorción (Limousin et al., 2007; Langmuir, 1997).

## Cinéticas de adsorción

Los estudios cinéticos de adsorción pueden dar información importante acerca del proceso de adsorción y de la etapa controlante durante el mismo. No obstante, son principalmente utilizados para evaluar el tiempo de contacto apropiado y necesario para que el sistema alcance el equilibrio.

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, estas se asumen muy rápidas, por lo tanto, no son etapas controlantes para la velocidad.

- ii) la difusión intra-partícula.
- iii) la adsorción del adsorbato sobre la superficie.

Otro importante modelo describe la cinética de adsorción en función de la concentración de las soluciones y, finalmente, se plantean los que se basan fundamentalmente en la capacidad de adsorción del adsorbente (Yuh Shan Ho, 2006). En este trabajo se seleccionaron dos que se incluyen dentro de este último grupo denominados los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (Azizian, 2004; Ho & McKay, 1998).

El *de pseudo-primer orden* es denominado también la ecuación Lagergren que puede ser expresada como (Ecuación 5):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (5)$$

Si integramos esta ecuación para las 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 6):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad adsorbida de analito en el equilibrio a tiempo infinito (mg/ g de arcilla),  $q_t$  es la cantidad de analito adsorbida (mg/ g de arcilla) a un tiempo  $t$  (min) y  $k_1$  es la constante de velocidad de primer orden de la adsorción ( $\text{min}^{-1}$ ).

De manera similar el *de pseudo-segundo orden* se puede expresar como (Ecuación 7):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (7)$$

Si nuevamente, integramos esta ecuación para las mismas condiciones de borde la ecuación se transformará en (Ecuación 8):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (8)$$

Donde  $q_t$  es la cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  (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 ( $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ). También podemos definir el parámetro  $h$  ( $\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}$ ) que representa la velocidad inicial de adsorción siendo,  $h = k_2 \cdot q_e^2$ .

## Evaluación de la capacidad de adsorción de arcillas y fangos

La capacidad de adsorción de arcillas y fangos en relación al DCS hace referencia a la cantidad del fármaco, expresada en miligramos, que puede quedar retenida sobre la superficie de los mismos correspondiente a 1 gramo del adsorbente. Las unidades resultantes serán de mg fármaco/g adsorbente.

### Materiales y métodos

El estudio de adsorción se realizó con la arcilla natural, la arcilla pilareada FePILC10, los fangos de Copahue y Epecuén, así como las arcillas utilizadas en el proceso de maduración de fangos en Copahue los cuales se pueden ver en la [Figura 25](#). Para este procedimiento se pesaron 20 mg del material soporte en un tubo de ensayo de 10 mL que luego se puso en contacto con 8 ml de la solución de DCS, cuya concentración fue de 500 ppm. El tiempo de contacto fue de 24 hs en agitación continua. Luego de transcurridas las mismas, se procedió a la separación mediante centrifugación a 800 rpm durante 20 minutos.

En este proceso se obtiene el sobrenadante, que es la solución que resulta del contacto del fármaco con la arcilla, cuya concentración supone ser menor ya que se espera que este último se haya adsorbido en alguna proporción en la misma. La siguiente tabla ilustra las muestras utilizadas y la denominación que utilizaremos para cada una de ellas.

*Tabla 4. Detalle de arcillas y fangos utilizados*

Material	Denominación
Fango de laguna Epecuén	EP
Fango de la Laguna Verde	LV
Fango de la Laguna del Chancho	LCH
Fango de la Laguna Sulfurosa	LS
Fango de Laguna de maduración	LM
Bentonita sódica	CATAE
Caolinita	APM
Bentonita cálcica	BCB
Mezcla de arcillas locales para maduración (APM:CATAE, 75:25)	MO
Residuo de horno fino	RHF
Arcilla pilareada con 10% de hierro	FePILC10

Una vez obtenido el sobrenadante se procede a la lectura en el espectrofotómetro y a la medición de su pH.



Figura 25. Materiales a analizar

## Resultados y discusión

La siguiente figura muestra la cantidad de DCS adsorbido sobre cada uno de los materiales utilizados:

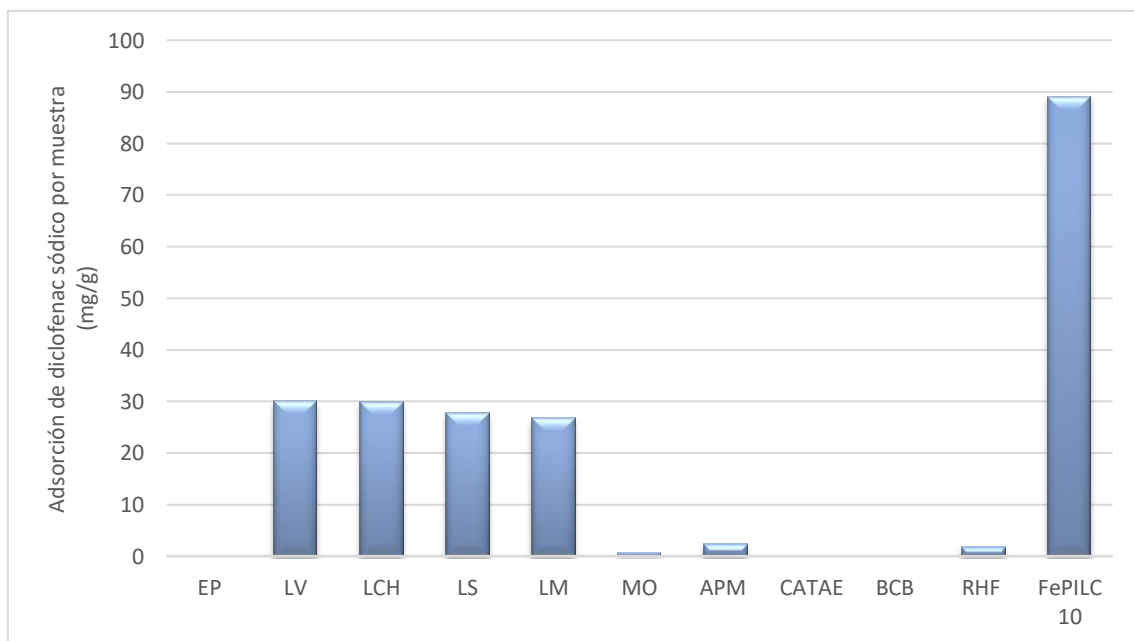
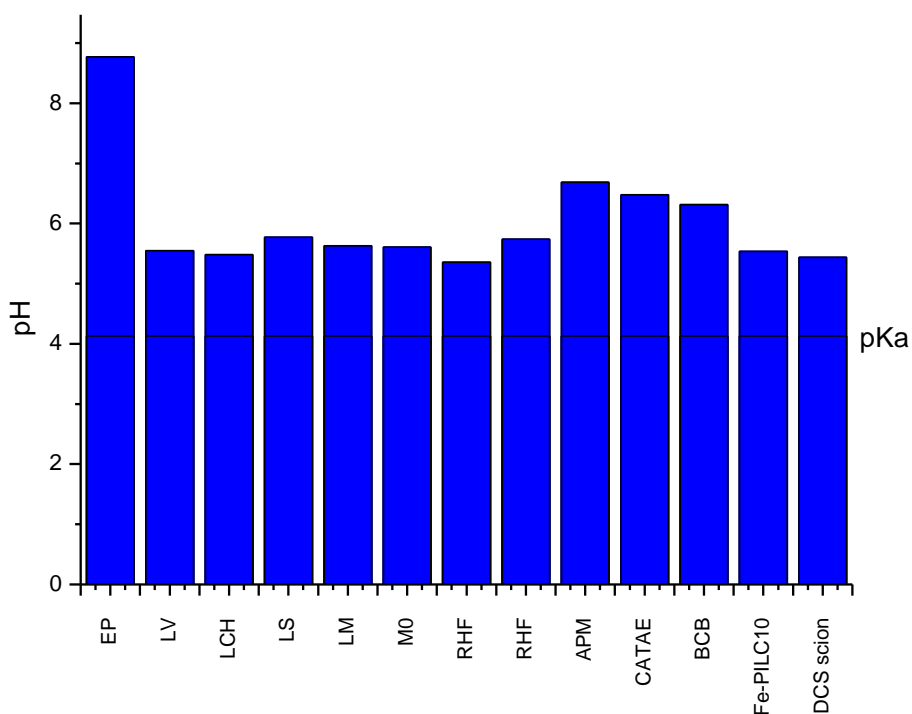


Figura 26. Resultados del análisis de adsorción sobre distintas muestras

Del gráfico resulta evidente que las arcillas naturales de la región, RHF, CATAE, BCB (montmorillonitas), APM (caolinita) y M0 (mezcla de APM y CATAE), reflejan ser materiales con muy baja capacidad adsorbente de diclofenac. En cuanto a los fangos, el correspondiente a Epecuén no resulta adecuado para retener DCS, mientras que si lo son los materiales procedentes del sistema geotermal Copahue. Estos últimos, contienen minerales arcillosos con composiciones en caolinita y montmorillonita, que han sido madurados en un medio ácido natural, como lo son las aguas mineromedicinales de Copahue.

Es sustancialmente relevante la gran capacidad de adsorción observada por parte de la arcilla pilareada, especialmente cuando se la compara frente a la arcilla natural (RHF) de la cual procede (89 mg/g y 1,86 mg/g respectivamente), es por ello que la arcilla pilareada aparenta ser un buen material soporte para la remoción de DCS como contaminante.

La [Figura 27](#) muestra los valores de pH finales alcanzados por los sobrenadantes luego del contacto entre la solución de DCS y el sólido. Resultan especialmente modificados respecto de la solución de diclofenac original, la que estuvo en contacto con el fango de Epecuén.



*Figura 27. Valores de pH de los sobrenadantes de las muestras*

El diclofenac, dado su valor de pKa, puede presentarse en dos especies diferentes, de acuerdo a la [Figura 28](#), predominando la forma neutra para valores de pH por debajo del pKa, mientras que predomina la forma aniónica en valores superiores. La [Figura 29](#) muestra el diagrama de distribución de especies del

diclofenac, y puede notarse que, dados los valores de pH de los sobrenadantes, en el equilibrio, dentro de estos sistemas, más del 90% del diclofenac se encuentra como anión.

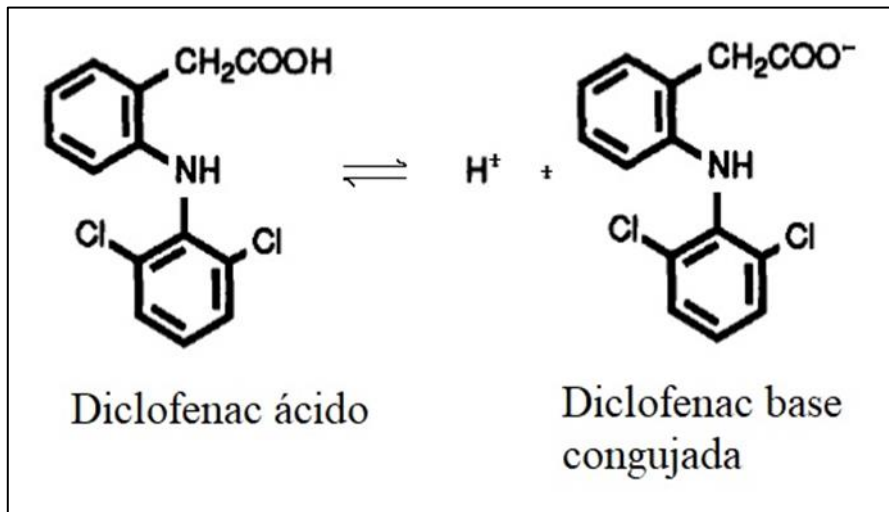


Figura 28. Estructura de las especies del diclofenac

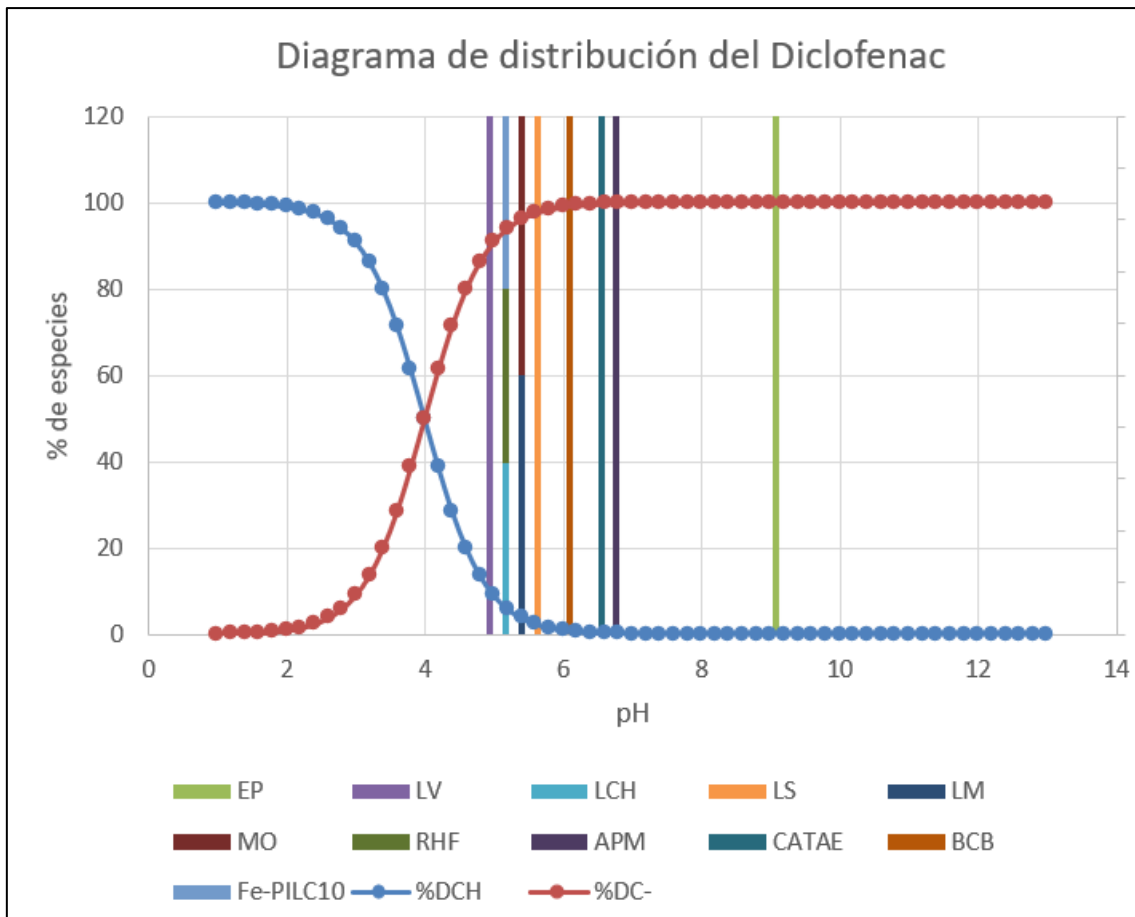


Figura 29. Diagrama de especiación del diclofenac

Para los materiales adsorbentes Epecuén, APM, CATAE y BCB, se produce un aumento de pH a valores más cercanos a la neutralidad (en las últimas), o netamente alcalino para Epecuén, que es un fango alcalino.

En cuanto a los fangos, vemos que los provenientes del complejo termal de Copahue presentan una buena adsorción lo cual indica al menos dos cosas, por un lado, que se trata de materiales con buenas propiedades adsorbentes para este tipo de moléculas y, por otro, podría ser posible utilizar complejos formados entre DCS – fangos de Copahue en tratamientos curativos para dolencias que transcurran con procesos de dolor asociados. Estas aplicaciones no serían posibles utilizando el fango proveniente de Epecuén, el cual no tiene capacidad de adsorber DCS.

La [Figura 29](#) muestra que varios de los materiales adsorbentes seleccionados, al establecerse el equilibrio con la solución de DCS, mantienen valores de pH ácido, siendo en estas condiciones cuando se presentan las posibilidades de una mayor capacidad de retener a la molécula. En la totalidad de las muestras los pHs de los sobrenadantes están por encima del pKa; por lo tanto, el predominio en todas las soluciones en el equilibrio es de la especie de DCS cargada negativamente. La especie neutra, que se encontraría a valores de pH por debajo del pKa, no predomina en ninguna de las soluciones de contacto con los materiales adsorbentes (ver [Figuras 27 y 29](#)).

Por motivos de disponibilidad y para una mejor comparación se decidió trabajar con la arcilla natural RHF y su correspondiente pilareada de hierro, como así también con fangos de la Laguna de maduración, formado a partir del contacto de arcillas regionales con aguas mineromedicinales ácidas de Copahue, y con el procedente de la Laguna del Chancho, para poder establecer comparaciones con un material natural del sistema.

### Isotermas de adsorción de DCS sobre arcillas y fangos

Las isotermas de adsorción de DCS sobre las arcillas en estudio RHF, Fe-PILC10 y sobre los fangos fueron obtenidas pesando 20 mg de arcilla/fango que se colocaron en contacto con 8 mL de solución de DCS de concentraciones entre 50 y 800 ppm sin ajuste de pH. Cada ensayo se realizó a 20 °C con un tiempo de contacto de 24 h. Finalmente se separó el sólido mediante centrifugación y se determinó la cantidad de DCS en el sobrenadante y el valor del pH del mismo.

Se midió la concentración de la fase líquida de equilibrio ( $C_{eq}$ ) para los adsorbentes, se calculó su capacidad de adsorción ( $q$ ) y luego los datos de adsorción obtenidos se ajustaron a los modelos de Freundlich y Langmuir para todos los materiales.

## Resultados y discusión

Las isotermas de adsorción de DCS sobre cada uno de los materiales seleccionados se observan en las Figuras 30 a 33, con el mejor ajuste en cada caso, mientras que los parámetros de ajuste se resumen en la Tabla 5.

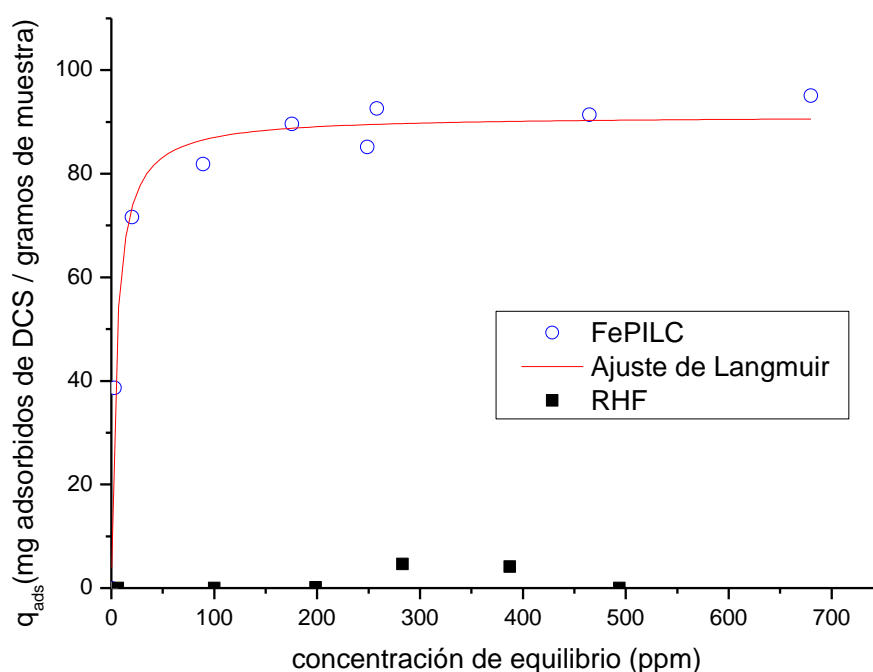


Figura 30. Isotermas de adsorción de DCS sobre RHF y sobre Fe-PILC10

Se observa que el material sintetizado aumenta en gran escala su capacidad de adsorción con respecto al material natural lo que indica que la especie de DCS en solución presenta una mayor afinidad por la superficie de este tipo de material. La isoterma de la arcilla modificada puede clasificarse como tipo H. Esta isoterma se asocia generalmente a la adsorción de soluto iónico donde no hay una fuerte competencia entre las moléculas del adsorbente y del solvente hacia la superficie del sólido.

Este comportamiento puede explicarse, nuevamente, si se considera que la adsorción sobre los materiales pilareados tiene el aporte de dos efectos, siendo ellos la estructura porosa de los materiales, por un lado, así como la presencia de nuevos sitios de adsorción asociados a los pilares formados.

Tal como se observa en la Figura 31, y como proponen Chauhan *et al*, 2020, la interacción del DCS puede establecerse con las láminas de la arcilla y con los pilares formados, mediante interacciones electrostáticas, de coordinación y



electrónicas. Aun cuando el esquema corresponde a una arcilla pilareada con titanio, puede estimarse que algo similar ocurriría con la arcilla pilareada de hierro utilizada en este trabajo. A su vez, la arcilla natural posee carga estructural negativa; lo cual induce seguramente a una prevalencia de fuerzas repulsivas entre RHF y DCS, por un lado, mientras que en el caso de Fe-PILC10, no solo desaparecen dichas fuerzas repulsivas, sino que también aparecen nuevas interacciones posibles a causa de la existencia de los pilares.

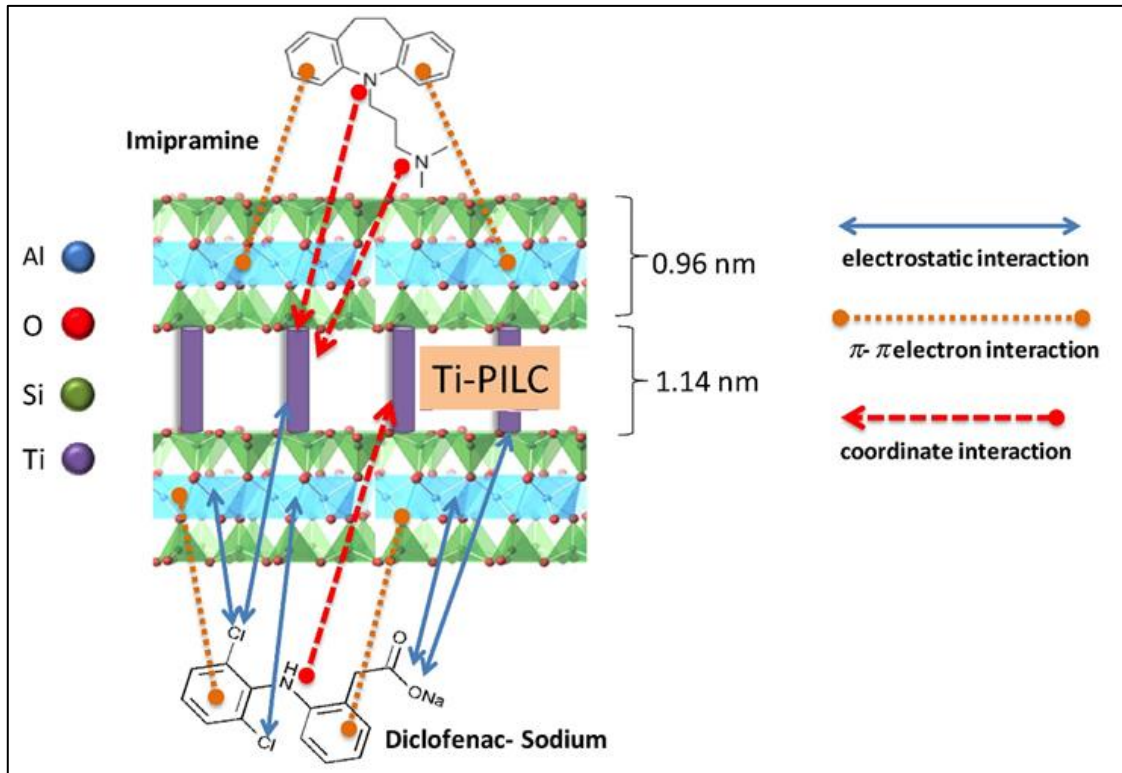


Figura 31. Interacciones entre DCS y arcilla Ti-PIC (Adaptada de Chauhan et al., 2020)

En cuanto a lo observado sobre los fangos ácidos natural y madurado del sistema Copahue, podemos observar el siguiente comportamiento:

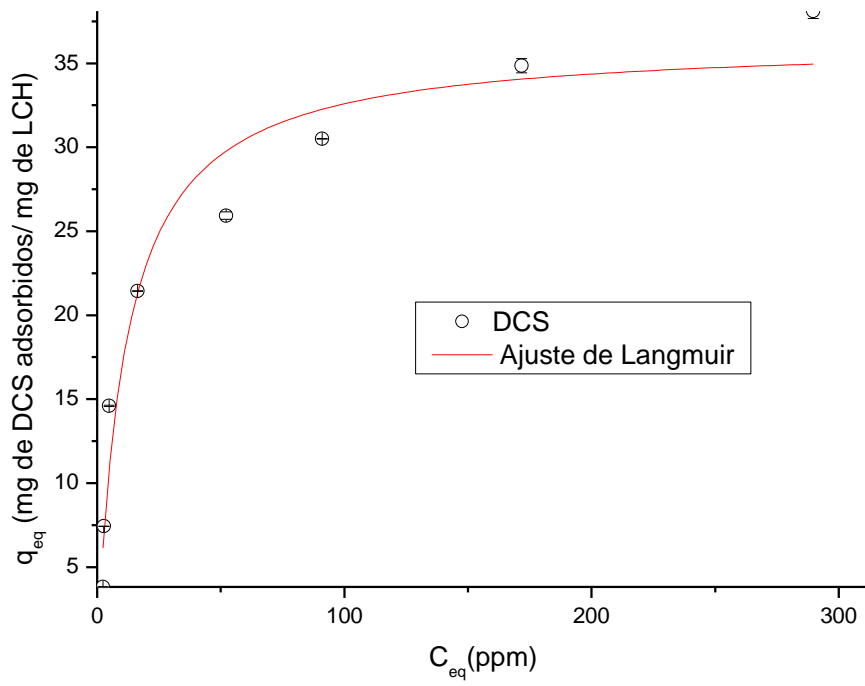


Figura 32. Isoterma de adsorción de DCS sobre LCH

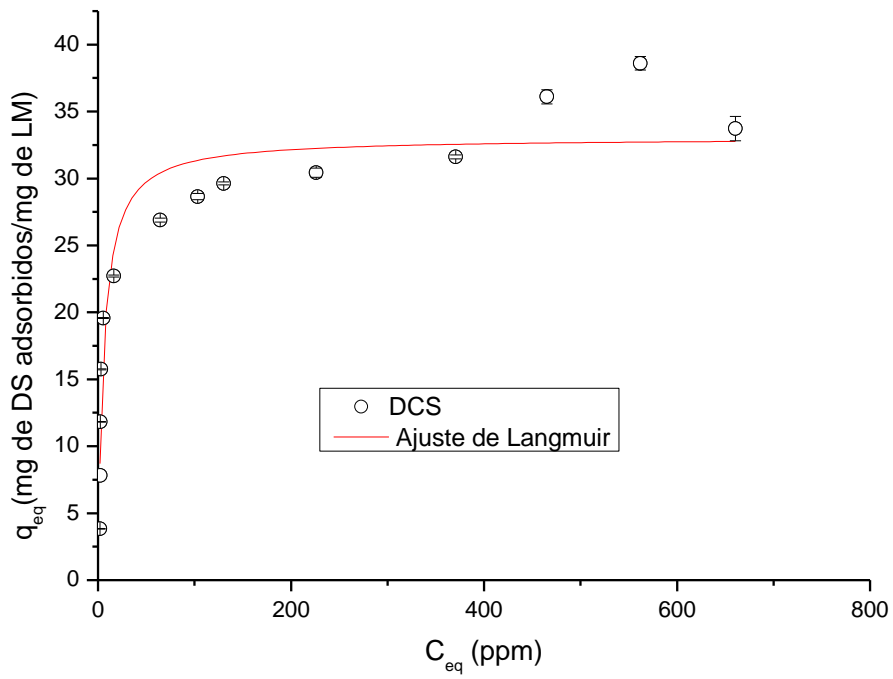


Figura 33. Isoterma de adsorción de DCS sobre LM

Podemos ver que ambos fangos son buenos absorbentes, en el caso de LM la isoterma podría clasificarse como tipo H, dada la alta afinidad por el DCS; para la isoterma LCH se asocia más al tipo L donde existe una considerable afinidad por el DCS, pero menor que la tipo H.

Resulta llamativo que la cantidad adsorbida sobre los fangos- ya sea el que procede de una mezcla de caolinita (APM) y montmorillonita (CATAE) maduradas en aguas ácidas (LM), como aquel que contiene tales minerales en su composición natural, como en el caso de LCH- sean tan buenos adsorbentes de DCS cuando los minerales precursores no lo son. M0, mezcla original de APM y CATAE, tampoco presenta buenas propiedades adsorbentes. Sin embargo, el efecto que producen sobre tales materiales las aguas ácidas de Copahue (donde prevalecen soluciones de ácido sulfúrico) puede compararse a una activación ácida de los minerales, que logra generar sitios superficiales adecuados para la retención de DCS.

Estudios recientes sobre activación ácida de minerales arcillosos, utilizando ácido sulfúrico y clorhídrico como agentes de activación, han demostrado ser mucho más eficientes que las arcillas naturales para la adsorción de la sal sódica del colorante leuco vat, ampliamente utilizado en la industria textil (Chaari et al., 2020). Estos autores proponen que la activación ácida, fenómeno que sucede en el sistema termal Copahue por causa de las aguas mineromedicinales del sitio, producen un incremento de sitios disponibles para la retención del compuesto por ellos analizado, tal como muestra la [Figura 34](#):

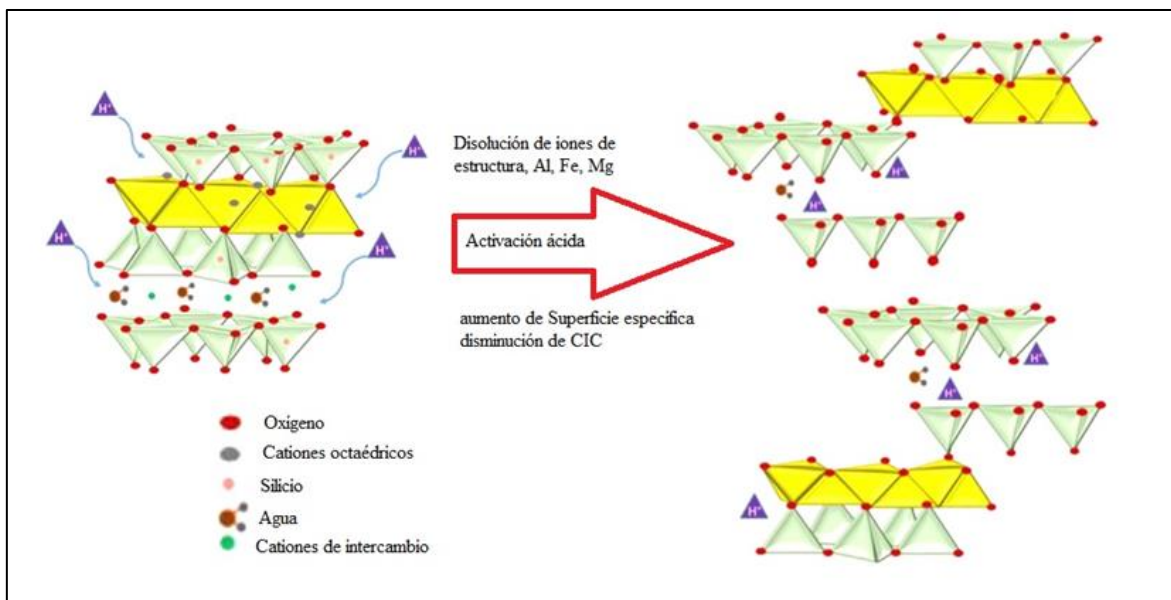


Figura 34. Modificación de superficie por activación ácida (adaptada de Chaari et al., 2020)

Todas las isotermas de adsorción de diclofenac sódico determinadas, ya sea la obtenida para la Fe-PILC10 como para los fangos LM y LCH, comienzan con una

curva ascendente muy pronunciada, lo cual significa que se incrementa la cantidad adsorbida quedando muy poca cantidad en el equilibrio, hasta llegar a valores cercanos a la saturación, concentración a partir de la cual comienza a permanecer en solución cantidades más altas del fármaco. Esto indica una alta afinidad de la molécula por la superficie del adsorbente, con preferencia a su permanencia en el medio acuoso. Cuando se alcanza la saturación comienza a producirse un mayor reparto entre las dos fases y finalmente, cuando ya no quedan sitios de adsorción disponibles sobre la superficie del sólido, casi todo el DCS que se agrega queda en el medio acuoso, por lo que aumenta la concentración de equilibrio en solución, pero no la cantidad adsorbida, porque en tales condiciones ya no queda más superficie libre sobre el adsorbente.

En la [Tabla 5](#) se detallan los parámetros obtenidos mediante la utilización de los modelos de Langmuir y Freundlich, pudiendo verse que para los fangos ambos modelos son aplicables con valores de aceptación muy similares; distinto es para el caso de la arcilla pilareada, para esta el ajuste de Langmuir es el más adecuado, indicándonos que la adsorción es en monocapa y que todos los sitios de adsorción son iguales energéticamente.

*Tabla 5. Resumen de parámetros de los ajustes de Langmuir y Freundlich*

	<b>Parámetros</b>	<b>LCH</b>	<b>LM</b>	<b>FePILC10</b>	<b>RHF</b>
<b>Isoterma de Langmuir</b>	q <sub>m</sub>	36.34	33.04	91.22	-
	k	0.09	0.18	0.21	-
	r <sup>2</sup>	0.948	0.900	0.986	-
<b>Isoterma de Freundlich</b>	n	3.2	5.2	5.6	-
	k <sub>F</sub>	6.92	10.91	32.50	-
	r <sup>2</sup>	0.928	0.903	0.837	-

### Cinética de adsorción de DCS sobre arcillas y fangos

En este trabajo se realizaron los estudios cinéticos de adsorción de DCS sobre Fe-PILC10 y LM, con la misma relación material soporte-solución reportada para el estudio de adsorción en contacto con una solución de DCS de 500 ppm sin ajuste de pH. Los tiempos de contacto fueron entre 0,5 h y 24 h. El sistema se mantuvo a 20 °C y los sólidos se separaron mediante filtración.

### Resultados y discusión

Las siguientes figuras ilustran las cinéticas estudiadas con sus mejores ajustes, los resultados obtenidos muestran que, en las condiciones estudiadas, el equilibrio se alcanza muy rápidamente, alrededor de las 5 h de contacto. Se

realizaron los correspondientes ajustes utilizando modelos de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden.

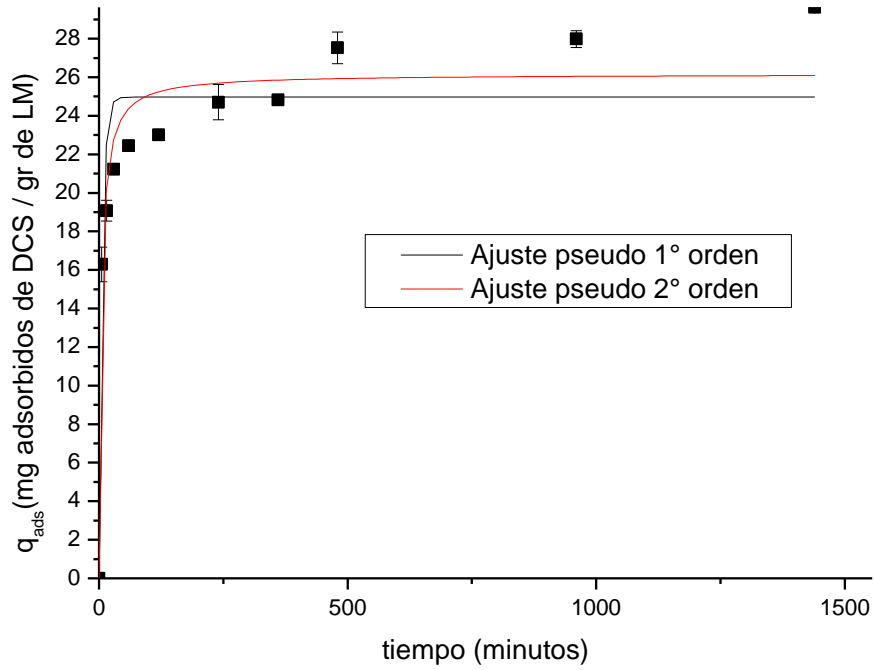


Figura 35. Cinética de adsorción de DCS sobre LM.

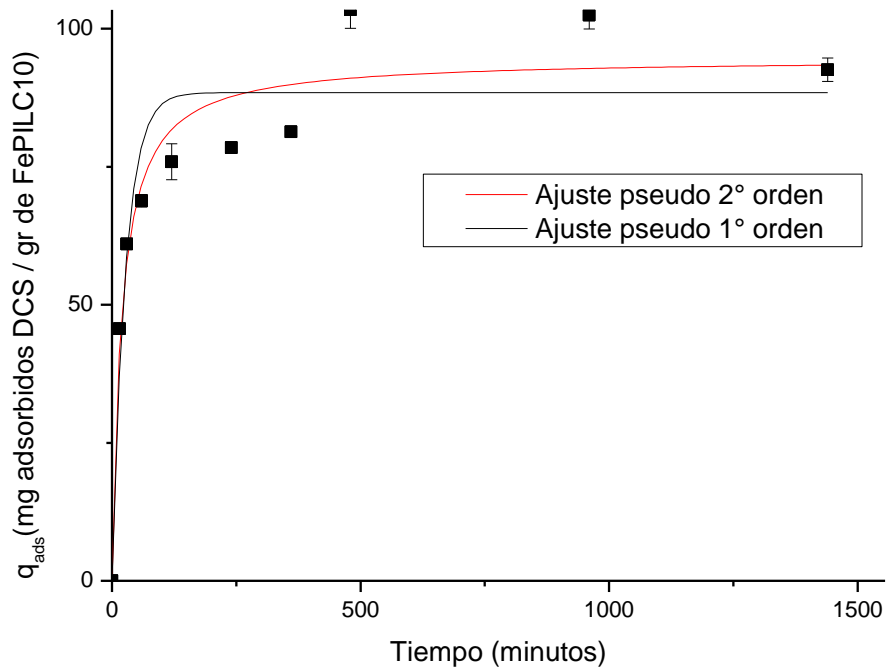


Figura 36. Cinética de adsorción de DCS sobre Fe-PILC10 con ajuste de pseudo primer orden

Tabla 6. Resumen de parámetros cinéticos

		LM	FePILC10
<b>Pseudo primer orden</b>	$q_e$ (mg/g)	24.97	88.42
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.16	0.04
	$R^2$	0.866	0.882
<b>Pseudo segundo orden</b>	$q_e$ (mg/g)	26.16	94.63
	$k_2$ (gr/(mg*min) <sup>-1</sup> )	0.008	5.57E-4
	$R^2$	0.934	0.937

Analizando los resultados obtenidos y el tiempo operativo en el laboratorio, se decidió realizar los contactos a un tiempo de hasta 24 horas, garantizando de esta manera que el sistema en estudio alcanzó la saturación.

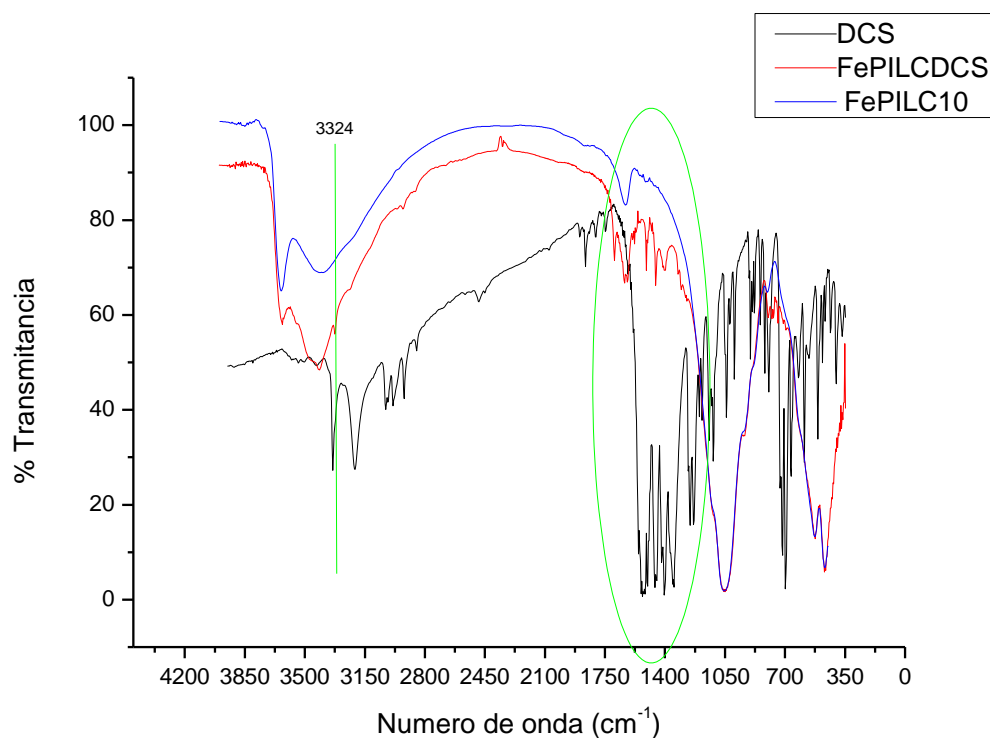
El modelo de pseudo segundo orden es el que mejor representa el fenómeno de adsorción de diclofenac sódico sobre el fango madurado LM y la arcilla pilareada FePILC10. Por medio del ajuste a este modelo se puede concluir que en el proceso de adsorción la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y no la transferencia de materia. Además, este mecanismo se comporta como un tipo de quimisorción o adsorción química; lo que representa que la adsorción no ocurre sobre toda la superficie sino sobre los sitios activos del adsorbente. Esto se produce como consecuencia, en el caso de la arcilla pilareada de la interacción del anión del diclofenac con los átomos de metal presentes en los pilares y, en el caso del fango madurado, de la interacción del anión con las cargas superficiales, como las ilustradas en la [Figura 31](#).

#### Evidencias de la interacción entre fangos, arcillas y DCS: complejos de adsorción

Con el fin de corroborar la existencia de la interacción entre DCS, las arcillas y los fangos, se obtuvieron los complejos de adsorción para los puntos saturados en las isothermas de adsorción. En cada caso se realizó el mismo procedimiento llevado a cabo para la realización de las isothermas donde la concentración inicial de analgésico fue de 500 ppm, luego del contacto se separaron los sólidos del medio de adsorción, se secaron y se realizaron los correspondientes FTIR. Las muestras fueron examinadas siguiendo la técnica en pastillas soportadas sobre KBr en una relación del 1 % m/m (3 mg muestra/300 mg KBr) (Roca Jalil, 2015)

## Resultados y discusión

La [Figura 37](#) muestra los espectros Infrarrojo del diclofenac, la arcilla pilareada de Hierro y el complejo formado luego del contacto.



*Figura 37. Espectros IR de DCS, FePILC10 y complejo FePILCDCS*

En la [Figura 37](#) podemos ver una señal a los 3324 cm<sup>-1</sup> que se encuentra en el trabajo de Palomo et al, 1999, asociada al diclofenac en su forma ácida relacionada con el grupo amino, además la zona del espectro delimitada con color verde es donde se pueden ver otras señales asociadas al complejo formado del diclofenac con la arcilla pilareada, la siguiente figura ilustra mejor las señales correspondientes:

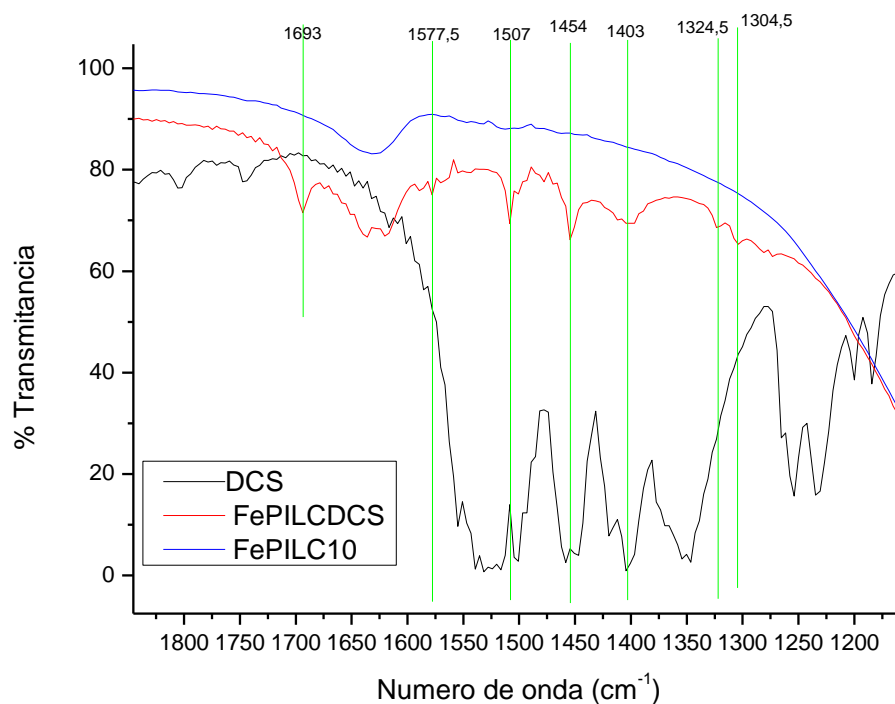


Figura 38. Zona del espectro IR donde se evidencia el complejo FePILC10-DCS

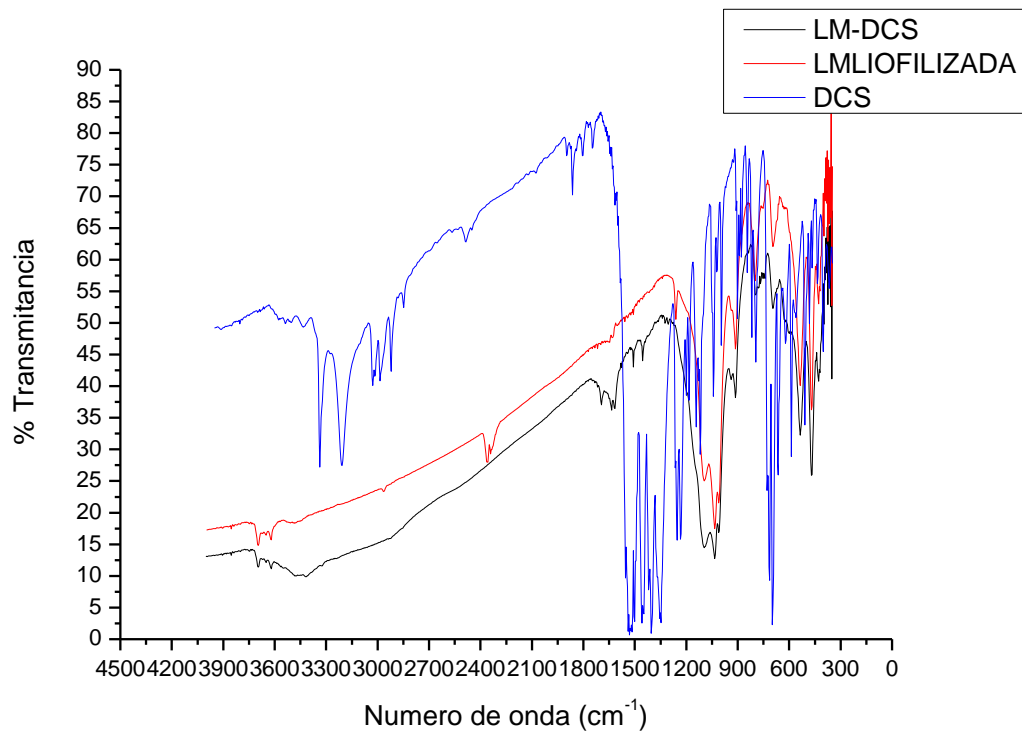
Como se puede ver en la [Figura 38](#) aparecen señales en el espectro del complejo que no están presentes en el correspondiente a la arcilla pilareada. A los 1577,5  $\text{cm}^{-1}$  se observa una señal debida a las vibraciones del grupo carbonilo (Palomo et al., 1999); a los 1509  $\text{cm}^{-1}$  otra señal debida al mismo grupo que la primera como así también al grupo amino del DCS. La señal a 1454  $\text{cm}^{-1}$  se asocia al grupo carboxilato del DCS, la adsorción correspondiente a 1404 es debida a los estiramientos de los carbonos aromáticos (Milani et al., 2013).

Las dos señales a 1324,5  $\text{cm}^{-1}$  y 1304,5  $\text{cm}^{-1}$  si bien no se encuentran en el espectro IR realizado si se pueden ver en el espectro realizado por Palomo et al., 1999, para la molécula de diclofenac ácido (DFH). Así mismo la señal a 1507  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra en el trabajo de Palomo et al., 1999, bien marcada para el DFH, como así también la de 1693  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro IR del complejo formado, algunas de las señales que aparecen concuerdan con las informadas en la bibliografía para el diclofenac como especie ácida, que a su vez es la especie neutra. Esto requiere de estudios complementarios, pero en principio parte del diclofenac retenido sobre la arcilla pilareada podría encontrarse como molécula neutra.



Con respecto a lo que sucede sobre la adsorción de DCS sobre los fangos, las siguientes figuras muestran los espectros correspondientes a los materiales por separado y al complejo formado:



*Figura 39. Espectros IR de DCS, LM y complejo LM-DCS*

La [Figura 39](#) ilustra los espectros del DCS, del fango madurado liofilizado y del complejo formado luego del contacto entre ellos, se hizo una ampliación de la zona donde se evidencia el complejo.

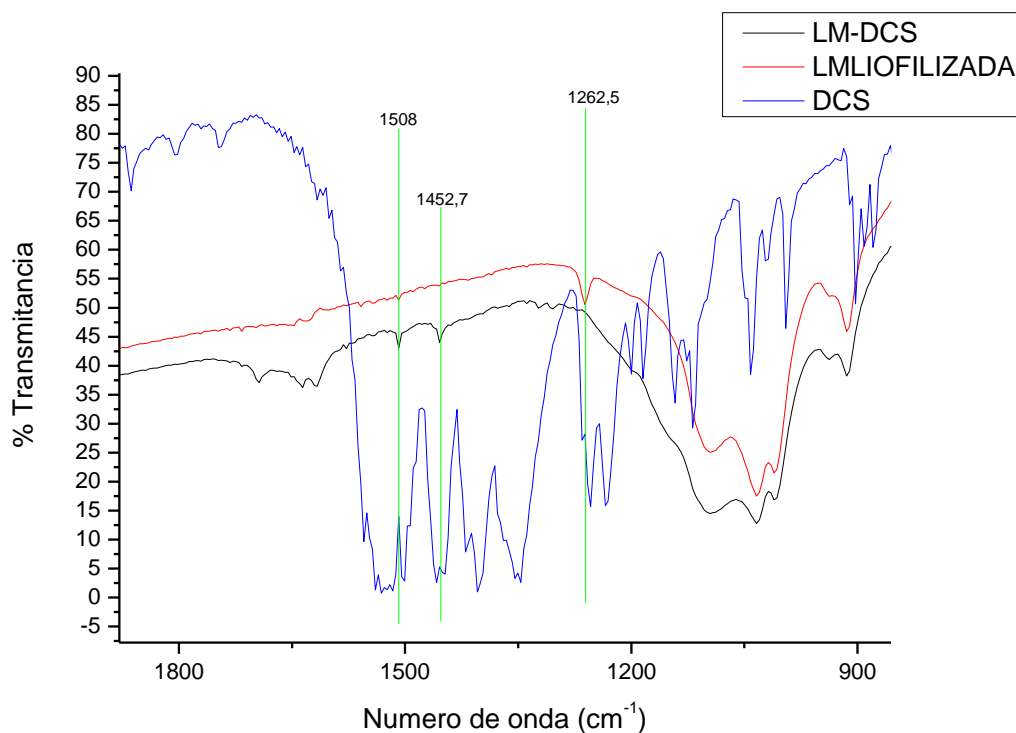


Figura 40. Evidencia del complejo LM-DCS

Alrededor de los  $1500\text{ cm}^{-1}$  se alcanzan a divisar unos picos de adsorción que pueden ser atribuidos tanto al grupo carbonilo como al grupo amino del dicofenac; la señal de  $1452,7\text{ cm}^{-1}$  se debe al grupo carboxilato del DCS.

La señal a  $1262,5\text{ cm}^{-1}$  del fango madurado si bien no se encuentra evidencia en bibliografía a qué tipo de enlace se debe, es probable que se encuentre asociado a las vibraciones Si-O-Si, por la región de frecuencias en la que aparece. Cuando se produce la formación del complejo con el DCS dicha señal desaparece por completo, por lo tanto, se propone que este grupo de átomos debe tener una directa implicancia en la formación del mismo. Se requieren estudios adicionales para profundizar en este aspecto.

## Prueba de adsorción con peloide

Si bien el fango madurado tiene una buena capacidad de adsorción de DCS, se empleó el mismo liofilizado, esto demanda un tiempo y costo adicional para su utilización en la remoción de DCS, es por ello que se evaluó la posibilidad de ocupar el peloide madurado o fango húmedo.

Como ya mencionamos el peloide está conformado por alrededor de un 60 % de fase acuosa. A modo de corroboración se preparó un ensayo para determinar este porcentaje, para ello, con el uso de cápsulas de estufas pre pesadas se pesaron 20 gramos de fango húmedo, se llevó a estufa y se corroboró la pérdida de masa de la cápsula con el fango, obteniéndose un porcentaje de humedad del peloide de 57,9 %. La [Tabla 7](#) muestra los resultados de la experiencia:

*Tabla 7. Resultados determinación de humedad del fango madurado*

	<b>Peso (gramos)</b>	<b>Peso luego de estufa (gramos)</b>	<b>Humedad (porcentual)</b>
<b>Capsula</b>	48,7494		
<b>Capsula + peloide</b>	71,1248	58,1616	
<b>Peloide (LMH)</b>	22,3754	9,4122	57,9

Para el experimento de adsorción se pesaron aproximadamente 5 g de fango húmedo, correspondientes a 2,1 gramos de fango seco, se colocaron en 30 ml de solución de DCS de 2500 ppm, se dejó en agitación por 24 horas; se filtró y midió su absorbancia, resultando en una adsorción de 15,18 miligramos de DCS / gramo de peloide.

La [Figura 41](#) muestra los espectros IR realizados para el complejo formado con peloide madurado y DCS (LMH-DCS), como así también a modo de comparación el complejo formado con el fango liofilizado (LM) y DCS (LM-DCS).

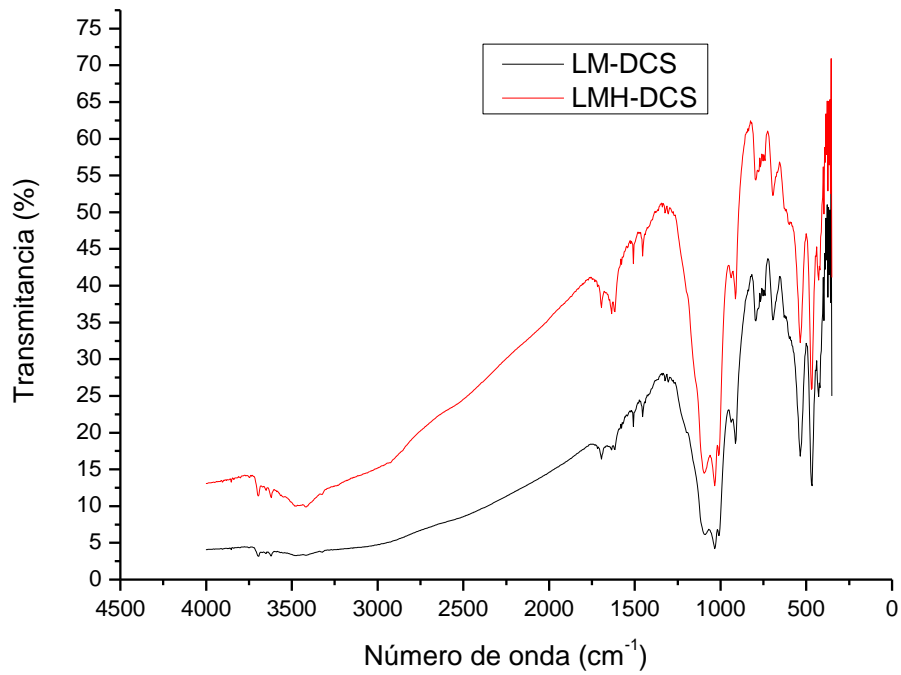


Figura 41. Espectros IR de complejos de LMH (húmedo) y LM con DCS

Los espectros infrarrojos de la [Figura 41](#), revelan las señales previamente analizadas para LM y para el complejo formado a partir del contacto de LM con DCS, esto pone en evidencia que el complejo LMH-DCS tiene diclofenac en su estructura. Por ende, puede considerarse la utilización como adsorbente del peloide en su estado húmedo natural.

## Ensayos de calcinación y reutilización de arcillas

La calcinación es el proceso de calentar una sustancia a temperatura elevada, (temperatura de descomposición) para provocar la descomposición térmica o un cambio de estado en su constitución física o química. Es una ampliación del proceso de secado y se utiliza para combustionar los compuestos orgánicos e inorgánicos.

Para el ensayo se pusieron en contacto 180 mg de RHF y FePIL10 con 72 ml de solución de DCS de 500 ppm, se dejó en agitación constante por 24h; se centrifugó y midió su absorbancia; posteriormente, se filtró el complejo arcilla-DCS se colocó en cápsulas y llevó a la mufla.

Para realizar la experiencia se usó una mufla, en la cual la temperatura asciende lentamente hasta los 500°C (velocidad de calentamiento 10°C/min), temperatura utilizada en la síntesis de la arcilla pilareada, y se mantuvo por dos horas. Luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente para finalmente pesar y registrar la masa.

Se volvió a repetir la experiencia con este material, adsorción y calcinación, respetando las relaciones de arcilla y solución de DCS 500 ppm, procedimiento que se realizó dos veces.

Otra información relevante que se consiguió con esto fue la variación del peso en las muestras tras calcinarse. Para ello se pesaron las muestras de los complejos de partida de RHF y FePILC10.

El siguiente gráfico muestra la cantidad adsorbida de DCS inicial y luego de cada procedimiento de calcinación.

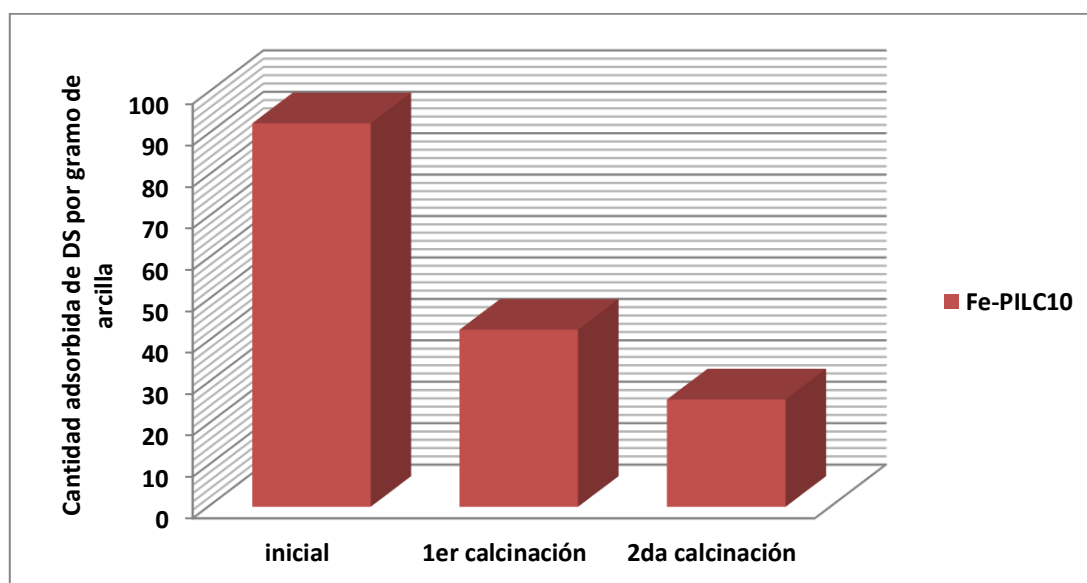


Figura 42. Cantidad adsorbida de DCS luego de los procesos de calcinación

*Milani et al., 2013*, realizaron un ensayo donde llevan a calcinación Diclofenac sódico en mufla obteniendo que hasta los 75°C se pierde masa por evaporación de agua luego a los 300°C aproximadamente empieza la descomposición del DCS hasta llegar a los 900°C donde se pierde un 62% de peso.

Se llevó a cabo la calcinación de DCS, en las mismas condiciones que para el complejo, utilizando 20,2 mg, obteniéndose luego de la misma un residuo de 3,6 mg de color grisáceo. En dicho ensayo se obtuvo una pérdida de masa de un 82%.

La arcilla pilareada adsorbe DCS debido a su estructura, y luego de cada calcinación, si bien sigue adsorbiendo, se reduce la cantidad retenida. En función de los ensayos precedentes puede proponerse que, dado que al calcinarse el diclofenac deja restos del mismo que quedan alojadas entre los pilares y la estructura porosa de la arcilla, la superficie disponible al reutilizar el adsorbente resulta menor.

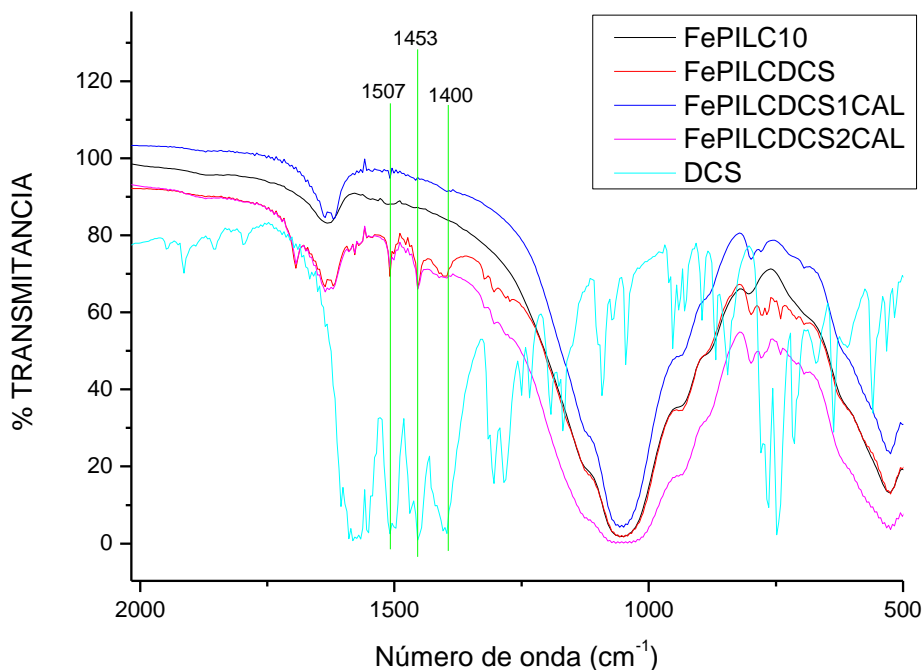
*Wei et al., 2013*, llevan a cabo un procedimiento similar en mufla donde se usa como adsorbente nanotubos de carbono y se halla que el material no pierde capacidad de adsorber DCS. Otro trabajo recientemente publicado por *Rosset et al., 2019*, los autores encuentran una adsorción similar de DCS sobre el material adsorbente que utilizan, y muy buenos resultados en la reutilización de los materiales luego de ser calcinados.

En particular, cuando se utilizó este procedimiento con amoxicilina (*Pugliese, 2021*) la capacidad adsorbente se mantuvo prácticamente constante luego de dos calcinaciones. Por lo tanto, deben realizarse nuevos ensayos sobre la reutilización de las FePILC10 como adsorbente de DCS tratando de mejorar la recuperación de la capacidad adsorbente del material una vez calcinado.

Con las calcinaciones se acentúa la disminución del peso de la arcilla, la oscilación del peso se asocia a una pérdida de agua presente en su estructura. Existen dos tipos de aguas: el agua fisisorbida y el agua generada por condensación de hidroxilos estructurales, cuya cantidad varía según la especie a la que pertenece el mineral, cantidad y tipo de cationes en la interlámina, ordenamiento de las láminas. Cómo éstas atrapan a las moléculas de agua y la presión parcial de vapor de agua de la atmósfera (*Roca Jalil, 2015*). Las montmorillonitas tienen un alto contenido de moléculas de agua retenida y grupos oxhidrilo. Según análisis termogravimétricos, los distintos tipos de agua se eliminan a temperaturas diferentes.

Es muy importante que no pierda capacidad de adsorber DCS dado que esto nos permitiría plantear un tratamiento de remediación de lechos contaminados y reutilizar el material soporte.

La **Figura 43** muestra los espectros correspondientes a la arcilla pilareada original, el complejo luego de la adsorción de DCS, el diclofenac sódico y por último el complejo luego de la segunda calcinación FePILCDCS2CAL.



*Figura 43. Espectros IR de FePILC10, complejo Fe-PILC10-DCS, Fe-PILCDCS2CAL complejo luego de calcinar y Fe-PILCDCS1CAL complejo calcinado.*

Como puede verse en las tres señales marcadas, el complejo antes y luego de calcinarse el material y ponerse nuevamente en contacto presenta evidencia de DCS dentro de su estructura. Estas señales corresponden con vibraciones del carbonilo, el carboxilato y los carbonos aromáticos de la estructura del diclofenac sódico. Para el caso de Fe-PILCDCS1CAL que es el complejo calcinado su espectro es muy similar al de la arcilla pilareada utilizada, no pudiendo apreciarse señales o presencia de DCS.

Si bien este procedimiento es utilizado por otros autores, la calcinación puede producir gases tóxicos dada la estructura química del DCS, es por ello que a modo de complemento se debería investigar en sistemas de control de emisiones y colección de estos gases. Podrían implementarse esquemas para reutilizar el gas cloro en producción de por ejemplo hipoclorito de sodio, agregar limpiadores de gases húmedos, filtros de tela, inyección de absorbentes, precipitadores electrostáticos, secado por atomización, entre otros (SEMARNAT, 2008).

# CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se llevaron a cabo diversas experiencias utilizando minerales arcillosos debido a que son de bajo costo y que sus propiedades permiten su modificación para obtener nuevos materiales que pueden ser aplicados tanto en el campo ambiental como terapéutico, como es el caso de las arcillas pilareadas y los fangos respectivamente.

Por consiguiente, se seleccionó un residuo de arcilla (RHF) de elevada pureza en montmorillonita sódica, una arcilla modificada mediante pilarización (FePILC10) y fangos provenientes del complejo termal de la localidad de Copahue y Epecuén.

El análisis de adsorción de DCS para el caso de RHF y Fe-PILC10 arrojó resultados promisorios para este último, que mostró una elevada afinidad por las moléculas del analgésico alcanzando un valor de 90 mg/g arcilla. Considerando que el material pilareado tiene la ventaja de sedimentar con mayor facilidad que la arcilla natural, podría ser utilizado para la remoción de este contaminante desde medios acuosos. También los fangos de Copahue, natural LCH y madurado LM, presentaron una buena adsorción, cercana a los 30 mg/g de fango, lo cual resulta bueno si se piensa en su aplicación en remediación de aguas o una posible perspectiva para su uso terapéutico.

Mediante las cinéticas de adsorción de DSC de estos materiales, se observó que la saturación se alcanza en tiempos de 5 horas para la arcilla modificada y el fango madurado. Los estudios cinéticos además revelan que el proceso está limitado por la adsorción en sí, y que se trataría de un mecanismo de quimisorción.

Por otra parte, de los estudios de pH de los sobrenadantes posteriores al contacto con el fármaco, se destaca que el pH es superior al valor de pKa del DCS, valores para el cual se encuentra en su forma de anión. Mediante el uso de técnicas de espectroscopia infrarroja se pudieron observar señales en los complejos de DCS con los fangos y arcillas, que son particulares para el diclofenac en su forma aniónica que se corresponden con los hallados en bibliografía. Es interesante destacar que además se hallaron señales, en estos complejos, que se corresponden con el diclofenac en forma ácida, requiere de estudios complementarios, pero parte del mismo podría estar retenido sobre la arcilla como molécula neutra.



Algo interesante a destacar es la capacidad de adsorción de los fangos madurados en el complejo termal de Copahue; dado que no solo el fango liofilizado adsorbe, sino además lo hace en buena medida el peloide.

En cuanto a la reutilización de los materiales pilareados, el ensayo de calcinación abre una ventana muy interesante, debido a que la arcilla luego de calcinarla no pierde completamente su capacidad de adsorción permitiendo la reutilización de la misma.

Finalmente, de este trabajo surgen perspectivas para trabajos posteriores, se sugieren realizar nuevos infrarrojos y otras técnicas a las muestras calcinadas con el objetivo de mejorar su caracterización entre las cuales podrían estar análisis de espectroscopia de resonancia magnética nuclear y microscopia electrónica de barrido.

# BIBLIOGRAFÍA

- Arenivar Marroquin, B. A., Martínez Pérez, G. Ca., & Rivera, L. I. (2012). *Evaluación físico química de arcillas naturales existentes en el campo geotérmico de Berlín, Usulután y elaboración del diagnóstico de su comportamiento reológico durante la perforación de pozos geotérmicos.*
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
- Baschini, M. T., Pettinari, G. R., Vallés, J. M., Aguzzi, C., Cerezo, P., López-Galindo, A., Setti, M., & Viseras, C. (2010). Suitability of natural sulphur-rich muds from Copahue (Argentina) for use as semisolid health care products. *Applied Clay Science*, 49(3), 205–212.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.008>
- Baschini, Miria Teresita, Chavero, A. M., Cerda, E. N., Alejandra, P., Costallat, E. S., Gamboa, E., Giaveno, M. A., Gurnik, N., Lavalle, T. L., Pettinari, G. R., Eugenia, M., Jalil, R., Sánchez, M. A., Soria, O., & Vela, M. L. (2018). *Copahue : La Ciencia, Lo Mágico y el arte de curar.*
- Basheer, A. A. (2018). New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 583–593. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.021>
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In *Developments in Clay Science* (2nd ed., Vol. 5). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>
- Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2013). Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 5). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>
- Brito, D. F., Da Silva Filho, E. C., Fonseca, M. G., & Jaber, M. (2018). Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7080–7090. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.006>
- Brunton, L., Hilal-Dandan, R., & Knollman, B. (1967). Goodman & Gilman LAS BASES FARMACOLÓGICAS DE LA TERAPÉUTICA. In *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952.
- Callister, W. D. (1995). *Introducción a La Ciencia De Los materiales.*
- Calvo-Flores, F. G., Isac-García, J., & Dobado, J. (2018). Introduction. In *Emerging pollutants: origin, structure and properties* (pp. 1–17).
- Chaari, I., Medhioub, M., Jamoussi, F., & Hamzaoui, A. H. (2020). Acid-treated

clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye: Characterization, adsorption study and activation mechanism. *Journal of Molecular Structure*, 1223, 128944.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128944>

Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2020). Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 122832. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122832>

de Oliveira, M., Frihling, B. E. F., Velasques, J., Filho, F. J. C. M., Cavalheri, P. S., & Migliolo, L. (2020). Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 705, 135568. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135568>

Dietrich, D. Y. (2014). *FANGOS, AGUAS Y SALES DE LAGOS SALINOS DE ARGENTINA . SU POTENCIAL USO TERAPÉUTICO Y COMO PROMOTORES DE ENSEÑANZA-APRENDIZAJE*. universidad del comahue.

*El día de la minería encuentra a Río Negro liderando la producción nacional de diferentes productos.* (2020). Diario Rio Negro. <https://rionegro.gov.ar/?contID=59154>

Fernandez, P., Moreno, A., Lizasoain, I., Portolés, A., Leza, C., Moro, A., Brunton, Laurence; Hilal-Dandan, Randa; Knollman, B., Tang, N., ب، ثيثيب، Pública, S., Msp, I. I., Miranda, C., Casos, E. D. E. L. O. S., En, D. E. C., John, L., ب، ثيثيب، California, B., Pérez Gómez, B., Rodríguez Artalejo, F., ... Katzung, B. G. (2018). Velázquez Farmaco log ía Básica y Clíni ca. In *Las Bases Farmacológicas de la Terapéutica*.

Gamboa Alcaraz, Ev. (2018). *Aguas, Sales, Fangos y arcillas: Materiales con potencial aplicación en terapéutica y cosmética*.

Gil, A., Korili, S. A., & Vicente, M. A. (2008). Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. In *Catalysis Reviews - Science and Engineering* (Vol. 50, Issue 2). <https://doi.org/10.1080/01614940802019383>

Giles, C. H., D'Silva, A. P., & Easton, I. A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid And Interface Science*, 47(3), 766–778. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90253-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90253-7)

Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 36–38. <https://doi.org/10.1007/s41193-016-0111-5>

González Villegas, E. E. (2013). *Modificación y caracterización de un material arcilloso tipo esmectita de potencial aplicación en catálisis* (pp. 1–83).

- Guggenheim, S., & Martin, R. T. (1995). Definition of Clay and Clay Mineral : joint report of the AIPEA and CMS nomenclature committees. *Clay Minerals*, 30, 257–259.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332–340.  
<https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- Ho, Yuh Shan. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681–689.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249–275.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
- Lombardi, B., Baschini, M., & Torres Sánchez, R. M. (2003). Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Applied Clay Science*, 24(1–2), 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.07.005>
- Lozano-Morales, V., Gardi, I., Nir, S., & Undabeytia, T. (2018). Removal of pharmaceuticals from water by clay-cationic starch sorbents. *Journal of Cleaner Production*, 190, 703–711.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.174>
- Mabrouki, H., & Akretche, D. E. (2016). Diclofenac potassium removal from water by adsorption on natural and pillared clay. *Desalination and Water Treatment*, 57(13), 6033–6043.  
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.1002008>
- Madejová, J., Gates, W. P., & Petit, S. (2017). IR Spectra of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 8). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
- Maggio, A. A. (2016). “*Caracterización de productos naturales y madurados con potenciales usos en terapéutica y cosmética.*”
- Maggio, A., Baschini, M., Jaques, V., Eugenia, M., Jalil, R., Química, D. De, Ingeniería, F. De, & Nacional, U. (2015). *Introducción Objetivo En la región del alto Valle de la Patagonia argentina existen extensos* (Vol. 19, Issue 1984, p. 2015).
- Martinez-Costa, J. I., Leyva-Ramos, R., & Padilla-Ortega, E. (2018). Sorption of diclofenac from aqueous solution on an organobentonite and adsorption of cadmium on organobentonite saturated with diclofenac. *Clays and Clay Minerals*, 66(6), 515–528. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2018.064119>
- Milani, M. E., Ponzi, M. I., Herrera, P., & Flores, R. C. (2013). *Intercalación de Diclofenac Sódico en Compuestos tipo Hidrotalcitas.*
- Momina, Shahadat, M., & Isamil, S. (2018). Regeneration performance of clay-

- based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review. *RSC Advances*, 8(43), 24571–24587. <https://doi.org/10.1039/c8ra04290j>
- Monasterio, A. M., Armijo, F., & Maraver, F. (2015). Therapeutic Effects of the Mineral Waters from Copahue Spa. *Copahue Volcano*, 1–293. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-48005-2>
- Najafi, H., Farajfaed, S., Zolgharnian, S., Mosavi Mirak, S. H., Asasian-Kolur, N., & Sharifian, S. (2021). A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 147, 8–36. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.028>
- Palomo, M. E., Ballesteros, M. P., & Frutos, P. (1999). Analysis of diclofenac sodium and derivatives. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 21(1), 83–94. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(99\)00089-8](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(99)00089-8)
- Pan, B., Yin, X., & Iglauer, S. (2020). A review on clay wettability: From experimental investigations to molecular dynamics simulations. *Advances in Colloid and Interface Science*, 285, 102266. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102266>
- Pugliese antonella. (2021). *Aplicaciones ambientales de bentonitas naturales y modificadas*. universidad del comahue.
- Roca Jalil, M. Eugenia. (2015). *Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas*. Universidad Nacional de San Luis.
- Roca Jalil, Ma Eugeni, Sanchez, M., Pozo, M., Soria, C. O., Vela, L., Gurnik, N., & Baschini, M. (2020). Assessment of natural and enhanced peloids from the Copahue thermal system (Argentina): Effects of the drying procedure on lidocaine adsorption. *Applied Clay Science*, 196(December 2019), 105751. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105751>
- Roca Jalil, Maria Eugenia, Baschini, M., & Sapag, K. (2017). Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using pillared clays. *Materials*, 10(12), 17–19. <https://doi.org/10.3390/ma10121345>
- Rodriguez, O., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323(April), 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Rosset, M., Sfreddo, L. W., Hidalgo, G. E. N., Perez-Lopez, O. W., & Féris, L. A. (2019). Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. *Applied Clay Science*, 175(February), 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.014>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Maurin, G., & Llewellyn, P. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*. 1–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00001-2>

- Sbrolla, G., & Carina, N. (2018). *Propiedades adsorbentes de fangos y arcillas : aplicaciones en salud , ambiente y enseñanza ” Seminario de Investigación para obtener el.* Universidad del Comahue.
- Schoonheydt, R. A., & Johnston, C. T. (2013). Surface and interface chemistry of clay minerals. In *Developments in Clay Science* (2nd ed., Vol. 5). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00005-5>
- Schoonheydt, Robert A, Pinnavaia, T. O. M., Lagaly, G., Gangas, N., Kiel, È., & Chemie, È. A. (1999). ADVANCED MATERIALS SUBCOMMITTEE \* Pillared clays and pillared layered solids ( Technical Report ) Abstract : Pillaring is a commonly used procedure to transform a layered crystalline inorganic Layered compound. *Pure Applied Chemistry*, 71(12), 2367–2371.
- SEMARNAT. (2008). *Tratamiento de Residuos Peligrosos. Guía de operación para el tratamiento de residuos peligrosos.*, 318. [https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/retc/guias/g\\_trat.pdf](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/retc/guias/g_trat.pdf)
- Serrano, J. L. (2009). Espectroscopía infrarroja 1-Fundamentos. *Instrumentacion y Métodos de Análisis Químico*, 35.
- Sophia A., C., & Lima, E. C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150(June 2017), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
- Tapia Chacaltana, W. (2015). *Determinación del diclofenaco por analisis instrumental en medicamentos de marca.* 832.
- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes emergentes en aguas: metabolitos de fármacos. Una revisión. *Univerisidad Militar Nueva Granada*, 10, 80–101.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., Gómez-Vidales, V., Vázquez-Labastida, E., García-Bórquez, A., Aguilar-Sahagún, G., Murrieta-Sánchez, H., & Salmón, M. (2008). Caracterización espectroscópica de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencia Geología*, 25(1), 135–144. <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmcg/v25n1/v25n1a8.pdf>
- Vela, L., Giaveno, M., Gurnik, N., Pettinari, G., & Baschini, M. (2018). Maduración de peloides en Copahue: una propuesta interdisciplinaria e interinstitucional con impacto social. *Boletín Sociedad Española Hidrología Médica*, 33(S1), 230–231. <https://doi.org/10.23853/bsehm.2018.0687>
- Vicente, M. A., Gil, A., & Bergaya, F. (2013). Pillared clays and clay minerals. In *Developments in Clay Science* (2nd ed., Vol. 5). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00017-1>
- Wang, G., Ran, L., Xu, J., Wang, Y., Ma, L., Zhu, R., Wei, J., He, H., Xi, Y., & Zhu, J. (2021). Technical development of characterization methods provides insights into clay mineral-water interactions: A comprehensive review. *Applied Clay Science*, 206(March), 106088. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106088>
- Wei, H., Deng, S., Huang, Q., Nie, Y., Wang, B., Huang, J., & Yu, G. (2013).

Regenerable granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents for diclofenac sodium and carbamazepine removal from aqueous solution. *Water Research*, 47(12), 4139–4147.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.062>

Yanquin, K. (2019). *Arcillas Naturales Y Pilareadas Con Hierro Como Potenciales Adsorbentes De Antibióticos*. Universidad del Comahue.