

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE

FACULTAD DE INGENIERÍA



TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

DOCTORA EN INGENIERÍA

**DESARROLLO DE ADSORBENTES A
PARTIR DE RESIDUOS DE ARCILLAS
DE LA REGION NORPATAGONICA**

Angela Andrea Maggio

Directora: Dra. Miria Teresita Baschini

Co-directora: Dra. María Eugenia Roca Jalil

Noviembre 2023 – Neuquén, Argentina

Agradecimientos

A *Miria y Eugenia*, por recibirme desde el 2015 y dejarme ser parte del grupo, que es maravilloso, por acompañarme en todos estos años, por transmitirme todos sus conocimientos y, sobre todo, por sostenerme, entenderme y darme ánimo en momentos difíciles.

Al grupo del *Laboratorio Aguas y Arcillas*. Gracias *Mica, Vani, Carlos, Raúl y Beti* por tantos momentos compartidos y estar siempre ayudándome en lo que necesité.

Al grupo de *Nanomateriales*, *Mari, Marcos, Santi y Lucho* por ser parte de este camino, compartiendo el lugar de trabajo.

Al grupo del *Laboratorio de Sólidos Porosos*, de la Universidad Nacional de San Luis, en especial a *Jhonny y Deicy*, por colaborar en las determinaciones experimentales.

A todos los *grupos de investigación de la Universidad Nacional del Comahue* que colaboraron en las distintas determinaciones que forman parte de este trabajo.

A la *Universidad Nacional del Comahue* y a la *Educación Pública*, por permitir mi formación profesional en investigación y docencia.

Al *CONICET*, por la beca doctoral otorgada mediante la cual fue posible realizar este posgrado.

A mis *papás, Raquel y Héctor* que hicieron posible que pudiera tener un título de grado, y que también me acompañaron en esta formación de posgrado.

A *mi familia, Santiago* por sostenerme y acompañarme en todo hasta el último momento.

A *Benjamin, Simón y Matias*, que me dieron el título más importante, el de ser “mamá”.
Los amo.

A *Dios*, por allanar los caminos para que fuera posible terminar este doctorado.

INDICE

Indice de Figuras	5
Indice de Tablas.....	8
RESUMEN	9
ABSTRACT	10
 CAPITULO 1	
Introducción y objetivos	11
1.1. INTRODUCCIÓN.....	12
1.2. OBJETIVOS.....	18
 CAPÍTULO 2	
Síntesis y caracterización de arcillas natural y pilareadas	20
2.1. ARCILLAS NATURALES	21
2.2. ARCILLAS PILAREADAS.....	25
2.3. SÍNTESIS DE ARCILLAS PILAREADAS	29
2.3.1. Arcillas pilareadas de hierro.....	29
2.3.2. Arcillas pilareadas de silicio-hierro	31
2.3.3. Arcillas pilareadas de silicio	34
2.4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES	35
2.5. MATERIALES Y METODOS.....	36
2.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
2.6.1. Caracterización de RHF.....	50
2.6.2. Difracción de Rayos X.....	52
2.6.3. Espectroscopia IR.....	56
2.6.4. SEM – EDX	58
2.6.5. Isotermas de adsorción – desorción de N ₂	62
2.6.6. Isotermas de adsorción – desorción de vapor de agua	67
2.6.7. Análisis de sedimentación de suspensiones acuosas.....	71

2.6.8. Análisis termogravimétricos	73
--	----

CAPITULO 3

Adsorción de ciprofloxacina: sistemas batch y ensayos preliminares en columnas rellenas.....	76
---	-----------

3.1. INTRODUCCIÓN.....	77
------------------------	----

3.2. ADSORCIÓN DE CPX EN SISTEMAS BATCH	79
---	----

3.2.1. Materiales y Métodos	79
-----------------------------------	----

3.2.2. Resultados y discusión	87
-------------------------------------	----

3.2.2.1. Adsorción de CPX a diferentes pH	87
---	----

3.2.2.2. Cinéticas de adsorción de CPX	89
--	----

3.2.2.3. Isotermas de adsorción de CPX	95
--	----

3.2.2.4. Espectros FTIR de los materiales con CPX adsorbida	99
---	----

3.2.2.5. Análisis termogravimétricos de los complejos de adsorción	102
--	-----

3.2.2.6. Ciclos de reutilización de los materiales adsorbentes	106
--	-----

3.3. ENSAYOS PRELIMINARES EN COLUMNAS RELLENAS	108
--	-----

3.3.1. Materiales y métodos	110
-----------------------------------	-----

3.3.2. Resultados y discusión	112
-------------------------------------	-----

3.3.2.1. Columna rellena con arena.....	112
---	-----

3.3.2.2 Columna rellena con RHF.....	114
--------------------------------------	-----

3.3.2.3. Columnas rellenas con arcillas pilareadas.....	115
---	-----

CAPITULO 4

Adsorción de Diclofenac sobre arcillas natural y pilareadas	118
--	------------

4.1. INTRODUCCION.....	119
------------------------	-----

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	121
--------------------------------	-----

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	122
-----------------------------------	-----

4.3.1. Caracterización IR y método de cuantificación del diclofenac.....	122
--	-----

4.3.2. Estudio de adsorción de DCF sobre RHF y PILC	124
---	-----

4.3.3. Cinética de adsorción de DCF en Fe-PILC10.....	125
4.3.4. Isoterma de adsorción de DCF sobre RHF y Fe-PILC10	127
4.3.5. FTIR del complejo DCF – Fe-PILC10	128
4.3.6. Ciclos de reutilización de Fe-PILC10	131

CAPITULO 5

Conclusiones y perspectivas futuras	133
Conclusiones	134
Perspectivas futuras.....	136
BIBLIOGRAFÍA	138

Índice de Figuras

Figura 1. 1. Orígenes y rutas de contaminación de los fármacos (Adaptado de Piotr Rezca, 2016).....	13
Figura 2. 1. Localización de yacimientos en cercanías al Lago Pellegrini.....	22
Figura 2. 2. Modelo de estructura TOT. Adaptado de Brigatti et al. (2013).....	24
Figura 2. 3. Estructura de un mineral arcilloso TOT del tipo esmectita. Adaptado de Schoonheydt et al., 2018.	25
Figura 2. 4. Esquema del proceso de obtención de una arcilla pilareada.	26
Figura 2. 5. Posibles orientaciones de partículas de un material laminar (adaptado de Bergaya & Lagaly, 2013).	29
Figura 2. 6. Estructura propuesta para el complejo ATNFe.....	30
Figura 2. 7. Esquema de síntesis para la obtención de Fe-PILC.	30
Figura 2. 8. Estructura del precursor TEOS.	32
Figura 2. 9. Esquema de síntesis para la obtención de las SiFe-PILC.	34
Figura 2. 10. Esquema de síntesis de las Si-PILC.	35
Figura 2. 11. Reflexión de rayos X en dos planos reticulares (Adaptado de Giacobazzo et al., 1992).....	41
Figura 2. 12. Sistema empleado para la obtención de las isotermas de adsorción-desorción de agua a 20°C.....	48
Figura 2. 13. Difractograma DRX de RHF en polvo – Orientada secada al aire (AD) y orientada glicolada (EG).....	51
Figura 2. 14. DRX obtenidos para RHF y las PILC.	53
Figura 2. 15. DRX obtenidos para RHF y las Fe-PILC.....	54
Figura 2. 16. Espectro IR del complejo ATNFe.....	56
Figura 2. 17. Espectros IR de RHF y PILC.	57
Figura 2. 18. Espectros FTIR de RHF, Fe-PILC10 y Fe-PILC20.....	58
Figura 2. 19. Imágenes SEM para RHF y PILC.....	61
Figura 2. 20. Isotermas de adsorción – desorción de N ₂ para RHF y las PILC.	62
Figura 2. 21. Distribución de tamaño de microporos.	64
Figura 2. 22. Isotermas de adsorción – desorción de N ₂ para RHF y Fe-PILC.....	65
Figura 2. 23. Distribución de tamaños de microporos para RHF y Fe-PILC.....	66
Figura 2. 24. Isoterma de adsorción – desorción de agua de RHF a 20°C.....	68

Figura 2. 25. Isotermas de adsorción – desorción de vapor de agua para las PILC a 20 °C.	69
Figura 2. 26. Isotermas de adsorción de agua a 20°C obtenidas para RHF y las PILC.	69
Figura 2. 27. Isotermas de adsorción de agua de RHF y Fe-PILC. Isotermas de adsorción – desorción de agua de Fe-PILC10 y Fe-PILC20.....	71
Figura 2. 28. Barridos espectrales de suspensiones acuosas luego de 4 y 20 horas. a: RHF, b: SiFe-PILC(L), c: SiFe-PILC(E); d: Si-PILC(L), e: Si-PILC(E), f: Fe-PILC(L), g: Fe-PILC(E).	72
Figura 2. 29. Barridos espectrales de suspensiones acuosas luego de 4 y 20 horas. a: RHF, b: Fe-PILC10, c: Fe-PILC20.	72
Figura 2. 30. Datos TG-DTG de RHF y PILC.	74
Figura 3.1. Sitios estructurales del anillo quinolona.....	80
Figura 3. 2. Diagrama de especies y solubilidad de CPX a 20 °C.	81
Figura 3. 3. Adsorción de CPX a distintos pH a 20°C.	89
Figura 3. 4. Cinética de adsorción de CPX en RHF a 20°C. La línea (---) indica el ajuste al modelo de pseudo-segundo orden y el gráfico pequeño el ajuste al modelo DIP.	90
Figura 3. 5. Cinéticas de adsorción de CPX en PILC a 20°C. Las líneas (—) y (---) indican los ajustes a los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden, respectivamente. El gráfico pequeño corresponde al ajuste del modelo DIP.....	92
Figura 3. 6 Isotermas de adsorción de CPX a pH 10 y 20°C junto al mejor ajuste obtenido.	96
Figura 3. 7. Gráficos de Scatchard de los datos de adsorción de CPX en RHF y PILC..	99
Figura 3. 8. Espectros FTIR de CPX, RHF y PILC con sus correspondientes complejos de adsorción. Las líneas punteadas (---) corresponden a cada arcilla y las líneas continuas (—) corresponden a los complejos de adsorción.....	100
Figura 3. 9. PDS de microporos de los adsorbentes y tamaño de la molécula de CPX.	102
Figura 3. 10. ATG y DTG CPX, RHF y el complejo RHF – CPX.	103
Figura 3. 11. ATG/DTG de Fe-PILC(L) y el complejo formado con CPX	104
Figura 3. 12. TG/DTG de las SiFe-PILC, Si-PILC y los complejos formados con CPX.	105
Figura 3. 13. Ciclos de reutilización de RHF y PILC.	107

Figura 3. 14. Sistema de adsorción en columna rellena (C), solución contaminada (A), bomba peristáltica (B) y solución tratada (D)	108
Figura 3. 15. Curva de avance o de ruptura. Desempeño de la columna (Adaptado de Treybal R. E. 2000).	110
Figura 3. 16. Esquema del armado de la columna y selección del flujo ascendente.	111
Figura 3. 17. Imagen del sistema semicontinuo y columna rellena.....	112
Figura 3. 18. Columna rellena con arena y flujo de agua. Barridos espectrales a diferentes caudales y tiempos.....	113
Figura 3. 19. Columna rellena con arena y flujo de solución de CPX. Barridos espectrales a diferentes tiempos.	114
Figura 3. 20. Columna rellena con RHF y flujo de agua. Barridos espectrales a diferentes caudales y tiempos.....	114
Figura 3. 21. Curvas de quiebre para las diferentes columnas empleando arcillas pilareadas.	117
Figura 4. 1. Diagrama de distribución de especies del diclofenac.	120
Figura 4. 2. Espectro FTIR del Diclofenac Sódico.....	123
Figura 4. 3. Curva de calibración y análisis de estabilidad del diclofenac a 20°C.....	123
Figura 4. 4. Espectros de absorción UV de diferentes soluciones de diclofenac.	124
Figura 4. 5. Prueba de adsorción de DCF en RHF y diferentes PILC.....	125
Figura 4. 6. Cinética de adsorción de DCF en Fe-PILC10. Ajustes a los modelos cinéticos. En el gráfico pequeño se representa el ajuste lineal al modelo DIP.....	126
Figura 4. 7. Isotermas de adsorción de DCF sobre RHF y Fe-PILC10.....	127
Figura 4. 8. Espectros FTIR DCF, Fe-PILC10 y complejo de adsorción.	129
Figura 4. 9. Posibles interacciones de DCF con Fe-PILC10.....	130
Figura 4. 10. Distribución de tamaño de microporos de Fe-PILC10 y tamaño de la molécula de DCF.....	131
Figura 4. 11. Ciclos de reutilización de adsorción de Fe-PILC10 y DCF.....	132

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Compuestos y soluciones para la obtención de las isothermas de adsorción-desorción de agua.	48
Tabla 2.2. Caracterización del material de partida RHF	50
Tabla 2.3. Composición elemental porcentual de RHF.....	51
Tabla 2.4. Valores de distancias interplanares (Å) encontradas en RHF y PILC con sus correspondientes asignaciones.....	55
Tabla 2.5. Composición elemental (% en peso) para RHF y PILC mediante EDX.....	60
Tabla 2.6. Propiedades texturales obtenidas para RHF y PILC.	63
Tabla 2. 7. Valores de pH de las suspensiones transcurridas 20 hs – Registro fotográfico.	73
Tabla 3. 1. Estructura molecular y propiedades de CPX.....	80
Tabla 3. 2. Parámetros de los modelos cinéticos aplicados a los datos de adsorción de CPX.	94
Tabla 3. 3. Parámetros obtenidos para cada uno de los modelos aplicados a los datos de las isothermas de adsorción.	98
Tabla 3. 4. Parámetros empleados en la aplicación de PILC en columnas rellenas.....	115
Tabla 4. 1. Propiedades del diclofenac sódico.....	120
Tabla 4. 2. Parámetros de los ajustes a los datos cinéticos de adsorción de DCF en Fe-PILC10.	126
Tabla 4. 3. Parámetros de ajustes aplicados a los datos de la isoterma de adsorción...	128

RESUMEN

La presencia de productos farmacéuticos en el agua ha promovido el desarrollo de nuevas técnicas y materiales para la remoción de los mismos. Los objetivos principales de este trabajo se basan en la obtención de *arcillas pilareadas* (PILC) a partir de un *residuo de la industria minera* (RHF) y su evaluación como adsorbentes de *ciprofloxacina* (CPX) y *diclofenac* (DCF), fármacos clasificados como *contaminantes emergentes* (CE).

La caracterización de RHF indicó que el alto contenido en esmectita sódica (91%) le otorga las propiedades necesarias para su modificación mediante pilarización, obteniendo *arcillas pilareadas de Fe, Si-Fe y Si*. Además, se evaluó la influencia de dos tipos de secado en la síntesis de las PILC, *liofilizado* (L) y *estufa* (E). Las propiedades texturales de los materiales sintetizados mostraron aumentos de sus superficies específicas aparentes (S_{BET}) entre 5 y 13 veces mayor para la Fe-PILC(L) y Si-PILC(L), respectivamente, en comparación a RHF ($33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). A partir de isotermas de adsorción de vapor de agua y el análisis de sedimentación se pudo demostrar un aumento de la hidrofobicidad de las PILC, indicando que las Fe-PILC presentan menor afinidad por el agua. El análisis de las propiedades texturales demostró que el método de secado produjo una importante diferencia en la mesoporosidad de las Fe-PILC, mientras que para las SiFe-PILC y Si-PILC, esta etapa de la síntesis no originó diferencias considerables.

Los estudios de remoción de CPX realizados en medio básico y sistema batch, mostraron que RHF retiene una elevada cantidad del fármaco ($115 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), mientras que las PILC adsorbieron cantidades menores (entre 62 y $92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) aunque presentaron mayor afinidad por el adsorbato que el material natural. La regeneración de los adsorbentes mediante calcinación, demostró la posibilidad de reutilizar las PILC al menos después de un ciclo ya que mantienen aproximadamente la capacidad de adsorción inicial. Los estudios preliminares de adsorción de CPX en columnas rellenas, mostraron mayor factibilidad de utilización de las PILC secadas en estufa para esta aplicación.

Los resultados iniciales de adsorción de DCF resultaron prometedores para todas la PILC liofilizadas evaluadas, y en particular para Fe-PILC10 se alcanzaron elevados porcentajes de remoción, mientras que RHF apenas logró retener el fármaco. La regeneración del adsorbente luego de dos ciclos de calcinación mostró una disminución en el porcentaje de remoción de DCF, que aun así continúa siendo un valor importante para este tipo de aplicación.

ABSTRACT

The main objective of this work is the development of adsorbent materials that are capable of removing pharmaceutical products from aqueous media. *Pillared clays* (PILC) were obtained from *clay waste* from the mining industry (RHF). These materials were evaluated as adsorbents for *ciprofloxacin* (CPX) and *diclofenac* (DCF), drugs classified as *emerging contaminants* (EC).

RHF characterization indicated a high content of sodium smectite (91%) in its composition, which gives it the necessary properties for its modification through pillarization. *Fe*, *Si-Fe* and *Si pillared clays* were obtained using RHF as starting material. The influence of two types of drying on the production of PILC, *freeze-drying* (L) and *stove-drying* (E), was evaluated. Textural properties of the synthesized materials showed increases in their specific surface area (S_{BET}) compared to RHF ($33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), between 5 and 13 times higher for Fe-PILC(L) and Si-PILC (L), respectively. An increased hydrophobicity of PILC could be demonstrated from water vapor adsorption isotherms and sedimentation analysis, corresponding to the highest values for Fe-PILC. The analysis of the textural properties showed that the drying method produced an important difference in the mesoporosity of the Fe-PILC. For SiFe-PILC and Si-PILC, the drying step used in the synthesis did not cause considerable differences.

The CPX removal studies carried out in basic medium and batch systems, showed that RHF retains a high amount of the drug ($115 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), while PILC adsorbed lower amounts (between 62 and $92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) although they evidenced higher affinity for the adsorbate than the natural material. The regeneration of the adsorbents by calcination demonstrated the possibility of reusing the PILC at least after one cycle, given that they maintain approximately the initial adsorption capacity. Preliminary studies of CPX adsorption on packed columns showed that stove-dried PILC were more feasible to use in this application.

The initial results of DCF adsorption were promising for all the freeze-dried PILC evaluated, and in particular for Fe-PILC10 high removal percentages were achieved, while RHF hardly managed to retain the drug. The regeneration of the adsorbent after two calcination cycles showed a decrease in the percentage of DCF removal, which still remains an important value for this type of application.

CAPITULO 1

Introducción y objetivos

1.1. INTRODUCCIÓN

Los *contaminantes emergentes* (CE) han generado gran preocupación debido a su presencia en el ambiente a escala global y al daño que puede generar a la biota y la salud. Los CE son compuestos químicos de distinta naturaleza y origen, que se encuentran en concentraciones bajas o que por lo general no están regulados, y se debe tener en cuenta que la implementación de esta regulación dependerá del monitoreo de su presencia en distintos recursos naturales como así también de investigaciones sobre los efectos que se generen en la salud (Delgado Espinosa, 2019; Tejada et al., 2014). Entre los CE se encuentran los fármacos, productos de cuidado personal, drogas de abuso, hormonas, disruptores endocrinos, toxinas naturales, plastificantes, agentes tensoactivos, filtros UV, aditivos alimentarios, entre otros (Lofrano et al., 2020; Peña-Guzmán et al., 2019).

El agua es uno de los recursos naturales más importantes que está siendo enormemente afectado por la contaminación de estos compuestos químicos, con diversas fuentes de origen. Los productos farmacéuticos, entre ellos antibióticos y analgésicos, es uno de los grupos en el cual se ha puesto el foco de atención en el último tiempo, siendo posible determinar la concentración de una amplia gama de fármacos presente en diversos cursos de agua. Esto es posible debido a la disponibilidad de tecnología y equipamiento para la cuantificación de los mismos aun en bajas concentraciones.

La presencia de los fármacos en el ambiente, en particular en los cursos de agua tiene diversos orígenes tal como se muestra en la . Por un lado, se encuentran las aguas residuales provenientes de los hogares, en las cuales se eliminan dichos contaminantes una vez consumidos por la población, mediante la orina y las heces. Estos efluentes domiciliarios son recolectados mediante un sistema de alcantarillado para ser ingresados en las plantas de tratamientos. Sin embargo, la mayoría de estas plantas no cuenta con una etapa de remoción de los CE, por lo cual son incorporados a los cursos de agua que los recibe, como ríos, lagos, acuíferos de agua subterránea, que luego serán proveedores de agua potable. Las aguas residuales hospitalarias contribuyen de manera importante a la persistencia de los fármacos en el ambiente, y se han informado valores de concentraciones de antibióticos en los efluentes hospitalarios del mismo orden de magnitud que las concentraciones inhibitorias mínimas (CIM) para el crecimiento de bacterias patógenas (Lofrano et al., 2020). La CIM es la menor concentración de antibiótico capaz de inhibir el crecimiento de 10^5 bacterias en 1 ml de medio de cultivo, tras 18-24 horas de incubación (Paredes & Roca, 2004). El uso masivo de antibióticos en

medicina veterinaria, como animales de granja, no solo para el tratamiento de enfermedades sino también para acelerar el crecimiento de estos, genera la deposición de diversos fármacos en el suelo que luego se filtran a las aguas superficiales (Piotr Rezca, 2016). Por último, la incorrecta disposición final de residuos farmacéuticos domésticos vencidos o sin uso, como su desecho a la red de alcantarillado, vertederos de residuos sólidos municipales o basurales no habilitados es otra fuente de contaminación (Fontana, 2018).

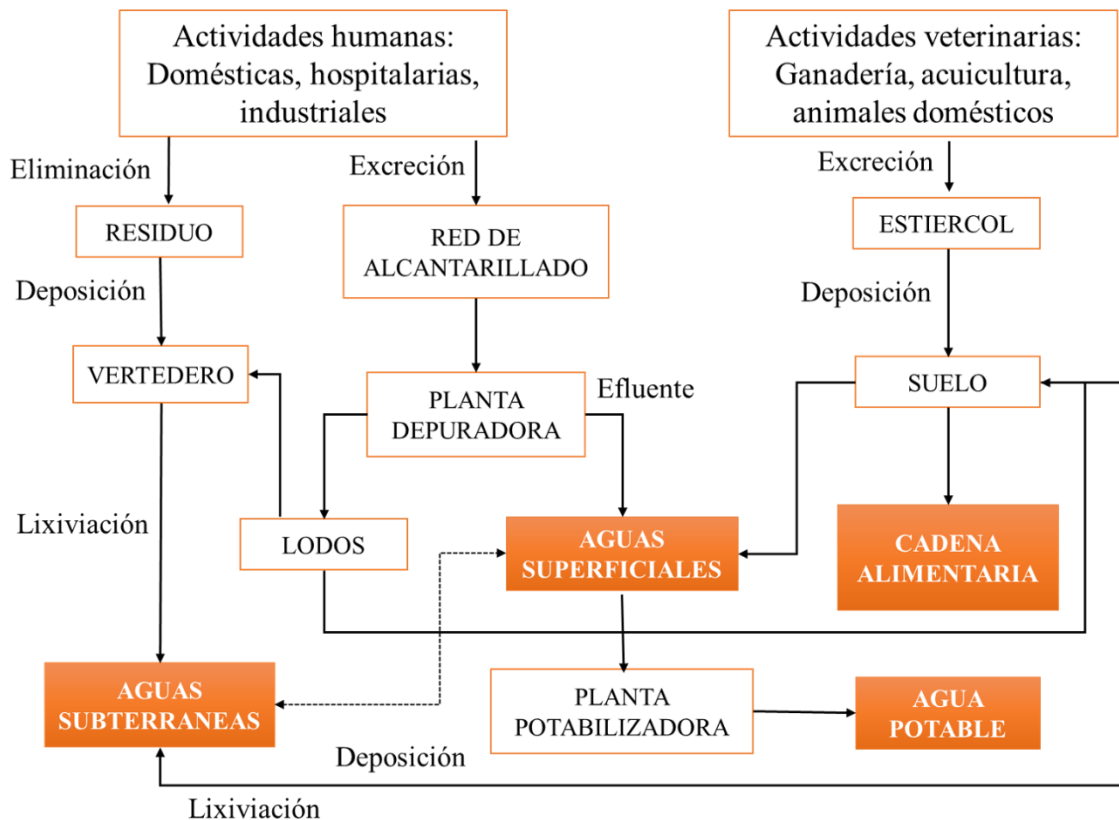


Figura 1. 1. Orígenes y rutas de contaminación de los fármacos (Adaptado de Piotr Rezca, 2016).

Diversas son las consecuencias ocasionadas por la presencia de estos CE en el ambiente, siendo una de las más alarmantes es la resistencia generada por patógenos, como bacterias y hongos, los cuales evolucionan para eludir los fármacos que han sido diseñados para su destrucción. Esta super-resistencia desarrollada por agentes patógenos, implica que el fármaco no tenga efecto sobre la infección a tratar, causando altos niveles de mortandad en los pacientes, como también la necesidad de desarrollar nuevas fórmulas más potentes (Pulingam et al., 2022; Stachelek et al., 2021). Esta problemática ha sido ampliamente agravada durante la pandemia por COVID-19 en el año 2020 ya que, durante

los primeros meses, los cuadros presentados por los pacientes y la incertidumbre debido al desconocimiento de la causa de estos, llevó a la prescripción no controlada de antibióticos, sin tener la certeza de que se tratase de una infección viral o bacteriana (Kumar & Mohapatra, 2022; Rizvi & Ahammad, 2022). También, la presencia de fármacos en el ambiente, ha tenido efectos negativos en la salud humana provocados por el consumo de agua y alimentos contaminados, como reacciones alérgicas, efectos tóxicos crónicos o interrupción de las funciones del sistema digestivo (Cassini et al., 2018; Polianciuc et al., 2020; Rizvi & Ahammad, 2022). En diferentes regiones a nivel mundial, se ha evidenciado la acumulación de fármacos y metabolitos de estos, en tejidos de peces y otros organismos acuáticos, entre ellos antibióticos como la ciprofloxacina, antidepresivos, drogas ilícitas, estimulantes como la cafeína, entre otros (Ondarza et al., 2019; Ziarrusta et al., 2018).

Para enfrentar y minimizar las consecuencias de esta problemática, se debe promover la concientización de la población sobre el uso racional de fármacos y correcta disposición. En Argentina, se cuenta con antecedentes de campañas de recolección de medicamentos vencidos en farmacias en diferentes puntos del país, entre estos la ciudad de Neuquén y, recientemente, la aplicación de la Ley 27.680 de Prevención y Control de la Resistencia a los Antimicrobianos que ha comenzado a regir en forma paulatina en las farmacias con el objetivo de prevenir y controlar el uso indiscriminado de medicamentos (Gonzalez Vidal & Benedini, s. f.; *Ley de prevención y control de la resistencia a los antimicrobianos Ley 27680*, s. f.; *ORDENANZA N° 13633*, s. f.; Mollard, 2018). Además, es necesario contar con procesos de remoción óptimos en las plantas de tratamiento y una adecuada legislación ambiental que regule los límites permisibles de estos contaminantes. Solo algunos países como Alemania y Dinamarca, cuentan con tecnologías aplicadas en las depuradoras que eliminan los medicamentos antes de que lleguen a los ríos. La Unión Europea y Estados Unidos se destacan por las medidas de monitoreo continuo y legislación de límites máximos permisibles. Por una lado, la EPA (Environmental Protection Agency) de los Estados Unidos ha promovido la identificación y registro de sustancias que presentan un alto riesgo ambiental, entre los que se encuentran los contaminantes de preocupación emergente, estableciendo criterios de concentraciones ya sea para la prevención de efectos graves o para prevenir efectos a largo plazo sobre la supervivencia, el crecimiento y la reproducción, en los cuerpos de agua (EPA 2008), entre estos se encuentran algunos fármacos como ibuprofeno, atenolol, diclofenac,

carbamazepina (EPA 2018). En tanto que, la Unión Europea introdujo una lista de contaminantes conocidos como disruptores endocrinos, que son sustancias químicas capaces de alterar el sistema endocrino y otros sistemas y funciones corporales, como así también implementó el monitoreo de más de 1036 CE (Vargas-Berrones et al., 2020).

En el caso de América Latina se cuenta con registros limitados de detección de contaminantes emergentes con fines de investigación, sin embargo, aún no se ha implementado el monitoreo continuo ni una legislación para el control de los mismos, destacando que las concentraciones y el número de compuestos hallados es más elevado que aquellos países que cuentan con reglamentación preventiva (Vargas-Berrones et al., 2020). Si bien las concentraciones de fármacos registradas en cursos de aguas son bajas (varían desde ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$), el desequilibrio que producen en el ecosistema es importante. Diversas revisiones de publicaciones entre los años 2000 y 2019 indican que Brasil y México son los países latinoamericanos que cuentan con el mayor porcentaje de estudios y detección de fármacos en distintas matrices como aguas superficiales, aguas residuales tratadas, agua potable y aguas residuales (Peña-Guzmán et al., 2019; Reichert et al., 2019; Valdez-Carrillo et al., 2020). Entre los productos farmacéuticos más investigados y hallados se encuentran los analgésicos diclofenac, ibuprofeno y naxopreno, junto con una hormona sintética llamada 17α -ethinyloestradiol (EE2) y la cafeína clasificada como estimulante.

En Argentina se cuenta con registros que indican la existencia de productos farmacéuticos presentes en matrices acuosas (Valdés et al., 2015; Alonso et al., 2019; Delgado et al., 2020). Elorriaga et al. (2013) evaluaron la presencia de un grupo reducido de fármacos en aguas residuales de las provincias de Buenos Aires y Córdoba, entre los que predominaron la cafeína ($0,9$ a $44,2 \mu\text{g.L}^{-1}$) y el ibuprofeno ($0,4$ a $13 \mu\text{g.L}^{-1}$). Un muestreo reciente realizado en un río de Córdoba por Valdés et al. (2021) para el monitoreo de un amplio grupo de antibióticos, evidenciaron el predominio de fármacos del grupo de las quinolonas, como ciprofloxacina, ofloxacina y cefalexina, en un rango de concentraciones de $0,003$ a $0,29 \text{ mg.L}^{-1}$ en aguas superficiales. En particular, se encontró que la ciprofloxacina presenta un alto riesgo de desarrollo de resistencia antimicrobiana. Por otro lado, en la región del Alto Valle, una significativa contaminación se da en un recurso tan valioso como es el agua, considerando que ha sido desarrollado geográficamente de manera tal que los canales de riego a cielo abierto funcionan como colectores de líquidos de escorrentía que desembocan en los ríos Neuquén y Limay

(Kraser, 2016; Polla et al., 2006). Sin embargo, aún no se cuenta con investigaciones ni monitoreos que proporcionen datos de los niveles de concentración de fármacos.

Los efectos que provoca la presencia de fármacos en los cursos de agua han suscitado el interés por el desarrollo de técnicas de remoción o degradación de los mismos para complementar los métodos de tratamientos de agua convencionales, entre estas se encuentran la adsorción (Carmalin & Lima, 2018; Mangla & Sharma, 2022), oxidación avanzada (Akbari et al., 2021; Davies et al., 2021) y membranas de filtración (Russell & Yost, 2021), entre otras. De todas las metodologías mencionadas, la implementación de materiales adsorbentes resulta el interés principal de este trabajo. Se pueden encontrar investigaciones en el uso de adsorbentes convencionales como carbón activado, materiales inorgánicos y resinas de intercambio iónico (Rodríguez-Narvaez et al., 2017), como también la aplicación de materiales no convencionales. Dentro de estos últimos podemos mencionar a las *arcillas naturales*, a la vez que ha surgido el interés por el aprovechamiento de *residuos* generados ya sea en actividades industriales como en agricultura (Crini et al., 2018; Rajapaksha et al., 2019; Rodríguez-Narvaez et al., 2017).

Las *bentonitas*, son minerales arcillosos de gran abundancia en la cuenca neuquina de la Patagonia Argentina, en particular el yacimiento ubicado en inmediaciones del Lago Pellegrini tiene una producción considerablemente mayor a la de otras provincias (Andrini et al., 2017; Lombardi et al., 2003a; Musso et al., 2016). Estos materiales son muy versátiles, presentando múltiples aplicaciones en la industria cerámica, petrolera, cosmética, alimenticia, entre otras (Hidalgo et al., 2016). Debido a la alta disponibilidad, bajo costo y por tratarse de materiales “eco-friendly”, las arcillas naturales han sido evaluadas como adsorbentes de contaminantes presentes en el medio acuoso, como antibióticos (Parolo et al., 2008; Roca Jalil et al., 2015; Rodríguez-Narvaez et al., 2017; Septian et al., 2018; Zhao et al., 2015), pesticidas (Lombardi et al., 2003b; Marco-Brown et al., 2014), colorantes (Marco-Brown et al., 2018; Ngulube et al., 2017) y metales pesados (Musso et al., 2014; Uddin, 2017). Este trabajo presenta el interés por el uso de un residuo proveniente del procesamiento de bentonitas en hornos de secado.

En particular, las bentonitas sódicas son hidrofílicas y tienen capacidad de hinchamiento en el medio acuoso lo cual dificulta su separación del mismo. Sin embargo, las características estructurales de las bentonitas permiten su modificación mediante el reemplazo de los cationes propios por especies orgánicas o inorgánicas, obteniendo

materiales más hidrofóbicos. Una de las modificaciones posibles es a partir del proceso de pilarización mediante el cual el material laminar es transformado en un material micro y mesoporoso estable térmicamente, y que a su vez mantiene dicha estructura laminar (Vicente et al., 2013). Los materiales obtenidos se denominan *arcillas pilareadas* (PILC, por su nombre en inglés Pillared InterLayered Clays), y las mismas presentan mayor hidrofobicidad que el material de partida, siendo esto evidenciado por diversos autores a partir del análisis de adsorción de agua (Han et al., 1999; Malla et al., 1989; Ooka et al., 2004; Yamanaka et al., 1990). Esto facilitaría su separación del medio acuoso si se emplean como adsorbentes de contaminantes.

Para la obtención de las PILC se requiere de un agente pilareante, un compuesto que permite mantener la distancia entre las láminas del mineral arcilloso, para lo cual han sido utilizadas diversas especies polihidroxicationicas de iones metálicos como Al^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} (Gil et al., 2010). Luego de la intercalación del agente pilareante se procede a las etapas de secado y calcinación. Esta última etapa, permite la transformación de los policationes en óxidos estables llamados pilares y el anclaje de estos a las láminas (Gil, Korili, et al., 2011). Mientras que la etapa de secado, en la cual se elimina el solvente de los poros, puede tener además gran influencia en las propiedades texturales de las PILC. De esta manera se han empleado y evaluado diferentes métodos de secado durante la síntesis de las PILC, entre los que se encuentran liofilización, secado en caliente, al aire, supercrítico y por pulverización (Balci & Gökçay, 2002; Maes et al., 1997; Takahama et al., 1992; Urruchurto et al., 2013; Yuan et al., 2008).

Aunque las PILC fueron desarrolladas principalmente para su uso como catalizadores (Gil et al., 2010; Romero-Pérez et al., 2012), también se ha demostrado que presentan propiedades adsorbentes para aplicaciones medioambientales, encontrándose estudios de adsorción de ciprofloxacina, tetraciclina y diclofenac, entre otros (Liu et al., 2015; Mabrouki & Akretche, 2015; Roca Jalil et al., 2017; Wu et al., 2016).

Diversos trabajos de investigación han tenido como eje principal la caracterización y aplicación de las bentonitas regionales mencionadas como adsorbentes de contaminantes presentes en medio acuoso, principalmente pesticidas y antibióticos. También han sido realizadas modificaciones de las mismas con el fin de mejorar sus propiedades para su implementación en adsorción. En base a esta información, este trabajo tiene como eje principal la síntesis de nuevos materiales a partir de un residuo

generado durante el tratamiento de bentonitas regionales para otorgarle un valor agregado al mismo, mejorando algunas de sus propiedades con el fin de estudiar y optimizar su aplicación en adsorción de contaminantes.

1.2. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo de investigación es la obtención de *arcillas pilareadas* (PILC) de hierro, silicio-hierro y silicio, a partir de un *residuo de la industria minera* (RHF) y su aplicación como materiales adsorbentes en la remoción de *ciprofloxacina* (CPX) y *diclofenac* (DCF).

Para esto se plantean diversos objetivos específicos, los cuales se detallan a continuación:

- Evaluar la factibilidad de modificar el material residuo a partir de su caracterización físico-química y estructural;
- Sintetizar arcillas pilareadas de Fe, SiFe y Si a partir de RHF, empleando dos metodologías diferentes, con la posterior caracterización estructural, morfológica y textural;
- Emplear RHF y PILC como adsorbentes de dos contaminantes emergentes seleccionados, CPX y DCF, en un sistema discontinuo;
- Aplicar los materiales sintetizados como adsorbentes en columnas rellenas para la retención de CPX.

La tesis se encuentra organizada en cinco capítulos de la siguiente forma:

- *Capítulo 2*: se realiza la caracterización de RHF y se detallan los métodos de obtención de las PILC empleando dicho residuo como material de partida con la posterior caracterización de todos los materiales. Para las PILC se estudia la influencia de la etapa de secado en sus propiedades texturales, para lo cual se implementan el secado en estufa y liofilizado.

- *Capítulo 3*: se realiza la aplicación de RHF y PILC como adsorbentes de CPX en un sistema discontinuo, evaluando la capacidad de adsorción en diferentes condiciones y proponiendo interacciones entre el adsorbato y la superficie de cada adsorbente. También se evalúa la regeneración de los materiales empleados en el sistema batch a partir de un tratamiento térmico. Por último, se detallan los estudios preliminares de adsorción de

CPX empleando algunos de los materiales adsorbentes caracterizados, RHF, Si-PILC y SiFe-PILC, como relleno de columnas junto con un material soporte.

- *Capítulo 4:* se evalúa la adsorción de DCF para un grupo arcillas pilareadas junto con RHF, seleccionando una de las arcillas pilareadas de hierro (Fe-PILC10) para un estudio más detallado, evaluando las posibles interacciones entre las moléculas de DCF y la superficie del adsorbente, como también la regeneración del mismo mediante un tratamiento térmico.

- *Capítulo 5:* se presentan las conclusiones generales como también las perspectivas futuras derivadas de este trabajo.

CAPÍTULO 2

Síntesis y caracterización de
arcillas natural y pilareadas

2.1. ARCILLAS NATURALES

Las bentonitas son minerales industriales que están conformados principalmente por minerales del grupo de las esmectitas. Las aplicaciones de estos materiales abundantes en la naturaleza son diversas y pueden utilizarse en moldes de fundición, sistemas de impermeabilización, lodos de perforación, peletización, alimentos balanceados, cosméticos, protectores solares, decolorantes, adsorbentes, entre otras.

En Argentina, los yacimientos de bentonitas son explotados en canteras a cielo abierto, de las cuales se extrae el material que luego es transportado hacia las plantas para su procesamiento. En general, luego de la extracción, las bentonitas se separan y se disponen en pilas de homogeneización según las diferentes propiedades físicas y químicas, en las cuales se produce el mezclado para obtener propiedades uniformes. La mayoría de las bentonitas extraídas son sometidas a un procesamiento en seco, en el cual el mineral se pasa a través de zarandas para separar el material grueso que luego es triturado. Partículas con un tamaño por debajo de los 2 cm de diámetro son adecuadas para la etapa de secado, que se produce en hornos rotatorios a temperatura controlada de tal manera que no exceda los 80°C para evitar la modificación de las propiedades del mismo. El material seco, que alcanza un contenido de humedad entre 5 - 15 %, es molido para controlar la granulometría por debajo de 74 μm (*Bentonita-Seminario de estudios sobre el ciclo minerales-materiales*, 2007).

Los principales depósitos de bentonitas de Argentina se encuentran en la Precordillera (San Juan y Mendoza), Noroeste Argentino y Cuenca Neuquina. En esta última región mencionada los principales yacimientos se ubican en el límite de las provincias de Río Negro, Neuquén y La Pampa. La provincia de Río Negro tiene una producción de bentonita considerablemente mayor a la de otras provincias, siendo un lugar destacado en relación a la extracción, procesamiento y comercialización el yacimiento ubicado en inmediaciones al lago Pellegrini (**Figura 2. 1**) en la ciudad de Cinco Saltos.

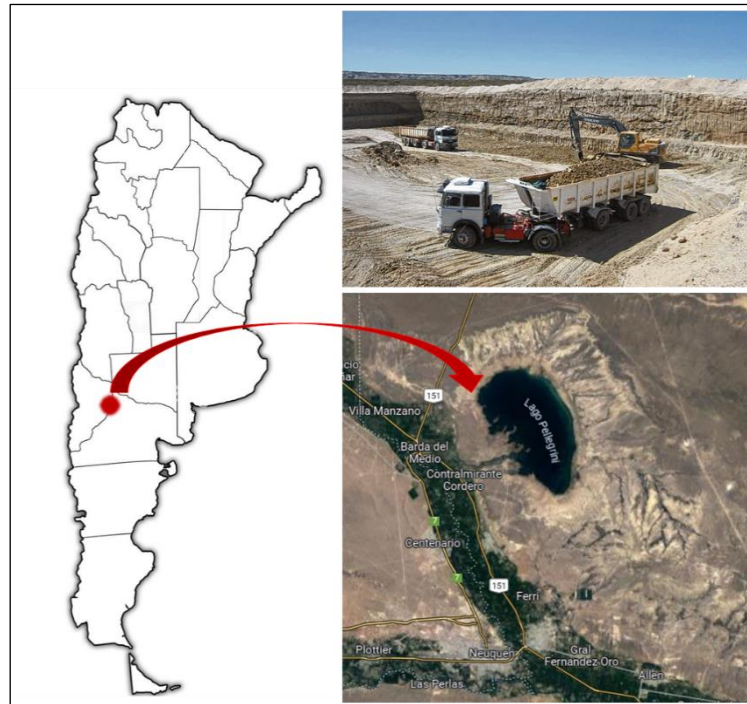


Figura 2. 1. Localización de yacimientos en cercanías al Lago Pellegrini.

La planta industrial fundada por la familia Castiglione, de capitales brasileiros, fue una de las firmas iniciadoras de la actividad en la zona, y actualmente una de las empresas líderes en la extracción y comercialización de bentonitas (*Río Negro a la cabeza de la producción de bentonita*, 2019). Las etapas de procesamiento de los minerales son la extracción, molienda y secado. La molienda se realiza mediante molinos de compresión y el secado se lleva a cabo en hornos a 60 °C, en los cuales el material alcanza una humedad menor al 13%. En el año 2017, la capacidad de la planta permitió alcanzar una producción de bentonita de aproximadamente 10 ton.h⁻¹ y en la actualidad su principal mercado es Brasil. La empresa también cuenta con un laboratorio que realiza el control de calidad del material extraído del yacimiento y del material procesado. Los ensayos se realizan bajo las normas American Society for Testing and Materials (ASTM) y American Petroleum Institute (API). El procesamiento mencionado genera un *residuo de horno fino (RHF)*, para el cual desde la empresa evaluaban su utilización para impermeabilización y puesta tierra, sin embargo, en este trabajo será evaluado como potencial material de partida para la obtención de nuevos materiales adsorbentes.

Las bentonitas sódicas del lago Pellegrini están compuestas principalmente por montmorillonitas sódicas (esmectitas dioctaédricas) y otros componentes minoritarios como feldespatos, cuarzo, clastos líticos, ceolitas; además de componentes trazas como

micas, yeso, calcita y minerales opacos (*Bentonita-Seminario de estudios sobre el ciclo minerales-materiales*, 2007; Lombardi et al., 2003a; Musso et al., 2012).

Las esmectitas dioctaédricas se encuentran dentro del grupo de los filosilicatos (silicatos laminares) o minerales arcillosos. Los filosilicatos son los componentes mayoritarios de las arcillas naturales, las cuales también presentan en su composición fases cristalinas, amorfas y orgánicas, y además se caracterizan por presentar partículas de tamaño inferior a 2 μm , lo cual define su textura. Es necesario aclarar la diferencia entre los términos arcilla y mineral arcilloso. Por un lado, arcilla se refiere a la roca y también al tamaño de partícula, determinando una fracción de arcilla compuesta por las partículas más pequeñas. La escala de Wentworth define la fracción arcillosa a aquella de tamaño menor a 4 μm , lo cual es comúnmente utilizado por ingenieros y geólogos, mientras que los científicos especializados en arcillas generalmente consideran que 2 μm es el límite superior de tamaño de las partículas de la fracción arcilla. Por otro lado, como se mencionó anteriormente, los minerales arcillosos son los componentes mayoritarios de una arcilla y forman parte de la fase cristalina. Se definen como silicatos de aluminio hidratados, en los cuales el hierro y el magnesio en algunos casos sustituyen al aluminio, y elementos alcalinos y alcalinotérreos pueden estar presentes como constituyentes esenciales (Murray, 2007).

Los silicatos laminares están conformados por capas que presentan *láminas T* cuyo nombre proviene del hecho que está conformada por tetraedros de Si unidos por los vértices, $[\text{SiO}_4]$, y *láminas O* conformadas por octaedros de Al que comparten bordes, $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4]$. Las láminas T y O se unen mediante un átomo de oxígeno en común. Según sea la combinación de las láminas T y O entre las capas TO o TOT pueden distinguirse diferentes grupos de minerales arcillosos. En particular las esmectitas presentan una conformación de capa TOT. Existen otros criterios de clasificación de los filosilicatos como la carga neta laminar o el tipo de interlámina.

En la **Figura 2. 2** se muestra la disposición de las láminas en una estructura TOT, en la cual las láminas T se ubican en posiciones opuestas, y en ambas la superficie expuesta presenta átomos de *oxígenos basales*, mientras que los *oxígenos apicales* se unen a los octaedros. Por otro lado, los *aniones octaédricos* (mayoritariamente grupos OH), no se unen a la lámina T y quedan ubicados en el centro de la superficie siloxánica, la cual está formada por un anillo de seis tetraedros. Los cationes octaédricos (O) son

iones Al^{3+} , que pueden ser reemplazados por Mg^{2+} o Fe^{2+} , mientras que los cationes tetraédricos (T) son iones Si^{4+} que pueden ser reemplazados por Al^{3+} o Fe^{3+} . Además, se pueden generar dos tipos de estructura, por un lado, trioctaédrica si los seis sitios octaédricos están ocupados o dioctaédrica si solo cuatro sitios octaédricos están ocupados. Esto ocurre por la presencia de cationes Mg^{2+} en las cavidades octaédricas o la presencia de cationes Al^{3+} en el centro de las cavidades octaédricas para las estructuras trioctaédricas y dioctaédricas respectivamente.

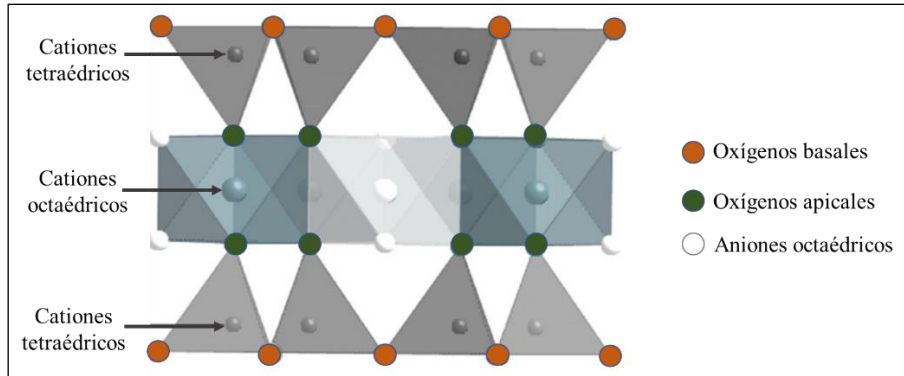
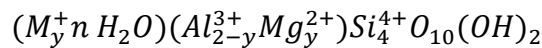


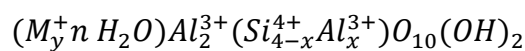
Figura 2. 2. . Modelo de estructura TOT. Adaptado de Brigatti et al. (2013).

Algunos filosilicatos presentan carga neta negativa que se desarrolla a partir de: 1) sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} o Fe^{3+} en los sitios tetraédricos; 2) sustitución de Al^{3+} por Mg^{2+} o Fe^{2+} ; 3) vacancias en estructuras trioctaédricas (Brigatti et al., 2013).

Las esmectitas son filosilicatos que presentan una carga total negativa entre 0,2 y 0,6 por cada media celda unidad. En particular, una montmorillonita se clasifica como una esmectita dioctaédrica, que presenta sustitución isomórfica mayoritaria en la lámina octaédrica y su fórmula estructural puede escribirse como sigue



Mientras que las beidellitas son esmectitas dioctaédricas con la diferencia, respecto de las descritas precedentemente, que la carga producida por sustituciones isomórficas se encuentra localizada mayoritariamente en la lámina tetraédrica, siendo su fórmula estructural la siguiente



La representación a escala atómica de estos filosilicatos, **Figura 2. 3** muestra la presencia de cationes hidratados entre dos capas TOT adyacentes producto de la carga

neta negativa originada en las mismas. La existencia de las cargas descompensadas y, por lo tanto, de los cationes de intercambio, son responsables de distintas propiedades físico-químicas de los minerales arcillosos, tales como la reactividad superficial, sorción, intercambio iónico, hidratación, hinchamiento, entre otras.

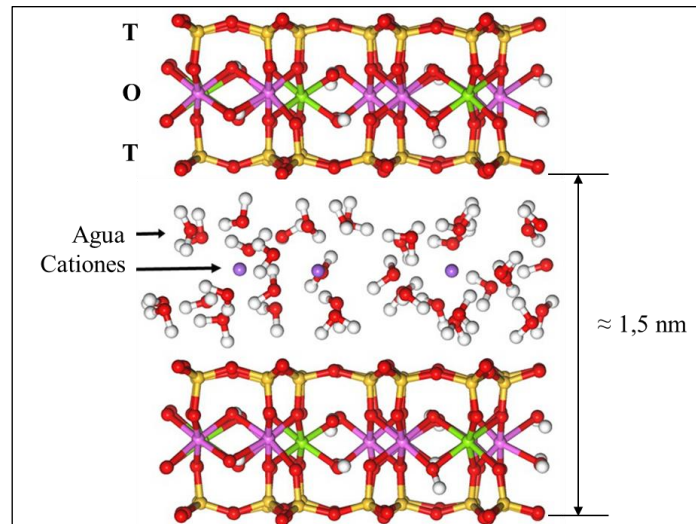


Figura 2. 3. Estructura de un mineral arcilloso TOT del tipo esmectita. Adaptado de Schoonheydt et al., 2018.

2.2. ARCILLAS PILAREADAS

En el año 1973, la necesidad de mejorar el craqueo de petróleo motivó el desarrollo de nuevos catalizadores. Así, entre los años 1977 y 1981, se reportó la modificación de esmectitas con especies inorgánicas capaces de mantener su estructura micro-mesoporosa a temperaturas mayores a 300°C. Los autores Brindley & Sempels (1977) publicaron la obtención de un mineral arcilloso pilareado con poli(hidroxi)cationes de aluminio (Gil et al., 2000; Vicente et al., 2013).

De esta manera surgen las *arcillas pilareadas* (PILC), que han sido utilizadas también para control de la contaminación ambiental, como adsorbentes selectivos y tamices moleculares, aislantes térmicos y dispositivos electroquímicos y ópticos (Vicente et al., 2013).

Según el reporte técnico de la IUPAC, las PILC son obtenidas mediante un proceso en el cual “un material laminar es transformado en un material micro- y/o mesoporoso térmicamente estable que mantiene la estructura laminar” (Schoonheydt et al., 1999). Además, indica que el “agente pilareante es un compuesto que puede intercalarse y conservar la distancia entre capas adyacentes luego de la eliminación del disolvente, y

originar una estructura porosa entre capas observable experimentalmente”. Si un material ha sido exitosamente pilareado el espaciado basal debe aumentar como mínimo el valor del diámetro de una molécula de N_2 (0,315- 0,353 nm) y, por lo tanto, las moléculas de N_2 deben tener acceso a los poros del espacio interlaminar, sin un límite superior para el tamaño de dichos poros.

Por lo tanto, un material pilareado debe presentar: estabilidad química y térmica, ordenamiento de las capas que permita determinar al menos un valor de espaciado basal (d_{001}), aunque no es necesaria una serie racional de reflexiones basales; y accesibilidad al espacio interlaminar de moléculas al menos del tamaño del N_2 (Vicente et al., 2013).

El proceso de pilarización, cuyo esquema se muestra en la **Figura 2. 4** consiste en un intercambio de los cationes propios de la arcilla natural por especies poli-hidroxidatónicas de cationes metálicos (agente pilareante). De esta manera se obtiene el material intercalado, que luego es secado y sometido a un tratamiento térmico que convierte las especies intercaladas en óxidos estables, llamados pilares, dentro del espacio interlaminar (Gil, Korili, et al., 2011).

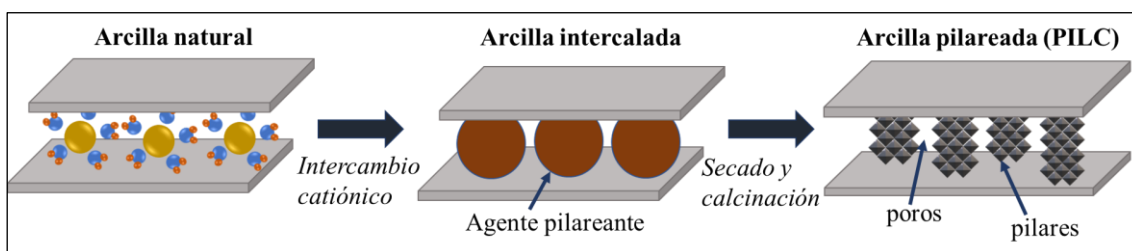


Figura 2. 4. Esquema del proceso de obtención de una arcilla pilareada.

Diversos factores influyen en las características de la PILC obtenida, el material de partida es uno de ellos, para el cual se deben considerar las propiedades físico-químicas tales como el hinchamiento, CIC, naturaleza química de los cationes de intercambio, el grado de sustitución isomórfica en las láminas tetraédricas y octaédricas, composición y carga de las capas (Muñoz et al., 2017). Las esmectitas sódicas son las más empleadas para obtener arcillas pilareadas ya que pueden dispersarse fácilmente en agua lo cual favorece el intercambio catiónico, aunque también se ha reportado el uso de otros materiales no expandibles, los cuales necesitan un pretratamiento previo a la pilarización, como activación ácida o modificación con un compuesto orgánico. La capacidad de hidratación de los iones Na^+ presentes en la interlámina, permite la separación de las capas de manera eficiente en solución acuosa, sin embargo, debe usarse una concentración

inicial óptima para favorecer el intercambio catiónico, es decir que no se encuentre demasiado diluida o concentrada, lo cual puede provocar la formación de agregados. Otras consideraciones a tener en cuenta son las propiedades texturales y las impurezas del mineral arcilloso, ya que si están presentes en un porcentaje elevado debe realizarse una purificación del material antes de su modificación (Najafi et al., 2021; Vicente et al., 2013).

El agente pilareante seleccionado tiene una gran influencia en la estructura y aplicación que se desee para el material pilareado. Una gran cantidad de especies han sido utilizadas para realizar esta modificación: cationes orgánicos, cationes organometálicos, clusters metálicos, polioxicaciones y sol de óxido. Los últimos dos han mostrado los mejores resultados, destacando la estabilidad térmica a altas temperaturas de los materiales obtenidos, en comparación con aquellos pilareados con compuestos orgánicos. Las PILC sintetizadas con polioxicaciones de aluminio fueron las primeras en desarrollarse y se encuentra ampliamente documentada la hidrólisis de los cationes aluminio, estructura del ión Keggin o Al_{13} y factores que influyen en la síntesis (Brindley & Sempels, 1977; Cardona et al., 2021; Cool & Vansant, 1998; Gil et al., 2000). Polioxicaciones o complejos multinucleares de Fe (III) también han sido empleados como agentes pilareantes, su obtención se basa en la hidrólisis de sales de Fe con la ayuda de un agente alcalino, en particular el complejo acetato trinuclear Fe (III) utilizado en este trabajo Yamanaka et al. 1984. Dentro del último grupo de agentes pilareantes mencionado, partículas coloidales (sol de óxido silicio-hierro) han sido empleadas para obtener una estructura con SiO_2 o $Fe_2O_3 - SiO_2$ (Han et al., 1997). Las diferentes rutas de síntesis serán descriptas posteriormente.

Además de la naturaleza del ion metálico y tipo de agente pilareante empleado, en la etapa de intercambio catiónico debe tenerse en cuenta la relación agente pilareante/arcilla y condiciones como temperatura, tiempo y velocidad de agitación (Gil et al., 2000). Existen diversas rutas para llevar a cabo la síntesis de las PILC a escala laboratorio, en el caso del método ex-situ, se prepara la solución del agente pilareante y se agrega a una suspensión arcillosa diluida. También han sido reportados procesos de preparación de PILC a mayor escala, obteniendo grandes cantidades de material (Bertella & Pergher, 2017; Muñoz et al., 2018).

Luego del intercambio catiónico, debe realizarse el lavado y secado del sólido. El lavado remueve de la arcilla el exceso de agente pilareante y puede influir en la calidad de la misma, creando una distribución homogénea de los pilares en el espacio interlaminar (Cool & Vansant, 1998). Esta etapa puede realizarse mediante el método convencional, en el cual se utiliza agua destilada y centrifugación para separar el sólido del agente pilareante en exceso, o también empleando membranas de diálisis para el caso de las Al-PILC (Najafi et al., 2021). Una vez realizado el lavado, el sólido obtenido debe ser secado, para lo cual existen diversos métodos que pueden ser aplicados, afectando directamente a las propiedades texturales del material. Por un lado, se encuentran el secado al aire o secado en estufa, que promueven una estructura más ordenada con asociaciones cara-cara y una estructura más cerrada o microporosa. Por otro lado, el secado por liofilizado puede generar estructuras más abiertas o macroporosas debido a las asociaciones del tipo cara-borde o borde-borde de las partículas formando estructuras “house of cards” (Cool & Vansant, 1998; Heller-Kallai, 2013; Maes et al., 1997). Las posibles orientaciones que se establecen entre las partículas del material laminar se muestran en la **Figura 2. 5** evidenciando el tipo de poro generado en cada caso (Bergaya & Lagaly, 2013; Luckham & Rossi, 1999). Además de los métodos de secado mencionados, otros han sido aplicados en la obtención de PILC, entre ellos se encuentran, secado supercrítico (Takahama et al., 1992), secado por aspersion (Balci & Gökçay, 2002; Urruchurto et al., 2013), secado al aire con extracción de etanol (Yuan et al., 2008) y secado en vacío (Wang et al., 2016).

En el último paso de la síntesis, la arcilla intercalada con los precursores de pilares es sometida a una temperatura mayor a los 300°C por un determinado tiempo, produciendo reacciones de deshidroxilación y deshidratación del material con carga para dar lugar a la formación de partículas de óxidos neutros y el anclaje de los mismos como pilares en la superficie interlaminar (Vicente et al., 2013). Este paso es necesario para la obtención de una estructura con porosidad permanente sin la aparición de hidrólisis o hinchamiento (Cool & Vansant, 1998). Es importante seleccionar una temperatura de calcinación adecuada, ya que si es muy elevada puede tener influencia en las propiedades texturales del material pilareado afectando directamente la estructura microporosa y disminuyendo el área superficial específica, lo cual podría producirse por la redistribución de los pilares en la estructura (Gil et al, 2008).

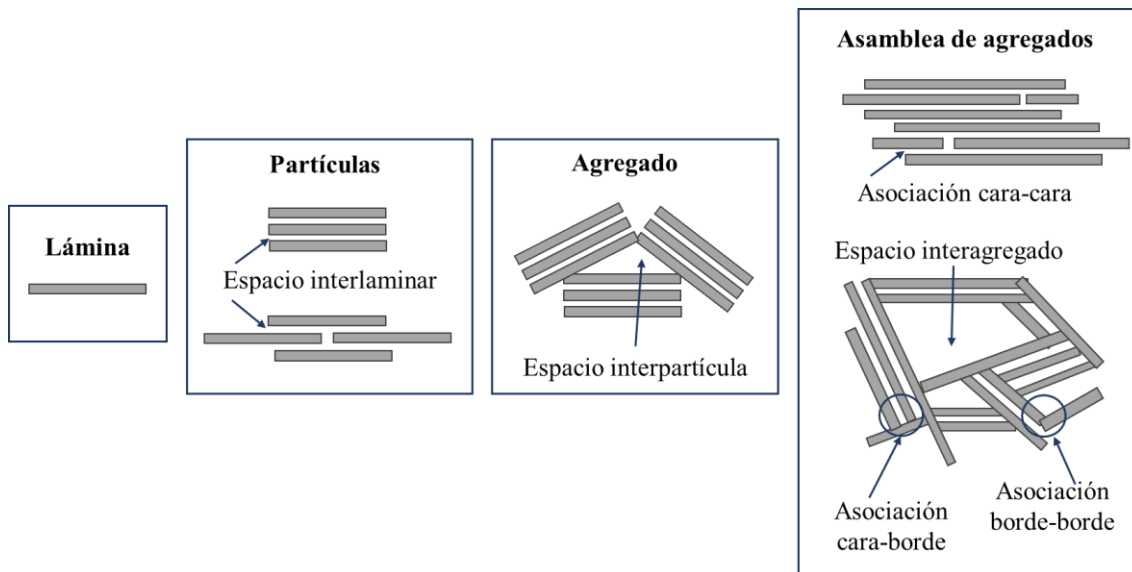


Figura 2. 5. Posibles orientaciones de partículas de un material laminar (adaptado de Bergaya & Lagaly, 2013).

2.3. SÍNTESIS DE ARCILLAS PILAREADAS

2.3.1. Arcillas pilareadas de hierro

Las primeras *arcillas pilareadas de hierro* (*Fe-PILC*) fueron obtenidas a partir de soluciones de FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Sin embargo, estas soluciones de Fe^{3+} parcialmente hidrolizadas promueven la formación de cationes poliméricos que se intercalan en el material natural, pero pueden resultar inestables y removidos de la estructura con los lavados realizados en la síntesis (Yamanaka & Hattori, 1988). Debido a esto, Yamanaka et al. (1984) reportaron la obtención de Fe-PILC intercalando un complejo estable de hierro. Teniendo en cuenta esto, la síntesis de las Fe-PILC se llevó a cabo siguiendo la metodología de Yamanaka et al. (1984) con algunas modificaciones (Roca Jalil et al., 2017), utilizando como agente pilareante el complejo *ión acetato trinuclear de hierro* (ATNFe) de fórmula $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$. En la **Figura 2. 6** se muestra el correspondiente catión del complejo mencionado. Este compuesto está formado con una unidad triangular Fe_3O en la cual los hierros octaédricos están enlazados a grupos acetatos y cada uno de ellos a una molécula de agua.

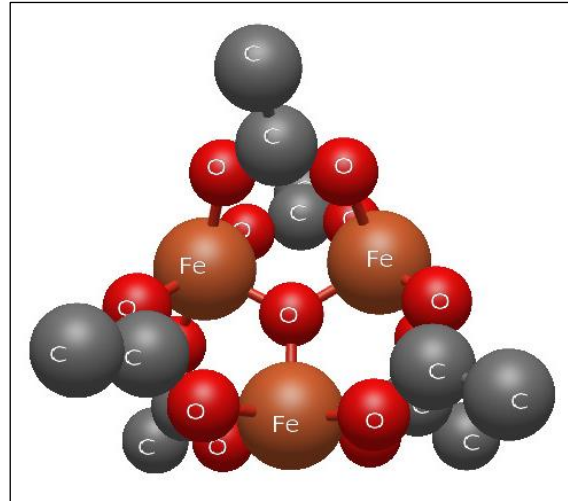


Figura 2. 6. Estructura propuesta para el complejo ATNFe.

En la **Figura 2. 7** se describe el procedimiento de síntesis de las Fe-PILC, que consistió en primer lugar, en la obtención del agente pilareante utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ en una relación molar 1/4,3/7,4. Luego se agregó gota a gota el etanol a la sal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hasta disolver, seguido del anhídrido acético $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, cuando la reacción exotérmica comenzó a liberar calor, la mezcla de reactivos fue enfriada en un baño de hielo. Una vez que se completó la reacción el precipitado fue separado por filtración, obteniendo un sólido denominado ATNFe, que fue secado en estufa a 60°C .

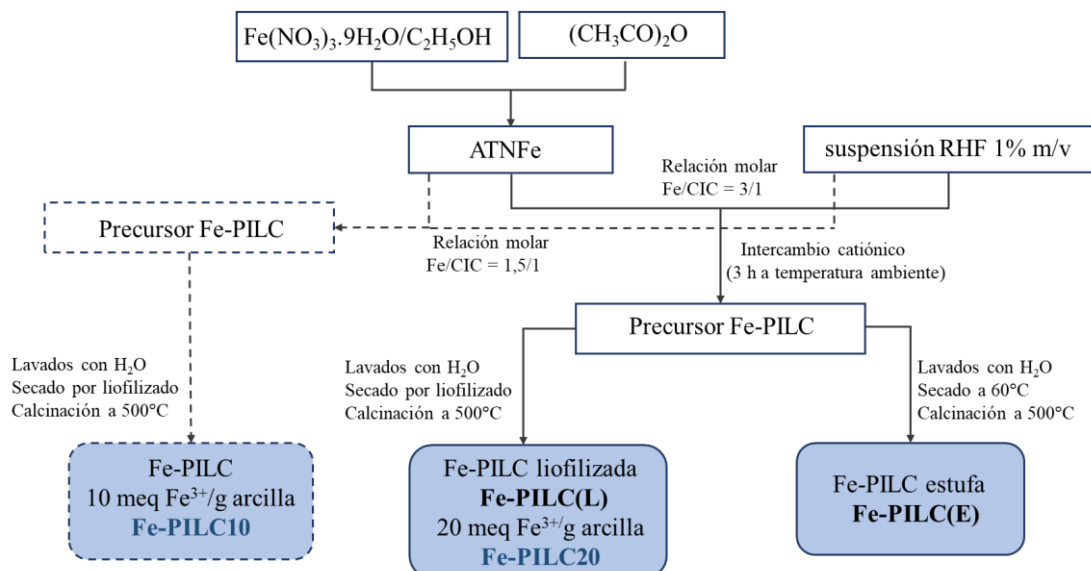


Figura 2. 7. Esquema de síntesis para la obtención de Fe-PILC.

La síntesis de las Fe-PILC se realizó utilizando una relación de 3 meq $\text{Fe}^{3+} / \text{CIC}$ (equivalente a 20 meq de Fe^{3+} por cada gramo de arcilla) y dos métodos de secado,

liofilización y estufa. Se preparó una suspensión arcillosa 1% m.V⁻¹ de RHF en agua destilada y se le agregó gota a gota un volumen determinado de solución de ATNFe 0,04 M, según la relación meq Fe³⁺/CIC, a 35°C y continua agitación. Finalizado el agregado de la solución, se dejó agitando durante 3 horas a temperatura ambiente para que se produzca el intercambio catiónico. El sólido obtenido fue separado mediante centrifugación y sucesivos lavados con agua destilada para retirar el exceso del agente pilareante. Luego de cada lavado, se realizó una prueba cualitativa de presencia de Fe³⁺ con KSCN. Una vez que se obtuvo una prueba de Fe³⁺ negativa en el agua de lavado, se procedió a la etapa de secado del sólido mediante diferentes procesamientos: 1) en estufa con corriente de aire a 60°C entre 15 y 18 horas; 2) después de congelar la muestra a -40°C, liofilizado durante 24 horas, usando liofilizador Christ beta 2-8-LDplus a 0,22 mbar. Los sólidos obtenidos fueron sometidos a un tratamiento térmico en mufla Dhacel 101 PRG a 500°C durante 1 hora con una velocidad de calentamiento de 10°C.min⁻¹. Por último, fueron molidos y tamizados en malla ASTM 200 (abertura 75 µm), obteniendo los materiales *Fe-PILC(E)* y *Fe-PILC(L)*, según el método de secado utilizado, en estufa y liofilizado, respectivamente.

Además, fue obtenido otro material siguiendo el mismo procedimiento descrito, pero utilizando una relación de 1,5 meq Fe³⁺/CIC (equivalente a 10 meq de Fe³⁺ por cada gramo de arcilla), y posteriormente liofilizado en idénticas condiciones a las ya descritas, obteniéndose la arcilla denominada *Fe-PILC10*, la cual es comparada con *Fe-PILC20* obtenida bajo las mismas condiciones, pero utilizando una relación de 3 meq Fe³⁺/CIC o 20 meq Fe³⁺ por cada gramo de arcilla.

2.3.2. Arcillas pilareadas de silicio-hierro

Como se mencionó anteriormente, para la obtención de arcillas pilareadas puede emplearse un sol de óxidos mixtos SiO₂-Fe₂O₃ como agente pilareante. Un sol es una suspensión de partículas coloidales (10 a 10000 Å) en un líquido, la cual puede obtenerse por hidrólisis y condensación de precursores metalorgánicos, como es el caso del tetraetilortosilicato Si(OC₂H₅)₄, conocido como TEOS, cuya estructura se muestra en la **Figura 2. 8**.

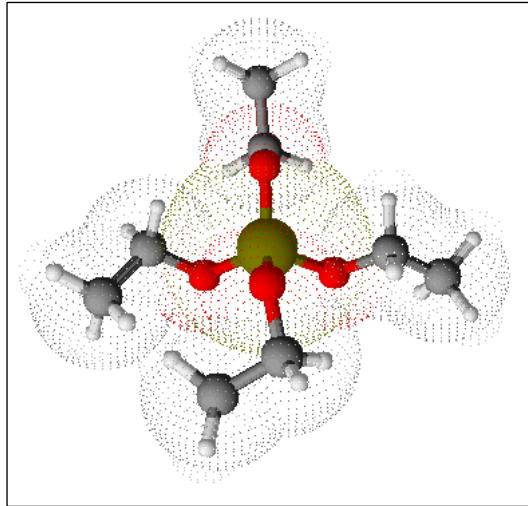
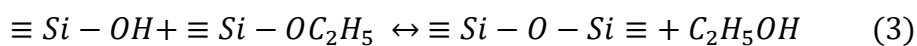
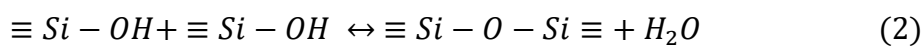
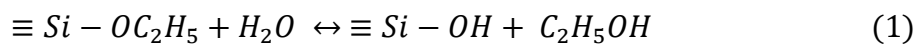


Figura 2. 8. Estructura del precursor TEOS.

Diversos autores han estudiado las reacciones de hidrólisis y condensación del TEOS que conducen a la formación de especies poliméricas con enlaces -Si-O-Si- (grupos siloxanos) (Brinker, 1988; Limpo et al., 1993; Malay et al., 2013). Para la síntesis del agente pilareante debe diluirse al alcóxido TEOS en etanol y luego, incorporar el H₂O requerida para la hidrólisis, la cual es catalizada en medio ácido con HCl, convirtiendo los grupos alcóxidos en hidróxidos (reacción 1). Debido a que el TEOS puede ser parcial o totalmente hidrolizado, las reacciones de condensación pueden llevarse a cabo entre dos grupos silanoles (produciendo agua) o entre un grupo silanol y un grupo etóxido (produciendo etanol) tal como se indica en las reacciones 2 y 3 respectivamente. En condiciones ácidas, las velocidades de las reacciones inversas 2 y 3 son bajas, la condensación es irreversible y los enlaces siloxanos no pueden ser hidrolizados (Brinker, 1988).



El sol de sílice presenta una carga negativa, la cual puede modificarse con hidróxido de hierro y volverse positiva, para que sea factible realizar el intercambio catiónico, incorporándose entre las láminas del material natural como pilares para formar arcillas pilareadas de SiO₂-Fe₂O₃.

Por lo tanto, para la síntesis de estos materiales se utilizó como material de partida la muestra RHF y como agente pilareante un sol de óxidos mixtos SiO₂-Fe₂O₃, siguiendo

la metodología descrita por Han et al. (1997), cuyo procedimiento se detalla en la **Figura 2. 9**. En primer lugar, a síntesis del agente pilareante se realizó con el agregado de los reactivos gota a gota y en agitación: TEOS/EtOH/HCl 0,2 N en una relación molar 1/0,1/1,03. Una vez mezclados los reactivos se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, registrando un aumento de temperatura que alcanzó los 56°C. Luego se agregó gota a gota una solución 0,25 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, cuyo volumen se determinó considerando una relación molar 10/1 de Si/Fe. El pH registrado resultó ser menor a 1, por lo cual se tituló la mezcla con NaOH 0,27 N hasta alcanzar un pH de 2,7, de esta manera los iones Fe^{3+} fueron hidrolizados y depositados en la superficie del sol de sílice, obteniendo el agente pilareante $\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{-SiO}_2$.

Por otro lado, se preparó una suspensión arcillosa de RHF en agua destilada 1% m.V⁻¹ y se dejó 1 hora en agitación. Se agregó gota a gota el agente pilareante a dicha suspensión, utilizando una relación molar Si/Fe/CIC = 50/5/1. La mezcla se dejó 3 horas en agitación a 60°C para que se lleve a cabo el intercambio catiónico. La eliminación del exceso de agente pilareante se realizó mediante lavados con $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1) y posterior separación del sólido mediante centrifugación (15 min a 3500 rpm), realizando un total de 4 lavados. El sólido obtenido fue separado en dos partes para realizar el secado: 1) en estufa con corriente de aire a 60°C durante aproximadamente 15 horas; 2) después de congelar la muestra a -40°C, liofilizado durante 48 horas, usando liofilizador Christ beta 2-8-LDplus a 0,22 mbar. Los sólidos obtenidos fueron sometidos a un tratamiento térmico en mufla Dhacel 101 PRG a 500°C durante 1 hora con una velocidad de calentamiento de 10°C.min⁻¹. Por último, fueron molidos y tamizados en malla ASTM 200 (abertura 75 µm) y, de esta manera, se obtuvieron dos arcillas pilareadas de SiFe, *SiFe-PILC(E)* y *SiFe-PILC(L)*, según el método de secado en estufa y liofilizado respectivamente.

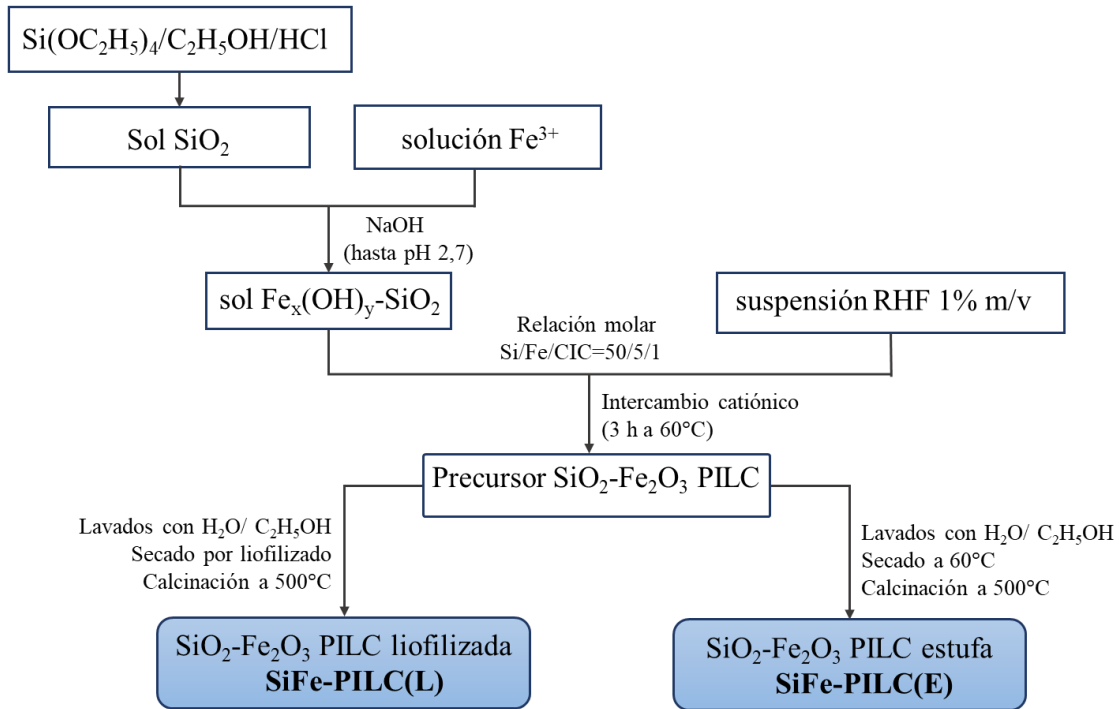


Figura 2. 9. Esquema de síntesis para la obtención de las SiFe-PILC.

2.3.3. Arcillas pilareadas de silicio

Siguiendo la metodología de Han et al. (1997) descrita en el apartado anterior, como el hidróxido de hierro depositado en la superficie del sol de sílice es altamente soluble en medio ácido, se puede obtener arcillas pilareadas de SiO_2 por lixiviación del hierro.

En la **Figura 2. 10** se muestra el procedimiento seguido para la obtención de las Si-PILC, el cual es similar al descrito en la **Figura 2. 9**, con una etapa adicional luego de la eliminación del exceso de agente pilareante con $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$. De esta manera se realizó la eliminación del Fe de la estructura mediante lavados con HCl 0,2 N (en agitación durante 3 horas a temperatura ambiente) y separación del sólido mediante centrifugación (15 min a 3500 rpm). La eliminación del Fe^{3+} se observó cualitativamente mediante la prueba de coloración con KSCN. Luego se procedió a la eliminación de los cloruros mediante lavados con H_2O destilada y posterior separación del sólido mediante centrifugación (10 min a 3500 rpm). El sólido obtenido fue separado en dos partes para el secado, 1) en estufa con corriente de aire a 60°C durante aproximadamente 15 horas; 2) después de congelar la muestra a -40°C , liofilizado durante 48 horas, usando liofilizador Christ beta 2-8-LDplus a 0,22 mbar. Los sólidos obtenidos fueron sometidos

a un tratamiento térmico en mufla Dhacel 101 PRG a 500°C durante 1 hora con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, luego fueron molidos y tamizados en malla ASTM 200 (abertura 75 µm), para obtener las arcillas pilareadas de silicio denominadas *Si-PILC(E)* y *Si-PILC(L)*, según el método de secado empleado, en estufa o liofilización, respectivamente.

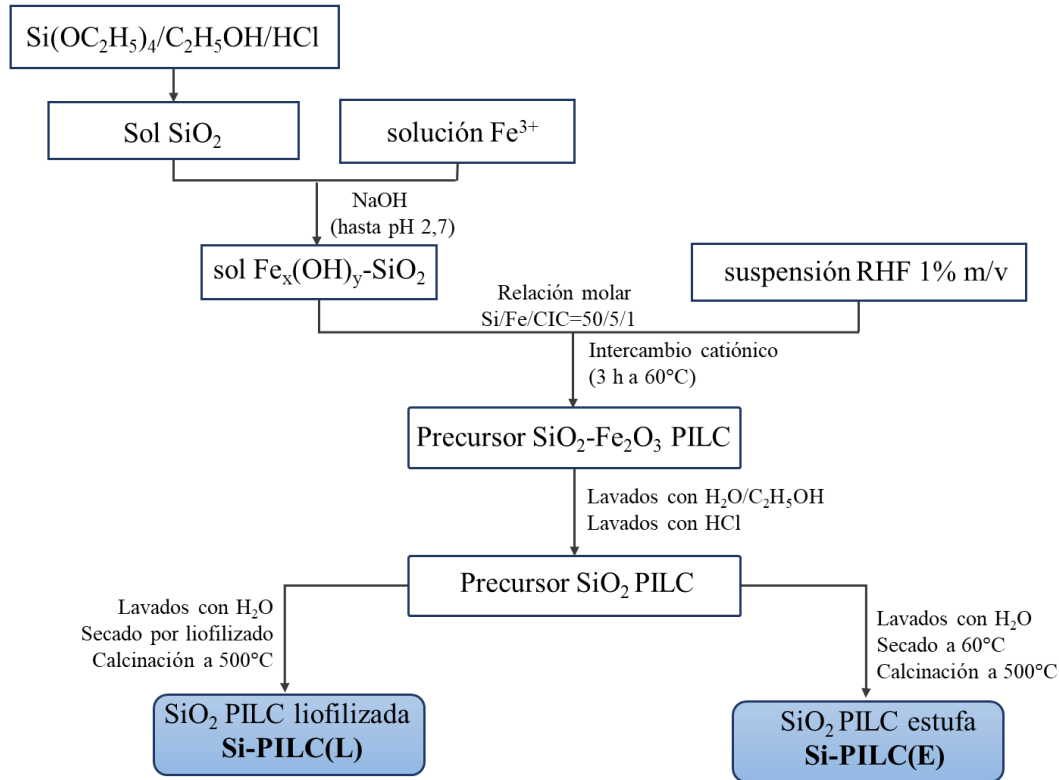


Figura 2. 10. Esquema de síntesis de las Si-PILC.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES

Para el desarrollo de este trabajo de tesis se seleccionó como material de partida a RHF, el cual constituye un residuo proveniente del procesamiento de minerales arcillosos en hornos de secado a 60°C. Estas características de RHF impulsó la necesidad de evaluar su potencial para la aplicación como material adsorbente y como material de partida para la obtención de nuevos materiales adsorbentes, como las arcillas pilareadas, en la búsqueda de darle un valor agregado a este residuo industrial con la posterior evaluación para la retención de contaminantes emergentes. En esta sección, se describen las técnicas de caracterización estructural, química y textural empleadas para el material de partida

RHF y las arcillas pilareadas obtenidas, para luego ser discutidos sus respectivos resultados.

2.5. MATERIALES Y METODOS

Índice de hinchamiento y pH

El hinchamiento de las esmectitas se produce por la capacidad de incorporar moléculas de agua en su estructura (hidratación) lo cual origina cambios de volumen considerables. Como se mencionó, este fenómeno dependerá fuertemente de los cationes interlaminares presentes, donde se pone en juego la capacidad de hidratación de los mismos en relación a atracción electrostática catión-lámina. La incorporación de las moléculas de agua se producirá primero en la interlámina, lo cual se conoce como *hinchamiento intracrystalino*, hidratando los cationes y ensanchando el espaciado entre láminas. La polaridad de las moléculas de agua es importante ya que orientan sus dipolos negativos hacia los cationes interlaminares debilitando su interacción con las láminas cargadas. Durante esta etapa las moléculas de agua se encuentran algo ordenadas, pero cuando la arcilla se encuentra suspendida en una solución acuosa se produce una gran diferencia de cargas entre la interlámina y el seno de dicha solución provocando la dispersión coloidal del mineral (Carretero & Pozo, 2007).

Las bentonitas pueden ser clasificadas a escala industrial según su *índice de hinchamiento* (IH) en agua, y de esta manera se pueden distinguir tres tipos: bentonitas altamente hinchables o sódicas, bentonitas poco hinchables o cálcicas y bentonitas moderadamente hinchables o intermedias. El IH es uno de los parámetros que determinará su aplicación industrial, y se espera que una bentonita sódica de buena calidad se hinche de 10 a 20 veces su volumen, incluso a veces este valor puede llegar a 30. De la misma manera, el pH debe ser evaluado para determinar si es posible una determinada aplicación industrial de la bentonita (*Bentonita-Seminario de estudios sobre el ciclo minerales-materiales*, 2007; Hidalgo et al., 2016).

Para la determinación del IH se utilizó el método ASTM-D5890. Se dispersó una muestra de 2 g de arcilla seca y finamente molida en una probeta graduada de 100 ml en incrementos de 0,10 g, dejando pasar como mínimo 10 minutos entre las adiciones para permitir una hidratación y asentamiento total de la arcilla en el fondo de la probeta. El pH fue medido en el sobrenadante.

Espectrometría de absorción y emisión

La espectroscopia obtiene información de una muestra a partir de la interacción de la radiación con la materia. Por lo general, esta interacción estimula a la muestra o analito causando la transición desde un estado de baja energía o estado basal hacia un estado de mayor energía o estado excitado. La radiación incidente en la muestra puede sufrir diferentes fenómenos: absorción, reflexión o dispersión. En la espectroscopia de absorción, se mide la proporción de energía absorbida en función de la longitud de onda. También hay técnicas que obtienen como información los espectros de emisión producidos por la transición de un estado excitado de energía a uno menor. Algunas de las técnicas de caracterización y cuantificación empleadas en este trabajo utilizan este principio de interacción de la materia con la radiación electromagnética mencionado.

La radiación en el rango UV-Visible es muy utilizada y comprende longitudes de onda desde 200 a 800 nm, la cual produce transiciones electrónicas entre dos orbitales distintos del átomo o molécula. La atenuación de la luz incidente está relacionada con la cantidad de moléculas del analito y también con la trayectoria en la cual se produce el fenómeno, lo cual se describe en la ecuación de Beer (**Ec. 2.1**)

$$A = \log(P_0/P) = \epsilon bc \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde A es la *absorbancia*, c es la *concentración* (mol.L^{-1}) del analito absorbente, b es la *longitud* (cm) de la trayectoria del haz incidente y ϵ la constante de *absortividad molar* ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Mientras que P_0 es la energía radiante incidente y P es la energía radiante transmitida por la muestra, las cuales están directamente relacionadas con la *transmitancia* (T) como: $T = P/P_0$ (Jackson, 1958; Skoog et al., 2015).

Por otro lado, la *radiación infrarroja* (IR) no tiene energía suficiente para producir transiciones electrónicas, pero puede provocar transiciones vibracionales o rotacionales en la molécula o en el mineral, la cual presenta diferentes niveles energéticos cuantizados asociados a los enlaces presentes (Skoog et al., 2015). Dentro de las transiciones de vibración se encuentra el estiramiento (o tensión) cuando es modificada la distancia interatómica en el eje de enlace. También se puede producir la vibración por flexión debido al cambio en el ángulo de enlace.

En un mineral arcilloso la absorción en el espectro IR dependerá de la composición química, sustitución isomórfica, orden de apilamiento de las capas o modificaciones

estructurales, y dicho espectro se representará en un gráfico de % *Transmitancia* ($100 \cdot T$) vs *número de onda* (ν , cm^{-1}) (Madejová et al., 2017).

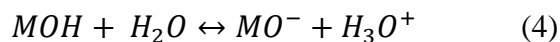
La excitación de átomos, iones o moléculas a un nivel de energía mayor a su estado basal produce luego la relajación a un nivel de energía inferior con la consecuente liberación de energía, en forma de radiación electromagnética y/o calor. De esta manera pueden obtenerse espectros de emisión. Tal es el caso de la *fluorescencia*, donde se produce el fenómeno de fotoluminiscencia donde las especies excitadas se relajan hacia el estado basal, liberando su exceso de energía en forma de fotones. La radiación producida por Rayos X es de alta energía y longitud de onda corta, por lo cual puede producir el fenómeno de fluorescencia mencionado. De esta manera, cada elemento químico se caracteriza por absorber los rayos X y posteriormente emitirlos de forma específica, dependiendo de las transiciones electrónicas producidas en el átomo y, por lo tanto, permitiendo su diferenciación de otros (Skoog et al., 2015). Como se describirá posteriormente, uno de los métodos empleados para caracterizar el material RHF es la Fluorescencia de Rayos X.

Capacidad de intercambio catiónico

La *capacidad de intercambio catiónico* (CIC) está relacionada a la carga de la lámina, en la cual existen dos tipos de cargas (Bergaya & Lagaly, 2013):

1) Sustitución isomórfica de la capa: la carga estructural o permanente está generada por sustituciones de iones o vacancias en las láminas octaédricas y/o tetraédricas. En la mayoría de los casos, los cationes que compensan esta carga no están fijos y son intercambiables por otros cationes, como ocurre en las esmectitas dioctaédricas;

2) La coordinación de cationes en los bordes de las capas de silicatos depende del pH, H_3O^+ , H_2O u OH^- . Esta carga dependiente del pH varía con la naturaleza de la solución (pH, fuerza iónica) debido a las siguientes reacciones:



Con $\text{M}=\text{Si}^{4+}$, Al^{3+} o Mg^{2+} . Para el caso de las esmectitas, la carga dependiente del pH varía entre 10 y 20% del total de la carga.

Los valores de CIC de las esmectitas se encuentran entre 70 y 130 meq/100 g (*Bentonita-Seminario de estudios sobre el ciclo minerales-materiales*, 2007). Los cationes de intercambio forman con la superficie complejos de esfera externa, es decir que se produce la unión electrostática con el ión hidratado, este tipo de unión es menos estable que la producida en los complejos de esfera interna. A pesar de estar influidos por la existencia de superficies con carga, no todos los iones solvatados forman complejos de superficie, pudiendo disponerse de forma difusa en la interfase sólido-solución con una gran movilidad (Carretero & Pozo, 2007). La fuerza de este enlace depende de varios factores como carga, grado de hidratación y carácter ácido-base del catión; interacciones de cationes o moléculas de agua con la superficie las cuales dependerán del potencial eléctrico de la misma y la superficie siloxánica puede tener una gran influencia (Bergaya et al., 2013; Molina, 2014; Yan et al., 1996).

La CIC puede ser cuantificada a un determinado valor de pH y puede expresarse en miliequivalentes de cationes intercambiables por cada 100 gramos de arcilla (meq/100 g), aunque la unidad recomendada por la IUPAC es $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$, que es numéricamente equivalente a la mencionada anteriormente. En cualquier método que se utilice, la determinación experimental de la CIC requiere el reemplazo completo de todos los cationes intercambiables por otros que no estén presentes en la muestra del mineral arcilloso.

La determinación de la CIC se basó en el intercambio completo de los cationes originales por el complejo *Cu (II) trietilentetramina*, $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$, el cual es estable y de coloración azul (Meier & Kahr, 1999). La preparación del complejo $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ 0,01 M se realizó a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y trietilentetramina disulfato. Se pesaron 25,0 mg de la muestra por duplicado, se dispersó en 5 ml de agua destilada a pH 7 y luego se agregó 3 ml de solución del complejo. Se dejó en agitación durante 3 horas y se separó el sobrenadante mediante centrifugación a 8000 rpm. Para cuantificar la concentración de complejo en el sobrenadante se registró el valor de absorbancia a 584 nm y se construyó una curva de calibración para concentraciones de 0,001 a 0,008 mM. Para medir la absorbancia se utilizó un espectrofotómetro T60 Visible Spectrophotometer de PG Instruments Limited. La CIC se expresa en función de la masa seca de la arcilla por lo cual se determinó el contenido de humedad a partir de 0,25 g de la muestra que fue secada en estufa a 105°C hasta obtener peso constante.

Fluorescencia de Rayos X

Para conocer la naturaleza de los minerales arcillosos es necesario realizar el análisis químico, mediante el cual se determina la presencia de elementos esenciales como Si, Al, Mg, Ca, Na, Fe³⁺, Fe²⁺, K, Ti, entre otros (expresados como óxidos) como también el agua de hidratación y estructural. Existen diversas técnicas para determinar los componentes mayoritarios y minoritarios de un mineral arcilloso, una de ellas es la *Fluorescencia de Rayos X (FRX)*, que produce un espectro de emisión tal como se describió anteriormente. En este método de análisis no destructivo, la muestra es irradiada con un haz de Rayos X, luego el monocromador dispersa los Rayos X emitidos por la misma y, por último, el detector mide la radiación dispersada. Es decir, que la muestra emite un espectro de fluorescencia policromático que puede ser descompuesto en sus componentes monocromáticas al difractarse en un monocristal de espaciado conocido. El análisis cualitativo consiste en la medición de las longitudes de ondas de las líneas emitidas características de cada elemento y el análisis cuantitativo se basa en la medición de las intensidades de dichas líneas emitidas.

El análisis elemental a partir de FRX no solo provee información sobre la composición del mineral, sino que también permite determinar la fórmula estructural del mismo, la cual indica el tipo y cantidad de sustituciones isomórficas, y además los cationes de intercambio (Mermut & Cano, 2001). Existen diversos métodos para el cálculo de dicha fórmula estructural, entre los cuales se encuentra el método propuesto por Ross y Hendricks detallado por Santos, 1989. El método utiliza la fórmula de un mineral ideal, el cual no presenta sustituciones isomórficas ni carga eléctrica, y luego, teniendo en cuenta diferentes hipótesis relacionadas con el balance de cargas eléctricas en la lámina, se calcula la carga proveniente de las sustituciones isomórficas de la hoja T y de la hoja O.

El análisis cuali-cuantitativo de la muestra natural RHF se realizó por FRX empleando un Espectrómetro Dispersivo en energía Shimadzu, modelo EDX-800HS, utilizando el método de parámetros fundamentales, y la pérdida por calcinación fue efectuada en horno mufla a 1000°C durante 1 hora. La fórmula estructural fue obtenida mediante el método mencionado propuesto por García Romero y Luque del Villar (2008).

Difracción de Rayos X

La técnica de *Difracción de Rayos X (DRX)* permite obtener información de la estructura cristalina del material, conocer las fases mineralógicas presentes y su semi-cuantificación. El estudio de la estructura cristalina se basa en la interacción de los rayos X con la materia, a partir de la cual se producen fenómenos de difracción. Los rayos X, cuyas longitudes de onda se encuentran en el rango de 0,1 a 100 Å, pueden ser generados a partir del frenado de electrones muy energéticos o por transiciones electrónicas en los orbitales de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de particular utilidad en cristalografía oscila entre 0,4 y 2,5 Å, las cuales son del orden de las distancias interatómicas de los sólidos. Cuando los átomos del sólido presentan una disposición regular como una red cristalina, la incidencia de un haz rayos X produce la dispersión del mismo en distintas direcciones, es decir que la estructura del sólido actúa como una red de difracción. La alteración del campo eléctrico de los átomos por la vibración de los electrones producirá la emisión de ondas que pueden interferir constructiva o destructivamente, obteniendo diferentes órdenes de difracción. Para obtener estos órdenes de difracción se utiliza la ley de Bragg (**Ec. 2. 2**) que considera las reflexiones de los rayos X en varios planos reticulares de la misma familia (h, k, l) de la red cristalina:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia entre planos reticulares sucesivos y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano reticular. Para comprender la Ley de Bragg, la **Figura 2. 11** muestra que las dos ondas dispersadas en D y B originan una interferencia máxima constructiva cuando la trayectoria $AB+BC = 2d \operatorname{sen} \theta$ es igual a un múltiplo de la longitud de onda λ .

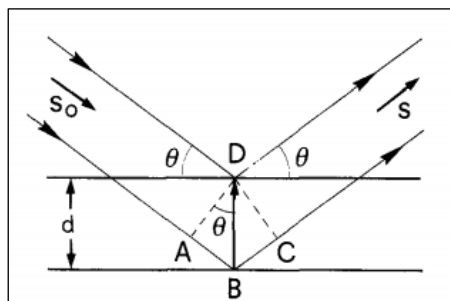


Figura 2. 11. Reflexión de rayos X en dos planos reticulares (Adaptado de Giacovazzo et al., 1992).

Uno de los equipos más utilizados para el análisis por DRX son los difractómetros de polvo, los cuales utilizan geometrías de autoenfoco, que mejoran la intensidad difractada y la resolución del instrumento, lo cual se logra mediante una óptica de rayos X de alta precisión a partir de la incorporación y alineación del goniómetro. Los difractómetros de polvo operan en un régimen $\theta - 2\theta$, donde el haz incidente y el haz difractado forman un ángulo θ con la superficie de la muestra y el haz difractado forma un ángulo 2θ con el haz incidente (Giacovazzo et al., 1992; Pecharsky & Zapalij, 2005). En estos equipos la muestra sólida debe estar finamente molida para obtener planos cristalinos en todas las direcciones posibles y de esta manera lograr mayor intensidad del haz difractado.

Para el análisis de DRX se utilizó un difractómetro Rigaku D-Max III-C con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,540598$) y monocromador de grafito, con 35 Kv y 15 mA. Las muestras se molieron a polvo en mortero de ágata y se irradiaron de 3 a 60° (2θ). Se utilizó un paso de $0,04^\circ$ con un tiempo de conteo de 1 s.

Espectroscopia Infrarroja

Para complementar la caracterización estructural de los materiales se utilizó espectroscopia infrarroja, la cual no solo permite obtener información acerca de la composición del mineral, sustitución isomórfica, orden de apilamiento de capas o modificaciones estructurales, sino que también permite la búsqueda de interacciones del mismo con sustancias inorgánicas y orgánicas, lo cual es útil para comprender el fenómeno de adsorción. Las longitudes de onda IR se encuentran en el rango de 0,77 a 1000 μm lo que corresponde a números de onda de 13000 a 10 cm^{-1} , dentro del cual la mayor información se obtiene en la zona del IR medio (4000 a 200 cm^{-1}).

Para la obtención de los espectros mediante *espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)* se requiere un haz policromático de radiación IR que ingresa al interferómetro donde se produce un patrón especial de la señal. El haz resultante se transmite a través de la muestra, la cual absorbe frecuencias específicas de energía y se monitorea la radiación transmitida que llega al detector en el rango de número de onda del IR, resultando espectros % Transmitancia vs número de onda (cm^{-1}) para lo cual se utiliza la técnica matemática transformada de Fourier (Petit & Madejova, 2013).

Los espectros FTIR fueron obtenidos mediante el espectrofotómetro Infracum FT-08 para un rango de número de onda de $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, por 60 escaneos a una resolución de 4 cm^{-1} . Para la preparación de las muestras, se realizaron pastillas de KBr (1% m/m).

Microscopía electrónica de barrido – Espectroscopía por energía dispersiva de Rayos X

La *espectroscopía electrónica de barrido* (MEB o SEM, por sus siglas en inglés, scanning electron microscope) es una técnica que permite obtener información de la morfología de los minerales arcillosos junto con la composición química elemental que se obtiene por *espectroscopía de dispersión de energía de Rayos X* (EDERx o EDX por sus siglas en inglés, Energy Dispersive Xray Spectroscopy). Este análisis se basa en la incidencia de un haz de electrones en la muestra, los cuales interactúan con un electrón de la misma que se encuentran en las capas más internas, generando una vacancia. Este sitio vacío es ocupado por un electrón que se encuentra en las capas más externas, de tal manera que esta transición produce RX. Las transiciones de todos los elementos generan un espectro que recoge el detector de RX de dispersión de energía y produce la separación según la energía del fotón incidente, permitiendo detectar radiaciones características varios elementos presentes en la muestra (Morales-Echevarría et al., 2015).

Se utilizó un microscopio electrónico Philips SEM XL-30 con sistema analítico EDX (EDAX DX4i). Las muestras fueron previamente recubiertas ligeramente con oro (10 nm de espesor).

Isotermas de adsorción-desorción de N_2

La evaluación de adsorción del gas N_2 permite analizar las propiedades texturales del material, las cuales deben ser analizadas luego de la pilarización para analizar los cambios obtenidos con respecto al material de partida. Además, conocer el área superficial, el tipo y tamaño de poros del material, que luego será empleado como adsorbente, permite evaluar la posibilidad de adsorción de un determinado tipo de molécula.

La adsorción ocurre cuando la superficie de un sólido es expuesta a un gas o líquido, produciéndose el enriquecimiento de átomos, iones o moléculas en la interfase. Los términos adsorción y desorción se usan para indicar la dirección de los estados de equilibrio. Conociendo la cantidad adsorbida en función de la presión o concentración de

equilibrio, a una temperatura constante, se obtiene una isoterma de adsorción. El N_2 a $-196^\circ C$ es ampliamente utilizado como adsorbato, el cual es fisisorbido sobre el sólido y partir de los datos de las isotermas de adsorción-desorción pueden ser obtenidas las propiedades texturales del material: área superficial, superficie externa, volumen total de poros, volumen de microporos y mesoporos. La fisisorción comienza con el llenado del volumen total de microporos, y luego la cobertura de la superficie de las paredes de mesoporos y macroporos abiertos. La adsorción en mesoporos puede presentar varias etapas: adsorción en monocapa, donde las moléculas del adsorbato están en contacto con la superficie del sólido, o adsorción en multicapas, donde se forma más de una capa de moléculas sobre la superficie. Luego de la adsorción en multicapas ocurre la condensación capilar, que es el fenómeno por el cual el gas se condensa, es decir pasa a fase líquida en un poro a una presión p menor a la presión de saturación p^0 en el seno del líquido (Thommes et al., 2015).

La forma de la isoterma obtenida dependerá del gas empleado y de la textura del adsorbente, en base a la cual podrá ser clasificada en uno de los seis tipos de isotermas propuestas por la IUPAC o utilizando una combinación de ellas. La clasificación de las isotermas de fisisorción como también de los ciclos de histéresis propuesta por la IUPAC en 1985 (Sing et al., 1985) fue ampliada y actualizada en 2015 (Thommes et al., 2015). Además, en la región de formación de multicapas de los materiales mesoporosos, se puede presentar un ciclo de histéresis, el cual se produce por el fenómeno de condensación capilar al llenarse los mesoporos en la rama de adsorción, a diferencia de la desorción ocurrida por evaporación capilar. La forma del ciclo de histéresis proveerá información del tipo de mesoporos del adsorbente como también de la conexión establecida entre ellos. Tal es así que se estableció una clasificación de acuerdo a las distintas formas de ciclos de histéresis que han sido reportadas, la cual fue también actualizada en el último reporte de la IUPAC (Thommes et al., 2015).

Con base en el análisis de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ la IUPAC estableció una clasificación de poros de acuerdo a su tamaño: i) macroporos: tamaño mayor a 50 nm; ii) Mesoporos: tamaño entre 2 y 50 nm; iii) Microporos: tamaño menor a 2 nm. El tamaño de poro es el que determina su ancho, es decir, el diámetro para poros cilíndricos o distancia entre paredes opuestas en poros tipo placas (Rouquerol et al., 2014).

Entre los parámetros texturales que se pueden obtener a partir de los datos de adsorción – desorción de N_2 se encuentra la superficie específica, que es la superficie de formación de la monocapa. A partir de la ecuación de *Brunauer Emmet y Teller* (BET), puede obtenerse el valor de la *superficie específica aparente* (S_{BET}), la cual tiene un rango de validez para valores de p/p^0 que están entre 0,05 y 0,30. Se denomina superficie específica aparente porque se expresa en unidad de área por cada gramo de adsorbente ($m^2 \cdot g^{-1}$) y es determinada bajo condiciones específicas de adsorción.

Como ha sido mencionado, el *volumen de microporos* ($V_{\mu P}$) también puede ser obtenido a partir de los datos de adsorción de N_2 . Uno de los métodos utilizados para este cálculo es el método α -plot, el cual requiere una isoterma estándar de un material no poroso de similar composición, como es el caso del material calcinado a $1000^\circ C$ (Sing, 1968). Además, a partir de los datos extraídos de este procedimiento, puede calcularse la *superficie externa*, S_{ext} , que corresponde a toda la superficie no microporosa (Gil et al., 2008 ; Villarroel Rocha et al., 2013). Por otro lado, mediante la Regla de Gurvich es posible obtener el *volumen total de poros* (V_{TP}), evaluando el volumen adsorbido a una presión relativa cercana a la saturación ($p/p^0 \approx 1$) y considerando la densidad del adsorbato en estado líquido (Rouquerol et al., 2014). Por último, el *volumen de mesoporos* (V_{mP}) puede evaluarse mediante la diferencia entre V_{TP} y $V_{\mu P}$.

También es de gran valor obtener la *distribución de tamaños de poros* (PDS por sus siglas en inglés “Pore Size Distribution”), para lo cual existen diversos métodos de análisis basados en ecuaciones o teorías que consideran la geometría y forma de llenado de dichos poros. Por un lado, el empleo del modelo de Horvath-Kawazoe (HK) desarrollado para poros tipo placas (“slit shape”) para obtener la distribución del tamaño de microporos es adecuado y recomendado para materiales como las arcillas (Gil et al., 2005, 2008; Gil & Montes, 1994; Roca Jalil et al., 2017; Villarroel-Rocha et al., 2013)

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ se realizaron en un equipo manométrico comercial ASAP 2010 de Micromeritics, con las muestras previamente desgasadas a $200^\circ C$ durante 12 h. Los cálculos de la superficie específica aparente fueron realizados mediante aplicación del método BET (S_{BET}). El volumen total de poros (V_T) y el volumen de microporos ($V_{\mu P}$) fueron obtenidos mediante aplicación de la regla de Gurvich a una presión relativa de 0,97 y del método de α_s -plot, respectivamente. Mientras que el volumen de mesoporos (V_{mP}) fue calculado como la diferencia entre V_T y $V_{\mu P}$. La

distribución de tamaño de microporos de los materiales se realizó mediante el método HK, utilizando los datos experimentales de adsorción y el software ASiQwin v. 2.0 (Quantachrome Instruments) asumiendo poros tipo placas.

Isotermas de adsorción - desorción de vapor de agua

Como se indicó en la sección anterior, mediante el análisis de los datos de adsorción- desorción de N₂, que es una molécula no polar, puede obtenerse información muy valiosa acerca de la estructura porosa de los minerales arcillosos y aún más de los materiales pilareados. También para obtener datos acerca de la superficie de los materiales pueden utilizarse adsorbatos polares, entre ellos el agua. En el caso de los minerales arcillosos, que son materiales hidrofílicos, si se exponen a una atmósfera con vapor de agua pueden producirse distintos mecanismos de interacción tanto químicos como físicos, como enlaces de hidrógeno entre el agua y el oxígeno o el hidroxilo que comprende las superficies minerales, los efectos de polarización dipolar que surgen de la carga de la superficie mineral, las fuerzas de Van der Waals y la hidratación de los cationes interlaminares. Por lo tanto, las interacciones mineral-agua aportarán información acerca de la hidrofiliidad de la superficie, lo cual es importante en este caso para evaluar si los materiales sintetizados son más hidrofóbicos que el material natural de partida (Akin, 2014).

La secuencia de hidratación de una esmectita ha sido ampliamente estudiada utilizando vapor de agua como adsorbato (Akin et al., 2016; Hatch et al., 2012; Lombardi, 2004). La hidratación de un mineral arcilloso dependerá del tipo, tamaño y carga de los cationes de intercambio, como también de la densidad y localización de la carga en las capas TOT adyacentes. La naturaleza de los cationes presentes en la interlámina determinará la formación de complejos de superficie de esfera externa y/o de esfera interna con los átomos de oxígeno de la superficie. La sustitución isomórfica en las láminas tetraédricas aumenta la basicidad de los átomos de oxígenos que forman parte de los grupos siloxánicos, esto origina mayor afinidad de las moléculas de agua hacia estas regiones que se unen mediante puentes de hidrógeno, aumentando así la hidrofiliidad del mineral. De esta manera se pueden distinguir tres tipos de agua de hidratación: agua que hidrata los cationes interlámina (primera esfera de hidratación), agua que se ubica de forma paralela al plano de los oxígenos (segunda esfera de hidratación) y moléculas de agua ubicadas entre las dos regiones mencionadas (Lagaly & Dékány, 2013). Esta última

se conoce como *hidratación osmótica* y aumenta de forma ilimitada al aumentar la cantidad de agua.

Los complejos de hidratación interlamínar no son estables cuando se superan las dos capas de moléculas de agua, en particular si la carga de la esmectita es octaédrica y predominan los cationes Na^+ en la interlámina. Cuando se encuentra en solución acuosa se produce la hidratación ilimitada causando el hinchamiento del mineral (Carretero & Pozo, 2007).

Las isothermas de adsorción – desorción de vapor de agua cuantifican la relación entre la presión de vapor y la cantidad de humedad contenida en la muestra a una determinada temperatura. Dicha presión de vapor (p) es normalizada en función de la presión de vapor saturado (p_0) para obtener la humedad relativa (RH) del sistema. De esta manera se grafica el contenido de vapor de agua en la muestra en función de la humedad relativa.

En este trabajo, se analizó la capacidad de adsorción de agua a 20°C , manteniendo las muestras en un ambiente con HR del 0%, generado con P_2O_5 , para que obtener el peso de las muestras secas. Luego, se fue incrementando la humedad relativa utilizando las soluciones indicadas en la **Tabla 2.1**. Una vez alcanzada una HR del 100% se registraron los datos de desorción a 20°C disminuyendo los valores de HR con las mismas soluciones mencionadas. La cantidad adsorbida se obtuvo mediante el método gravimétrico (Lombardi et al., 2001), dejando las muestras a cada % HR seleccionada hasta registrar una masa constante, y cuantificando según indica la **Ec. 2.3**:

$$q_{ads} = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde m es la masa (g) de agua adsorbida a una determinada humedad relativa y m_0 es la masa (g) de la muestra seca a 0% HR. El sistema empleado se muestra en la **Figura 2.12**.

Tabla 2.1. Compuestos y soluciones para la obtención de las isothermas de adsorción-desorción de agua.

Compuesto/ Solución	Concentración (% m/m)	HR a 20°C (%)
P ₂ O ₅	-	0
H ₂ SO ₄	78,00	3,2
NaOH	52,20	8,3
KOH	54,75	9,6
LiCl	45,80	11,8
H ₂ SO ₄	60,00	18,8
CH ₃ COOK	72,90	24,1
MgCl ₂	35,90	34,0
K ₂ CO ₃	52,60	44,2
NaBr	48,61	58,3
KI	59,68	69,4
NaCl	26,47	75,7
KCl	26,20	83,9
K ₂ SO ₄	10,71	96,8
H ₂ O	-	100



Figura 2. 12. Sistema empleado para la obtención de las isothermas de adsorción-desorción de agua a 20°C.

Análisis de sedimentación de suspensiones acuosas

Los sistemas coloidales presentan partículas de tamaño desde 1 nm a 0,5 μm , las cuales tienen influencia en las propiedades ópticas del medio en el cual se encuentran, produciendo la dispersión en diferentes direcciones del haz de luz que lo atraviesa. Este fenómeno asociado a dichos sistemas coloidales se denomina efecto Tyndall, y ocurre en el caso de partículas suspendidas en el aire o en un líquido. En este último caso se puede mencionar a las suspensiones formadas por los minerales arcillosos en un medio acuoso que, debido al pequeño tamaño de partícula que presentan, pueden permanecer dispersas y provocar turbidez en el sistema. Además del tamaño de las partículas, la turbidez dependerá de la naturaleza y concentración de las mismas en el medio. Teniendo en cuenta esto, la turbidez se puede definir mediante una ecuación análoga a la ley de Beer, que describe el fenómeno de absorción o transmisión de la luz, y ser medida mediante espectroscopia visible (Gennaro Alfonso R., 2003). Por lo tanto, la medición de la transmitancia en el rango de longitudes de onda del espectro visible, puede ayudar a la comprensión de la cantidad de partículas dispersas en una suspensión acuosa, si se considera que su concentración será inversamente proporcional a la intensidad del haz transmitido.

Por lo tanto, para comparar la facilidad de sedimentación de los materiales en solución acuosa, se prepararon dispersiones de cada muestra usando la relación 20 mg de sólido en 8 mL de agua destilada y se agitaron durante 20 horas a 20°C. Luego se dejaron en reposo y se procedió a la medición de *% transmitancia vs longitud de onda (nm)* de cada sobrenadante en el espectro visible (400 a 750 nm) utilizando un espectrofotómetro T60 UV-vis (PG Instruments Limited, Leicester, UK). Se realizó el barrido espectral del sobrenadante luego de 4 y 20 horas, además de la medición de pH.

Análisis termogravimétricos

Mediante un análisis térmico a temperatura controlada puede medirse la variación de alguna propiedad física del material en función de dicha temperatura. Existen diversos métodos de análisis térmicos, entre los que se encuentra el *análisis termogravimétrico (ATG/DTG)*, basado en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada, para lo cual se utiliza una termobalanza y poca cantidad de muestra para garantizar una temperatura homogénea.

Los análisis TG/DTG fueron realizados para todas las arcillas en una termobalanza STD modelo Q600 (TA instruments), mediante el calentamiento de aproximadamente 7 mg de muestra desde una temperatura ambiente a 1000°C con velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹ en atmósfera de aire.

2.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.6.1. Caracterización de RHF

En la **Tabla 2.2** se indican los resultados de índice de hinchamiento, pH, CIC y contenido de humedad, los cuales son consistentes con las esmectitas sódicas, tal como han reportado diversos autores para bentonitas de la región (Hidalgo et al., 2016; Lombardi et al., 2003a; Musso et al., 2010; Roca Jalil et al., 2015)

Tabla 2.2. Caracterización del material de partida RHF

<i>Parámetro</i>	<i>RHF</i>
<i>IH (ml/2 g)</i>	26,5
<i>pH</i>	5,74
<i>CIC (meq/100 g)</i>	73,55
<i>Humedad (%)</i>	7,81

En la **Figura 2. 13** se observa el difractograma de RX de RHF realizado con la muestra en polvo, en el cual se pueden observar las señales de diferentes distancias interplanares características de las esmectitas. Entre estas se encuentra, aquella de mayor intensidad, correspondiente al espaciado basal (d_{001}) identificada con los índices de Miller (001). El valor $d_{001} = 12,34 \text{ \AA}$ obtenido para RHF indica que se trata de una esmectita sódica (Carretero & Pozo, 2007). Además, los difractogramas obtenidos para la muestra RHF orientada secada al aire (AD) y orientada glicolada (EG), arrojaron valores de espaciado basal de $12,44 \text{ \AA}$ y $17,18 \text{ \AA}$, respectivamente, también concordante con resultados obtenidos para esmectitas expansivas como las montmorillonitas o beidelitas (Chipera & Bish, 2001; Musso et al., 2010). Por último, la semicuantificación realizada a partir de los datos de DRX evidenció que la muestra RHF está compuesta principalmente por esmectita sódica (91%) con algunas impurezas como cuarzo (3%), yeso (2%) y feldspatos (4%), cuyas señales también fueron identificadas en el difractograma.

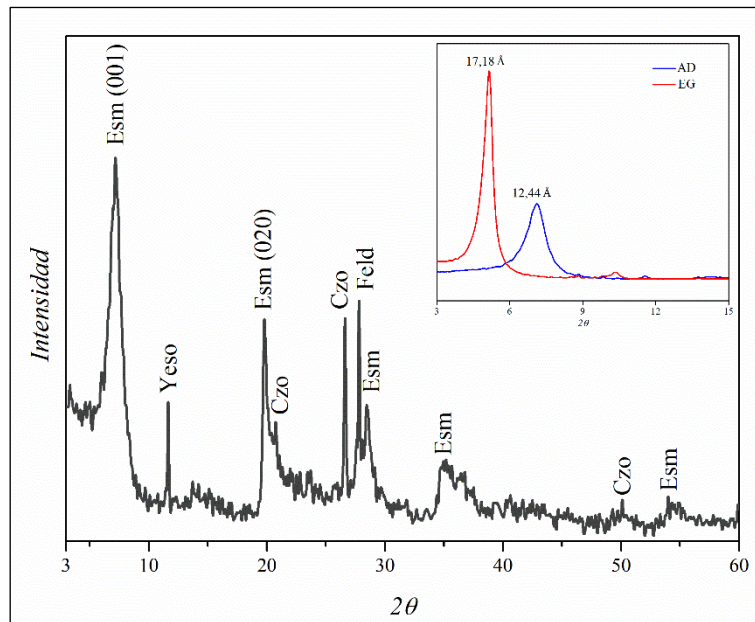


Figura 2. 13. Difractograma DRX de RHF en polvo – Orientada secada al aire (AD) y orientada glicolada (EG).

En la **Tabla 2.3** se presenta la composición química elemental de RHF obtenida mediante FRX.

Tabla 2.3. Composición elemental porcentual de RHF

<i>Determinación</i>	<i>% en peso</i>
<i>SiO₂</i>	55,1
<i>Al₂O₃</i>	17,8
<i>Fe₂O₃</i>	4,7
<i>MgO</i>	2,5
<i>Na₂O</i>	3,1
<i>CaO</i>	2,0
<i>K₂O</i>	0,5
<i>TiO₂</i>	0,3
<i>MnO</i>	0,2
<i>PPC</i>	13,3

Tal como fue mencionado, con los datos precedentes fue obtenida la fórmula estructural del residuo RHF:



Dicha fórmula muestra un elevado porcentaje de sustitución isomórfica en la hoja O (30%), mientras que en la hoja T dicho porcentaje es mucho menor (3%), lo cual se relaciona con la presencia de una esmectita del tipo montmorillonita.

Teniendo en cuenta la naturaleza de los minerales extraídos y procesados de los cuales se obtiene el residuo RHF, los resultados de la caracterización físico-química y estructural obtenidos son concordantes con lo que han encontrado diversos estudios realizados a dichos materiales de la zona (Andrini et al., 2017; Iborra et al., 2006; Musso et al., 2010). De esta manera, se destaca la elevada pureza de esmectita sódica presente en la composición del residuo lo cual le otorga la potencial aplicación como adsorbente como así también la posibilidad de ser modificado para la obtención de nuevos materiales.

2.6.2. Difracción de Rayos X

En la **Figura 2. 14** se muestran los DRX obtenidos para las PILC junto con aquel obtenido y ya analizado difractograma de RHF, para poder realizar una comparación. En los mismos se evidencia que todos los materiales sintetizados mantienen la estructura laminar característica del material de partida ya que se pueden distinguir varias de las intensidades correspondientes a la esmectita, lo cual también se detalla en la **Tabla 2.4**. Sin embargo, la señal de mayor intensidad correspondiente al espaciado basal d_{001} no pudo ser identificada en ninguno de los casos. Esto podría estar asociado a que la señal se encuentra fuera del rango 2θ analizado, con aumentos del espaciado basal hacia valores mayores a 30 Å, tal como ha sido reportado por otros autores para este tipo de arcillas pilareadas, evidenciando valores de 85, 63 y 50 Å para arcillas pilareadas de Fe, SiFe y Si, respectivamente (Han et al., 1997, 1999; Roca Jalil et al., 2018; Yuan et al., 2008).

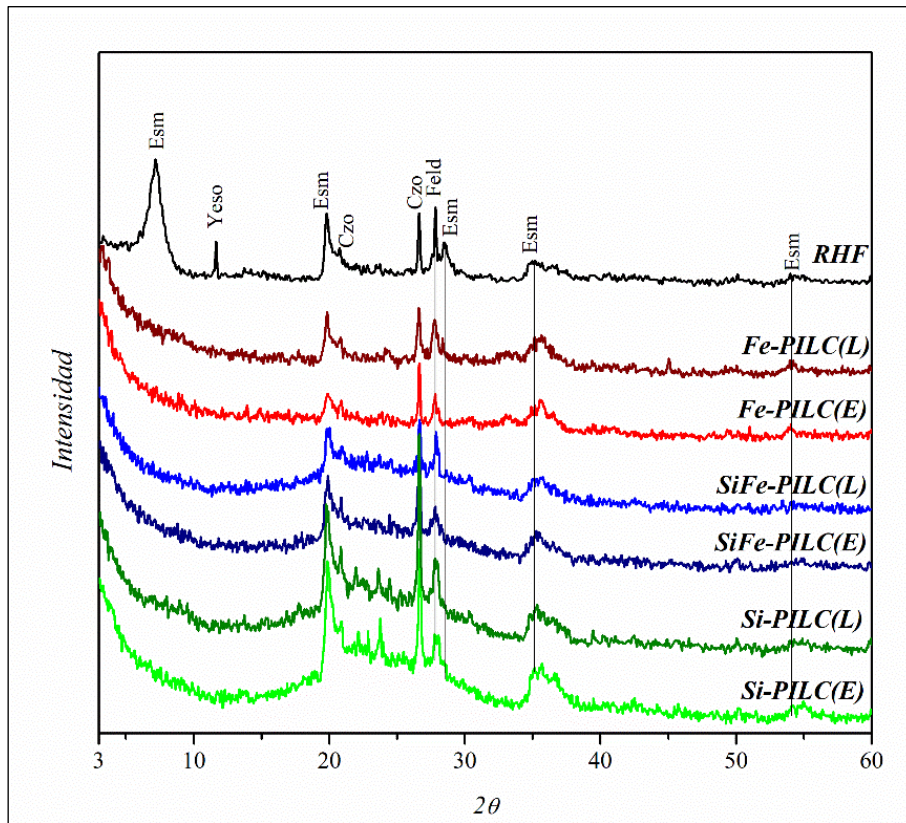


Figura 2. 14. DRX obtenidos para RHF y las PILC.

En la **Figura 2. 15** se realiza la comparación de los difractogramas obtenidos para RHF y las Fe-PILC sintetizadas con diferente cantidad de hierro. Entre estos dos materiales sintetizados no se observan diferencias significativas, evidenciando para ambos que se conserva la estructura laminar de RHF, tal como se mencionó para las PILC anteriores. En el caso de Fe-PILC10 se observa una señal a una distancia interplanar de $9,9 \text{ \AA}$ ($2\theta = 8,92$) que podría estar relacionada con el espaciado basal d_{001} , correspondiente al valor que presentan este tipo de materiales cuando son calcinados (Andrini et al., 2017; Musso et al., 2010). Esto podría ocurrir por la baja relación Fe/arcilla empleada en esta síntesis y que parte del material quedó sin pilarear.

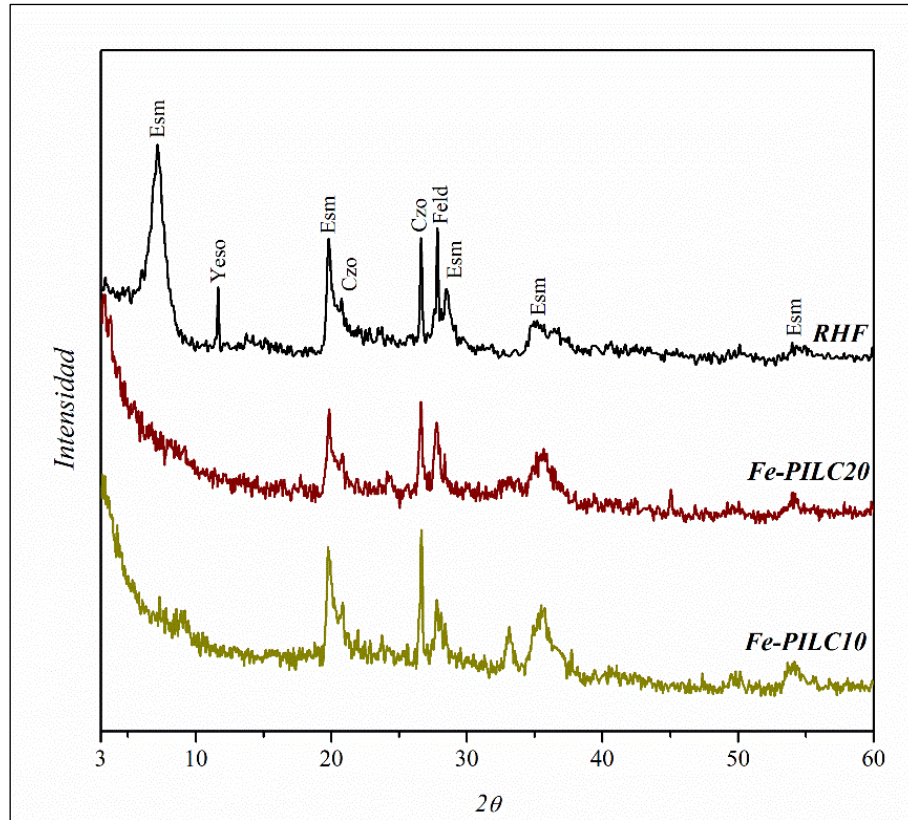


Figura 2. 15. DRX obtenidos para RHF y las Fe-PILC.

Tabla 2.4. Valores de distancias interplanares (Å) encontradas en RHF y PILC con sus correspondientes asignaciones.

Asignación	RHF	Fe-PILC10	Fe-PILC(L)	Fe-PILC(E)	SiFe-PILC(L)	SiFe-PILC(E)	Si-PILC(L)	Si-PILC(E)
Esm	12,34	-	-	-	-	-	-	-
Yeso	7,60	-	-	-	-	-	-	-
Esm	4,48	4,49	4,47	4,46	4,46	4,46	4,47	4,49
Cuarzo	4,28	4,26	4,26	4,25	4,25	4,25	4,25	4,26
Cuarzo	3,35	3,34	3,34	3,34	3,34	3,34	3,34	3,34
Feld	3,20	3,21	3,21	3,21	3,20	3,21	3,21	3,19
Esm	2,56	2,53	2,52	2,51	2,52	2,54	2,51	2,54
Esm/Cuarzo	1,82	1,83	1,82	-	-	1,82	-	-
Esm	1,70	-	1,69	1,70	-	1,67	1,67	1,69
Esm	-	1,50	1,49	1,50	1,49	1,50	1,49	1,50

2.6.3. Espectroscopia IR

El complejo ATNFe utilizado para la síntesis de las Fe-PILC fue caracterizado mediante espectroscopia IR, tal como se muestra en la **Figura 2. 16**. En la misma se observan en las bandas en 3472 y 3321 cm^{-1} de tensión del grupo OH del agua y del grupo hidroxilo, respectivamente. En la zona cercana a los 3000 cm^{-1} se encuentra un solapamiento con la señal de tensión del enlace C-H, originando una banda ancha en la zona de 3500 a 3300 cm^{-1} . Las señales de tensión simétricas, asimétricas y de flexión del grupo acetato corresponden a los valores 1685 , 1450 , 1288 , 659 y 613 cm^{-1} , mientras que aquellas observadas a 1346 y 1030 cm^{-1} se asocian al grupo metilo ($-\text{CH}_3$) y la de 949 cm^{-1} al enlace carbono-carbono (C-C) del grupo acetato. La banda a 466 cm^{-1} podría asociarse a los enlaces Fe-ligando (Roca Jalil, 2015), mientras que Maes et al. (1997) han encontrado otras señales características de los grupos M_3O y MO_4 en el IR lejano (número de onda menor a 400 cm^{-1}) fuera del rango analizado.

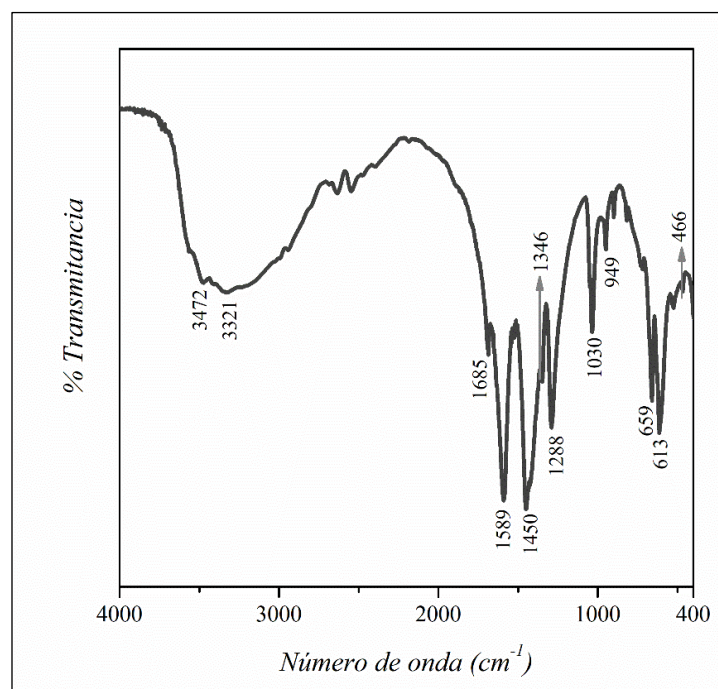


Figura 2. 16. Espectro IR del complejo ATNFe.

Para los FTIR de los materiales adsorbentes (**Figura 2. 17**), dentro del rango medido, se analizan dos zonas. Por un lado, se considera el rango entre $4000 - 2750\text{ cm}^{-1}$ y, por otro lado, entre 1750 a 450 cm^{-1} , mientras que la zona intermedia no se muestra debido a que no presenta señales. Dentro del primer rango mencionado, se observan bandas a 3634 cm^{-1} y 3422 cm^{-1} relacionadas al estiramiento de los grupos OH

coordinados a cationes octaédricos y los OH de las moléculas de agua, respectivamente. Dichas señales son más intensas para RHF y se atenúan para las PILC, lo cual podría dar indicios de la modificación de los materiales sintetizados y menor agua de hidratación.

Por otro lado, en la segunda zona del espectro IR graficada, se observan las bandas características de las esmectitas tal como ha sido reportado por Madejová et al. (2017). En RHF la banda a 1636 cm^{-1} está asociada a la deformación de los grupos OH del agua interlamina y esta decrece para las PILC, debido a la deshidratación luego del tratamiento térmico y a la mayor hidrofobicidad de los pilares. Las bandas a 918 , 883 y 841 cm^{-1} corresponden a las deformaciones de enlaces de las capas octaédricas (AlAlOH , AlFeOH y AlMgOH), características de las montmorillonitas sódicas, también se ven atenuadas para el caso de las PILC, lo cual podría indicar modificaciones en las estructuras de estas, pero que a su vez conservan la estructura laminar. A 1050 y 470 cm^{-1} se encuentran las bandas asignadas al estiramiento y deformación de los O basales (Si-O-Si) respectivamente, las cuales podrían solaparse con aquellas reportadas para las vibraciones de los enlaces Fe-O (470 cm^{-1}) y Fe-OH (1000 cm^{-1}) en el caso de las Fe-PILC (Yuan et al., 2008). Para las SiFe-PILC y las Si-PILC se encuentran intensificadas la banda alrededor de $1230 - 1000\text{ cm}^{-1}$ y también la señal a 798 cm^{-1} las cuales evidencian el aumento de los enlaces Si-O-Si en el material pilareado si las comparamos con el material de partida (Han et al., 1997; Klopogge, 2017; Roca Jalil et al., 2018).

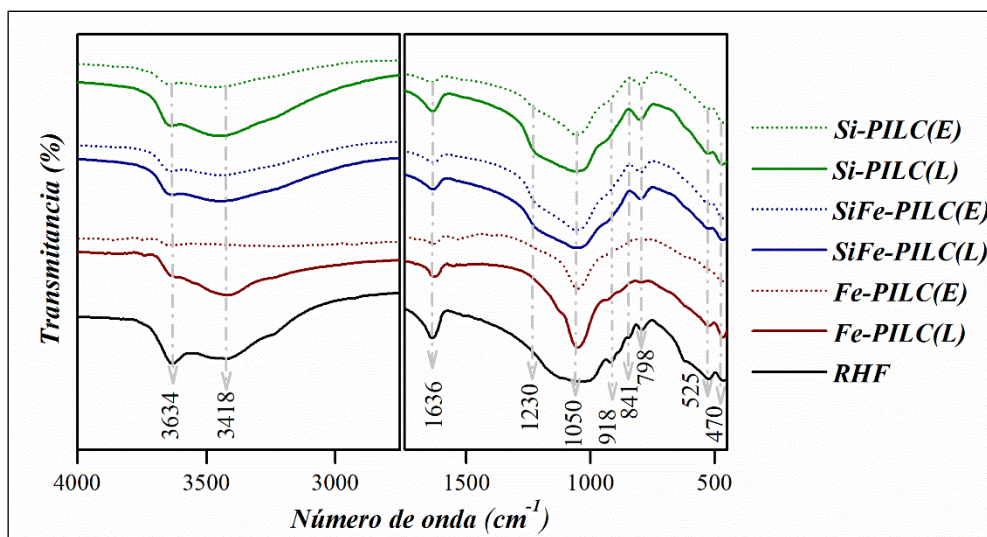


Figura 2. 17. Espectros IR de RHF y PILC.

La comparación de los FTIR de las dos arcillas pilareadas de Fe se observa en la **Figura 2. 18**, en los cuales se evidencian las mismas señales analizadas en los espectros anteriores. En particular para Fe-PILC20, se observa una disminución más pronunciada de las señales a 3634, 918 y 883 cm^{-1} en comparación con Fe-PILC10, todas asociadas a deformaciones de enlaces de las capas octaédricas.

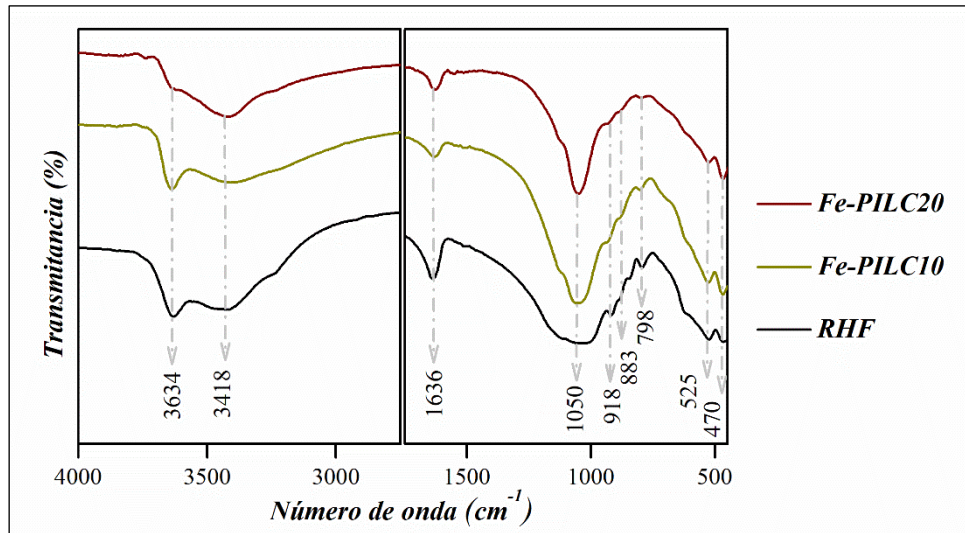


Figura 2. 18. Espectros FTIR de RHF, Fe-PILC10 y Fe-PILC20.

2.6.4. SEM – EDX

Los datos de composición elemental mediante EDX para todos los materiales adsorbentes se detallan en la **Tabla 2.5** y las imágenes SEM en la **Figura 2. 19**. En el caso de RHF se observa que los componentes mayoritarios son característicos de los minerales arcillosos del tipo esmectita, oxígeno, silicio y aluminio.

Para los materiales pilareados con Fe, se observa a un aumento considerable de dicho elemento con respecto a RHF, siendo mayor para aquellas Fe-PILC que fueron sintetizadas utilizando una relación meq Fe/masa arcilla más elevada, es decir Fe-PILC(E) y Fe-PILC(L), superando al contenido de Al en las mismas.

Para las SiFe-PILC se produce un aumento leve de la cantidad de Si y Fe comparado al material natural, y se observa para ambos elementos un porcentaje levemente menor en el material secado por liofilizado en relación al material secado en estufa.

Por último, en el caso de las Si-PILC, como es de esperar, se observa un aumento pronunciado de la composición porcentual de silicio con respecto a RHF y las demás

PILC. El porcentaje de Fe en las estructuras de estas PILC tiene un valor cercano al que presenta RHF, y menor a los porcentajes obtenidos en las SiFe-PILC, lo cual indica que el mismo fue extraído correctamente con los lavados en medio ácido.

Las imágenes SEM (**Figura 2. 19**) evidencian una notable diferencia en la morfología de los materiales, por una parte, RHF es caracterizada por la presencia de agregados globulares planos (Iborra et al., 2006), mientras que para las PILC se observan diferencias en lo que respecta al método de secado empleado. Esto se evidencia particularmente para las Fe-PILC ya que, el material secado en estufa es más compacto que los materiales liofilizados, Fe-PILC(L) y Fe-PILC10, que muestran una estructura con porosidad abierta y consistencia esponjosa (Zeng et al., 2013). Esta misma diferencia en el método de secado se observa, aunque en menor medida, para las Si-PILC y luego para las SiFe-PILC, lo cual se asocia directamente a las propiedades texturales que se analizan en la siguiente sección. Comparando las PILC secadas en estufa, la estructura más compacta observada para Fe-PILC(E) podría asociarse no sólo a la porosidad del material sino también a los agregados de Fe que se depositan en la superficie, mientras que en Si-PILC(E) puede observarse mayor porosidad y superficie debido al menor contenido de Fe que presenta (Liu et al., 2017; Yuan et al., 2008).

Tabla 2.5. Composición elemental (% en peso) para RHF y PILC mediante EDX

ELEMENTO	RHF	Fe-PILC10	Fe-PILC(L)	Fe-PILC(E)	SiFe-PILC(L)	SiFe-PILC(E)	Si-PILC(L)	Si-PILC(E)
O	48,05	40,57	37,48	37,24	47,08	46,93	50,59	50,56
Mg	1,78	1,33	1,11	0,90	0,81	0,79	1,04	1,02
Al	11,29	8,00	7,01	6,46	6,28	5,84	7,38	7,34
Si	27,68	19,98	17,09	16,40	32,61	32,73	37,03	37,02
Fe	5,08	28,30	36,84	37,43	10,31	13,72	3,55	3,70
Na	2,77			0,13	0,46	-	-	-
K	0,41	0,43	0,46	0,36	0,32	-	0,31	0,37
Ca	1,33	0,41		0,16	-	-	-	-
S	1,51	0,97	0,46	0,86	-	-	-	-
Cl	0,23	-	0,02	-	-	-	-	-
Mn	0,25	-	-	-	-	-	-	-
TOTAL	100,39	100,00	100,47	99,93	97,87	100,01	99,92	100,01

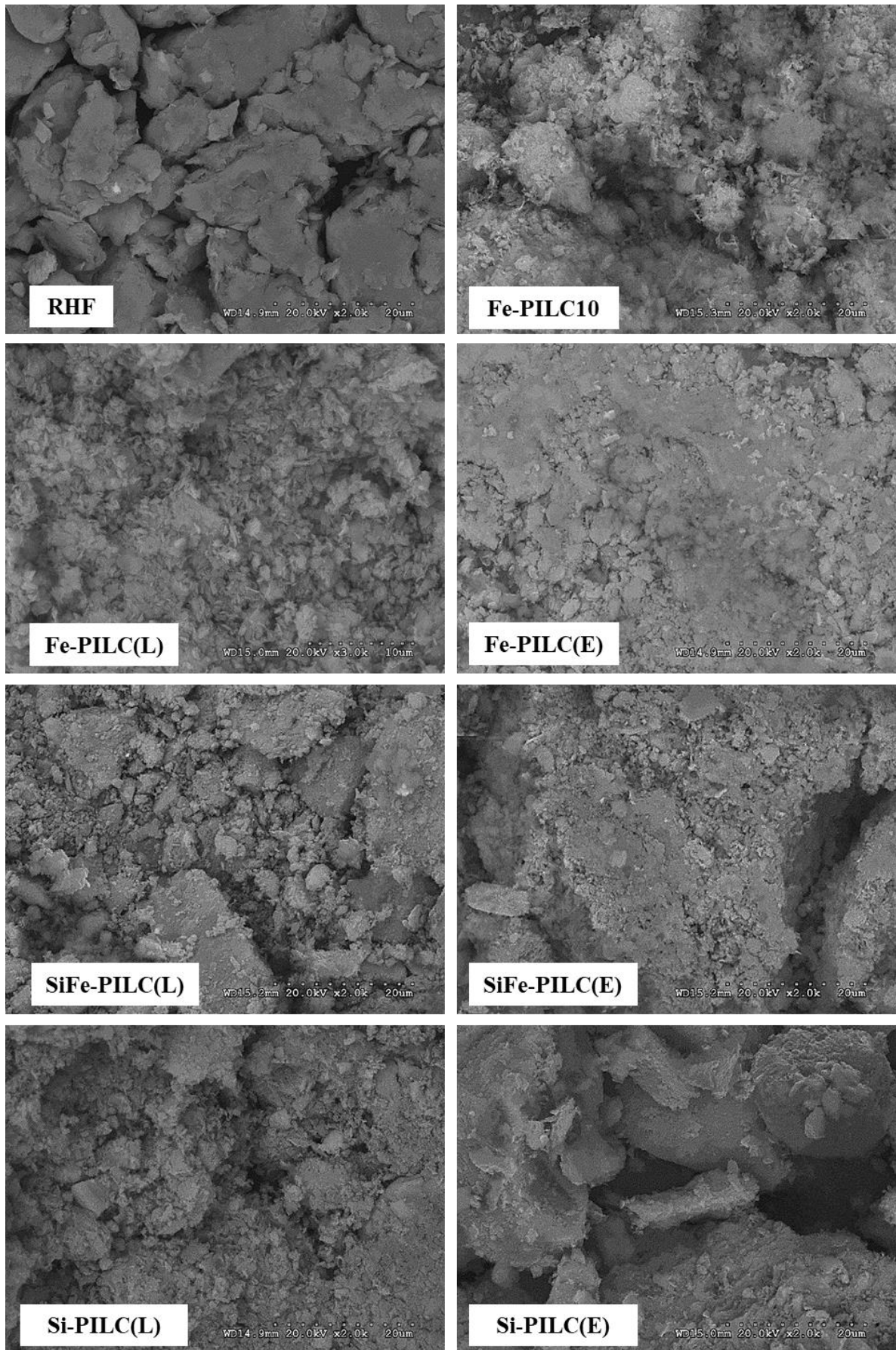


Figura 2. 19. Imágenes SEM para RHF y PILC.

2.6.5. Isotermas de adsorción – desorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la **Figura 2. 20** muestra la comparación de los tres materiales obtenidos mediante diferentes métodos de secado con el material de partida RHF. A partir de la forma de las mismas se puede realizar la clasificación según el criterio establecido por la IUPAC (Thommes et al., 2015). En primer lugar, RHF tiene las características de una isoterma Tipo II debido a las partículas laminares que lo conforman y un ciclo de histéresis H3 característico de los agregados que forman dichas partículas.

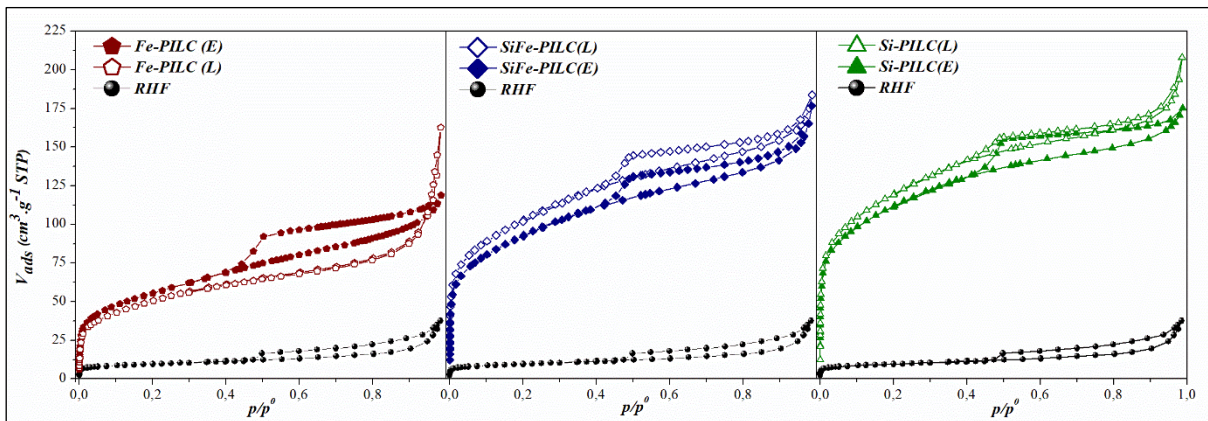


Figura 2. 20. Isotermas de adsorción – desorción de N₂ para RHF y las PILC.

Las PILC se pueden clasificar mediante una combinación, Tipo I(b) a $p/p^0 < 0,1$ y Tipo II para $p/p^0 > 0,1$. En la primera región mencionada, se produce el llenado de microporos, con la formación de la monocapa y puede distinguirse un punto de inflexión o “rodilla” que permite realizar el cálculo de la superficie específica. Para $p/p^0 > 0,1$ se produce la adsorción en multicapas evidenciando la presencia de poros interpartícula, de manera similar a RHF. Con excepción de Fe-PILC(L), las PILC tienen un ciclo de histéresis H4 debido a la presencia de mesoporos generados por agregados de partículas laminares. En el caso de Fe-PILC(L), no presenta ciclo de histéresis en cambio se observa un pronunciado aumento del volumen de N₂ adsorbido a medida que la presión relativa aumenta, lo cual sugiere una estructura con mayor cantidad de poros interpartícula (mesoporos) que podrían ser generados por los agregados de partículas. Además, el abrupto incremento del volumen de nitrógeno adsorbido a altas presiones relativas ($p/p^0 > 0,8$) sugiere la presencia de macroporosidad o bien mesoporos de gran tamaño en la estructura que solo pueden haber sido generados por el método de secado. En el caso de las SiFe- y Si-PILC, el secado por liofilizado también incrementa el carácter

mesoporoso (de mayor tamaño) y macroporoso del material resultante, evidenciado por el incremento de la adsorción en la región de multicapa para todos los materiales liofilizados por sobre los secados en estufa.

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 , se calcularon las propiedades texturales cuyos resultados se encuentran en la **Tabla 2.6**. Se puede evidenciar un importante aumento de la superficie específica aparente (S_{BET}) de las PILC, siendo entre 5 y 13 veces mayor a la que presenta el material de partida para Fe-PILC(L) y Si-PILC(L), respectivamente. Para el caso de las SiFe-PILC y Si-PILC resulta que el secado por liofilizado promueve la obtención de un material con una S_{BET} levemente mayor frente al secado en estufa.

Tabla 2.6. Propiedades texturales obtenidas para RHF y PILC.

	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	$V_{\mu p}$ (cm ³ /g)	V_{mp} (cm ³ /g)
RHF	33	22,8	0,058	0,005	0,053
Fe-PILC10	108	63,3	0,186	0,021	0,165
Fe-PILC(L)	182	136,4	0,251	0,024	0,227
Fe-PILC(E)	198	139,3	0,184	0,031	0,153
SiFe-PILC(L)	370	183,5	0,173	0,112	0,061
SiFe-PILC(E)	334	170,9	0,206	0,100	0,107
Si-PILC(L)	431	184,2	0,245	0,138	0,107
Si-PILC(E)	404	146,3	0,229	0,136	0,093

De esta manera se evidencia que el método de secado empleado en la síntesis de las PILC puede influir en la textura del material, en particular para las Fe-PILC, ya que el liofilizado provocaría una estructura más abierta con mesoporos y/o macroporos en comparación al secado en estufa. Esto se debe a que el liofilizado es un proceso más rápido que generalmente provoca un ordenamiento aleatorio de las láminas, como las orientaciones borde-cara o borde-borde, al momento de realizar el congelado de la

muestra, para luego producirse la sublimación en vacío del agua retenida. En cambio, el secado en estufa provoca un ordenamiento mayor de las láminas, promoviendo las disposiciones cara-cara (Brotas De Carvalho et al., 1996; Heller-Kallai, 2013). En el caso de las SiFe- y Si-PILC tanto las isothermas como los valores de las propiedades texturales resultaron similares, mostrando un leve aumento del volumen total de poros del material liofilizado con respecto al secado en estufa. Esto último podría estar asociado a la presencia de una estructura con mayor macroporosidad y/o mesoporos de mayor tamaño, de manera similar a lo que ocurre con Fe-PILC(L) y que se observa, aunque en menor medida, en las isothermas como un aumento del volumen de N_2 adsorbido a elevadas presiones relativas.

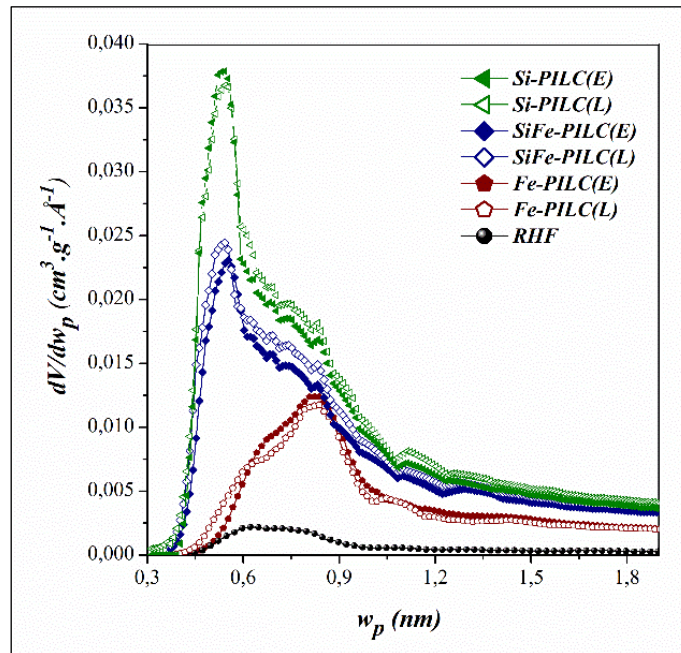


Figura 2. 21. Distribución de tamaño de microporos.

Las PDS para microporos obtenidas se muestran en la **Figura 2. 21**, en las mismas se observa un aumento considerable del volumen de microporos para las PILC en relación a RHF, tal como se reflejaba en la **Tabla 2.6**. En particular para las Si-PILC y SiFe-PILC se observa un desarrollo de microporos más estrechos en torno a los 0,55 nm. En cambio, para las Fe-PILC se evidencia una PDS más amplia, indicando microporos de tamaños diferentes y alcanzando un máximo en torno a un ancho de poro de 0,83 nm. Esta diferencia podría estar relacionada a la especie pilareante utilizada, tal como lo han reportado Maes et al. (1997). En el caso de las Fe-PILC, la hidrólisis de las sales de Fe y formación de especies poliméricas de diferentes tamaños conduce a una amplia distribución de tamaños de microporos, como se observa en la **Figura 2. 21**. Sin embargo,

esto no ocurre cuando el agente pilareante es un sol de Si, observándose una mayor presencia de microporos alrededor de los 0,55 nm, mientras que la utilización de un óxido mixto Si-Fe muestra una tendencia similar, pero disminuye considerablemente el volumen de poros formados.

Considerando los dos métodos de secado utilizados, estufa y liofilizado, se puede concluir que los mismos no influyen significativamente en el desarrollo de la microporosidad de los materiales pilareados. Sin embargo, tienen gran influencia en la mesoporosidad de las PILC dependiendo del agente pilareante empleado, lo cual podría estar relacionado con los mecanismos de hidrólisis del mismo y con el tamaño de partícula formada luego de la intercalación en el material natural, ya que si el tamaño de partículas formadas es pequeño (< 2 nm) el método de secado no producirá cambios en la mesoporosidad, lo cual podría ocurrir cuando el tamaño de estas partículas formadas se encuentra en el orden del tamaño de mesoporos (Maes et al., 1997).

En la **Figura 2. 22** se observan las isothermas obtenidas para las Fe-PILC obtenidas con diferente relación de hierro incorporado, las cuales muestran un comportamiento similar con un acentuado aumento de la cantidad de N_2 adsorbido a $p/p^0 > 0,8$. Fe-PILC10 presenta un ciclo de histéresis muy estrecho, lo cual podría estar asociado al menor tamaño de mesoporos generados en el material, si lo comparamos con Fe-PILC20 que presenta mayor proporción de Fe en su estructura.

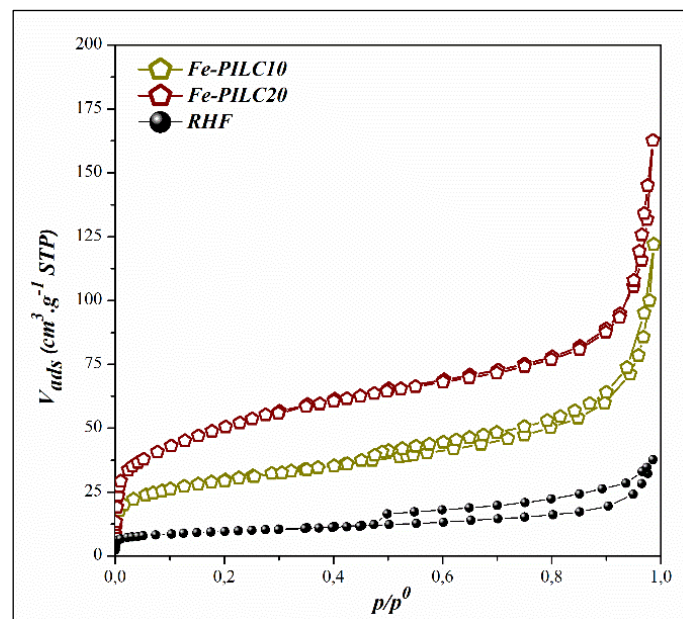


Figura 2. 22. Isothermas de adsorción – desorción de N_2 para RHF y Fe-PILC.

De esta manera, las propiedades texturales de la **Tabla 2.6** demuestran un aumento de todos los parámetros al aumentar la cantidad de Fe incorporado a la estructura de RHF, según lo reflejado en las isothermas de la **Figura 2. 22** como así también en la distribución de tamaños de microporos **Figura 2. 23**. Esta última señala que Fe-PILC20 desarrolla una mayor proporción de microporos que Fe-PILC10 con tamaños de los mismos en torno a los 0,84 nm y 0,96 nm, respectivamente. Esto indica que si la relación meq Fe/masa RHF aumenta se genera una estructura con mayor micro-mesoporosidad por la mayor incorporación de Fe en la estructura del material natural. Esto último puede estar asociado a que, una mayor proporción del Fe utilizado en la síntesis ingresa a la interlámina del material natural, aumentando la densidad de pilares, lo cual genera una mayor proporción de microporos y disminuye el tamaño de los mismos (menor distancia interpilar) como se observa en la PDS de la **Figura 2. 23**.

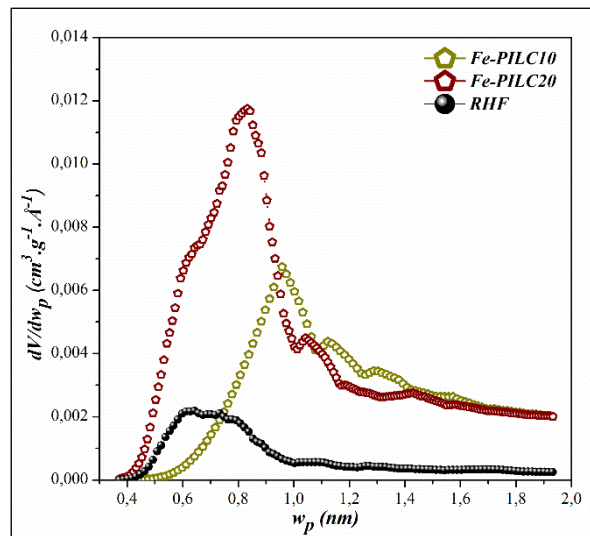


Figura 2. 23. Distribución de tamaños de microporos para RHF y Fe-PILC.

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados influyen en su procesamiento tal como la molienda para el tamizado final. En especial, para Fe-PILC(L) fue más sencilla dicha molienda que en el resto de las arcillas pilareadas. Las PILC secadas en estufa y SiFe-PILC(L) presentaron una consistencia más compacta por lo cual la molienda resultó más dificultosa.

2.6.6. Isotermas de adsorción – desorción de vapor de agua

Los datos obtenidos para la adsorción y desorción de agua de la muestra RHF son graficados en la **Figura 2. 24**. En la rama de adsorción se pueden distinguir tres zonas características de las montmorillonitas (Lombardi, 2004; Salles et al., 2008):

- $HR < 18,8 \%$: se produce el recubrimiento de la superficie externa con una monocapa de agua.

- $18,8 \% < HR < 58,3 \%$: las moléculas de agua ingresan en el espacio interlaminar hidratando la superficie interna y los cationes presentes en la interlámina, con un número discreto de capas de moléculas de agua.

- $HR > 58,3 \%$: la pendiente aumenta debido a la adsorción en los mesoporos interpartícula, es decir que no hay cambios en las partículas, sino que el agua ingresa en el espacio que existe entre ellas. Luego de esto se produce el recubrimiento de la superficie y de los cationes interlaminares con una segunda capa de agua, produciendo el hinchamiento osmótico interlaminar.

La capacidad de adsorción máxima registrada para RHF ($0,31 \text{ g.g}^{-1}$) es concordante a la reportada por diversos autores para montmorillonitas y el bucle de histéresis similar al de una montmorillonita homoiónica de Na (Akin et al., 2016; Hatch et al., 2012; Michot & Villiéras, 2013). Para el caso del N_2 se observó que los ciclos de histéresis tanto para RHF como para las PILC, asociados a la condensación capilar, cerraban a una $p/p^0 \approx 0,4$ pero para la adsorción de moléculas polares este valor de presión relativa es mucho menor, asociado a la presencia de fases metaestables hasta alcanzar un valor umbral de presión relativa (Johansen & Dunning, 1960). Sin embargo, en la rama de desorción de la isoterma obtenida para RHF a 0% HR no se observa el cierre del ciclo de histéresis, lo cual podría estar asociado al método empleado para la determinación de las mismas. Como se mencionó anteriormente, el residuo RHF proviene de un tratamiento térmico en hornos de secado a baja temperatura, durante el cual parte del agua fisisorbida pudo ser eliminada, generando que al comienzo del análisis no estuviera presente toda el agua asociada a los cationes de interlámina. Las moléculas que ingresaron a la interlámina a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ durante la etapa de adsorción no logran salir de la estructura del mineral en el proceso inverso de desorción dado que quedan retenidas formando parte de la esfera de hidratación de los cationes presentes en la misma. En el caso de la rama de desorción de las PILC (**Figura 2. 24**), los resultados evidencian también que a 0% HR quedan

moléculas de agua adsorbida, en este caso podría deberse a que son retenidas en la estructura microporosa.

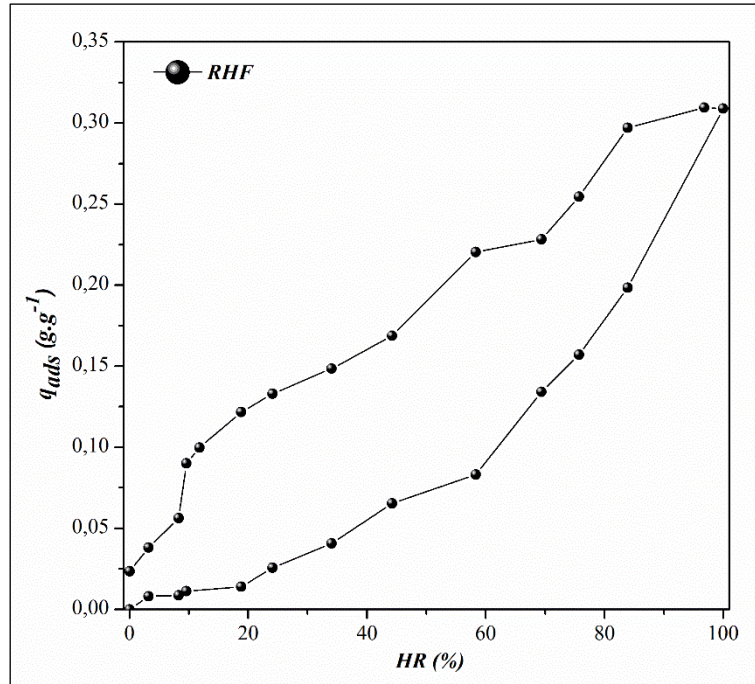


Figura 2. 24. Isoterma de adsorción – desorción de agua de RHF a 20°C.

En las **Figura 2. 25** se grafican los datos de adsorción – desorción de vapor de agua para cada grupo de arcillas pilareadas, con la finalidad de comparar si este fenómeno se ve influenciado por el método de secado empleado. Para el caso de las Fe-PILC se obtienen isoterma y una adsorción de agua máxima similares, mientras que para las Si-PILC las isoterma resultaron similares en particular a bajas HR, mientras que a valores mayores la cantidad adsorbida de agua de Si-PILC(L) resultó mayor al material secado en estufa, con una diferencia de 0,05 g.g⁻¹. Por último, las SiFe-PILC mostraron diferencias apreciables, específicamente en la rama de desorción y a elevados valores de HR, con una diferencia 0,06 g.g⁻¹ en la cantidad máxima de agua adsorbida, resultando mayor para SiFe-PILC(E) comparado con la misma PILC liofilizada. Al contrario de lo evidenciado en la caracterización textural mediante adsorción de N₂, el método de secado no influye considerablemente en la capacidad de adsorción de agua de las Fe-PILC. Por otro lado, las diferencias halladas para las Si-PILC podrían estar asociadas a la mayor meso-macroporosidad que genera el liofilizado, mientras que en el caso de las SiFe-PILC podría relacionarse con el volumen de mesoporos mayor que se evidenció para SiFe-PILC(E) en comparación con el mismo material liofilizado.

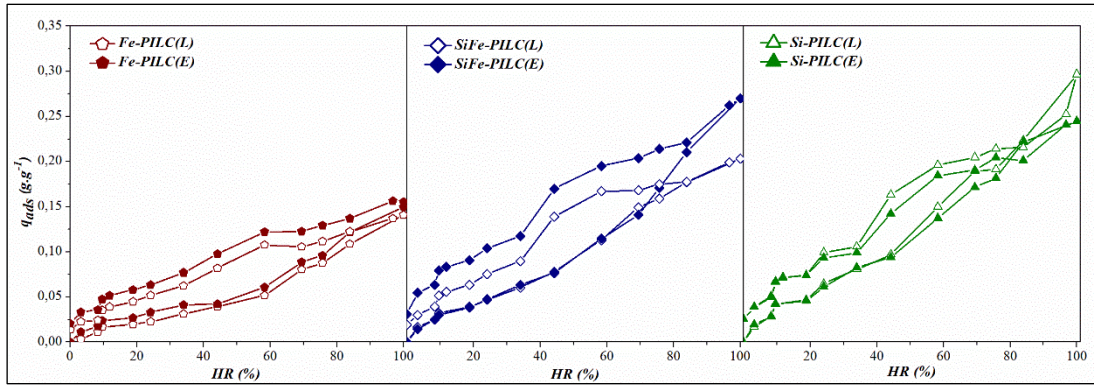


Figura 2. 25. Isotermas de adsorción – desorción de agua para las PILC a 20 °C.

En la **Figura 2. 26** se muestran los datos de la rama de adsorción para cada grupo de PILC y el material natural RHF. Se observa en la primera región, a $HR < 18,8 \%$, que las cantidades adsorbidas para RHF y las Fe-PILC son similares, sin embargo, esto no ocurre para el caso de las SiFe-PILC y Si-PILC, las cuales presentan una mayor adsorción en este rango si las comparamos con el material natural. Si analizamos la zona de altas HR se observa una importante diferencia de la cantidad adsorbida máxima de RHF con las Fe-PILC siendo mucho menor en el caso de estas últimas. Lo contrario sucede para las SiFe-PILC y Si-PILC, en particular SiFe-PILC(E) y Si-PILC(L), que alcanzan un máximo de adsorción de agua cercano al que presenta el material natural. Esto podría deberse a fenómenos diferentes, en el caso del material natural, el agua puede adsorberse no solo en la mesoporosidad sino también en a interlámina del mismo mientras que en el caso de las SiFe- y Si-PILC será adsorbida mayoritariamente en su estructura micro-mesoporosa.

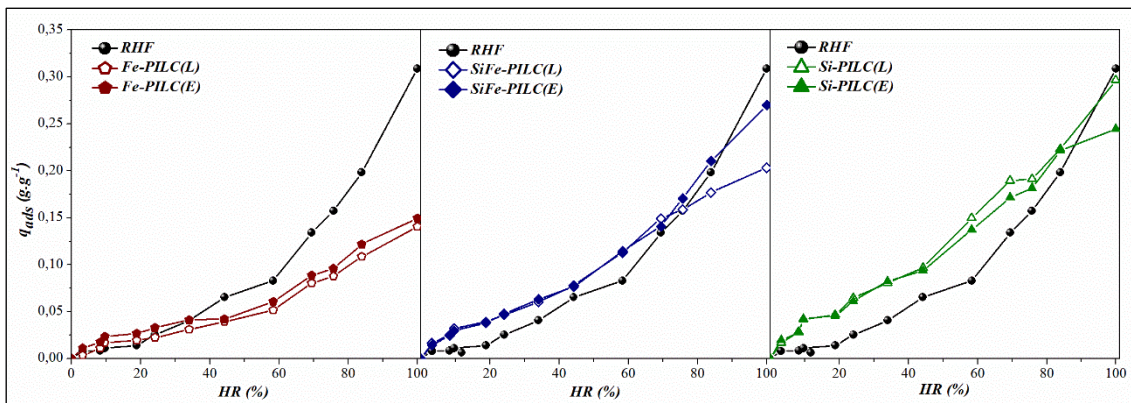


Figura 2. 26. Isotermas de adsorción de agua a 20°C obtenidas para RHF y las PILC.

Diversos factores deben ser tenidos en cuenta para el análisis de los datos de adsorción de agua, por tratarse de una molécula polar. Por un lado, se observa que la cantidad adsorbida a bajas HR ($< 18,8 \%$) aumenta a medida que se incrementa la superficie externa de cada material, por lo que podría asociarse la primera etapa de adsorción a esta propiedad textural determinada con N_2 , al igual que se ha encontrado para materiales naturales del tipo esmectitas (Lombardi, 2004; Salles et al., 2008). Sin embargo, la cantidad adsorbida a bajas humedades relativas también podría estar relacionada con el volumen de microporos del adsorbente tal como lo han reportado Zhu et al. (1995) para el caso de arcillas pilareadas de aluminio, quienes establecieron una relación lineal entre el $V_{\mu p}$ obtenido con N_2 y aquel calculado mediante adsorción de agua. De esta manera para cada tipo de PILC, se puede observar que la adsorción a bajas HR es mayor para aquellos materiales que presentan mayor volumen de microporos obtenido con N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, según lo observado en la **Figura 2. 26**. Por otro lado, a HR mayores, además de la influencia de la porosidad del material, se estaría produciendo una adsorción cooperativa que puede estar relacionada a las interacciones puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua como también a la interacción de las mismas con sitios superficiales disponibles en cada material adsorbente. En este último caso considerando que se incorpora Fe y/o Si a la estructura del material natural para la obtención de las PILC, se puede mencionar el comportamiento que tienen algunos grupos superficiales. Por un lado, los grupos siloxanos ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) actúan como bases de Lewis y pueden formar enlaces puentes H con las moléculas de agua, mientras que los grupos silanoles ($-\text{Si}-\text{OH}$) pueden interactuar de dos formas, por un lado, un silanol aislado con un solo enlace H, por otro lado, dos grupos silanoles con los dos hidrógenos de una misma molécula de agua, generando una quimisorción disociativa de dicha molécula. Por otro lado, el Fe^{3+} se comporta como ácido de Lewis y de esta manera el grupo $\text{Fe}-\text{OH}$ tiende a formar complejos por intercambio aniónico (Avena, 2007; Rouquerol et al., 2013). El comportamiento de estos grupos superficiales formados por Si y Fe, podría indicar que los materiales con mayor porcentaje de Si en su estructura presentan mayor capacidad de adsorción de agua.

Por último, se realiza una comparación de las Fe-PILC (**Figura 2. 27**) obtenidas utilizando dos relaciones distintas de Fe/arcilla, las cuales presentan un comportamiento similar, con una leve diferencia en la rama de adsorción y de la capacidad máxima retenida de agua en favor de Fe-PILC20, lo cual podría relacionarse con una mayor

cantidad de Fe superficial en este material. Si bien ambas presentan un volumen de microporos (determinado con N_2) similar, la diferencia radica en que Fe-PILC10, por el menor contenido de Fe, presenta microporos de mayor tamaño y menor densidad de pilares, lo cual podría inferir una mayor retención de moléculas de agua en el espacio interlaminar y por lo tanto un ciclo de histéresis más ancho.

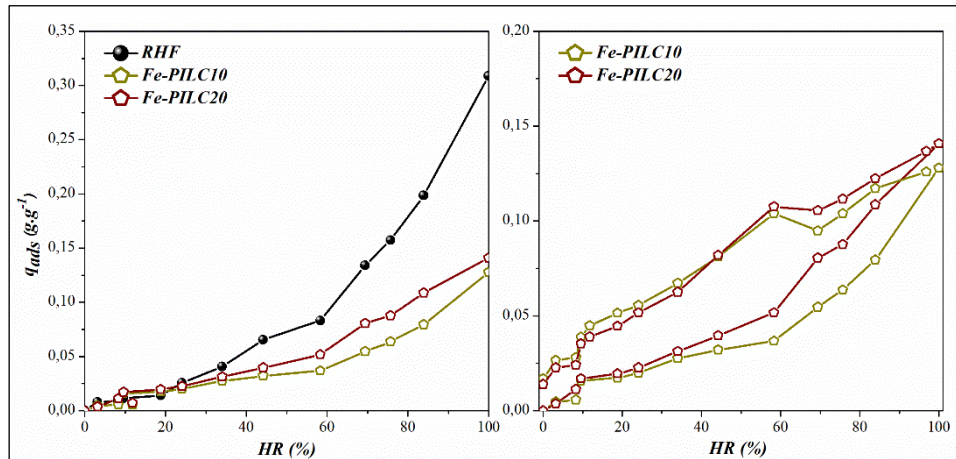


Figura 2. 27. Isotermas de adsorción de agua de RHF y Fe-PILC. Isotermas de adsorción – desorción de agua de Fe-PILC10 y Fe-PILC20.

2.6.7. Análisis de sedimentación de suspensiones acuosas

En la **Figura 2. 28** son mostrados los barridos espectrales de las suspensiones acuosas de RHF y las PILC obtenidas mediante dos métodos de secado. En la misma se puede observar que en los dos periodos de tiempo medidos, RHF es la que presenta el menor valor de transmitancia, lo cual indica que aun después de 20 horas de reposo, no logra sedimentar por completo quedando partículas dispersas, debido a su comportamiento coloidal y sus fuerzas repulsivas entre partículas que las mantienen separadas. Si comparamos los materiales pilareados, las SiFe-PILC son las que quedan suspendidas en mayor proporción indicando su afinidad por el agua al igual que se evidenció en las isotermas de adsorción de agua, mientras que las Fe-PILC son las que sedimentan más fácilmente, mostrando, aun luego de 4 horas, un porcentaje de transmitancia de 80 y 90 % en todo el rango para Fe-PILC(L) y Fe-PILC(E), respectivamente. Esta tendencia fue observada en los tres grupos de arcillas pilareadas, para las cuales el material secado en estufa mostró una mejor capacidad de sedimentación si se compara con el mismo material liofilizado.

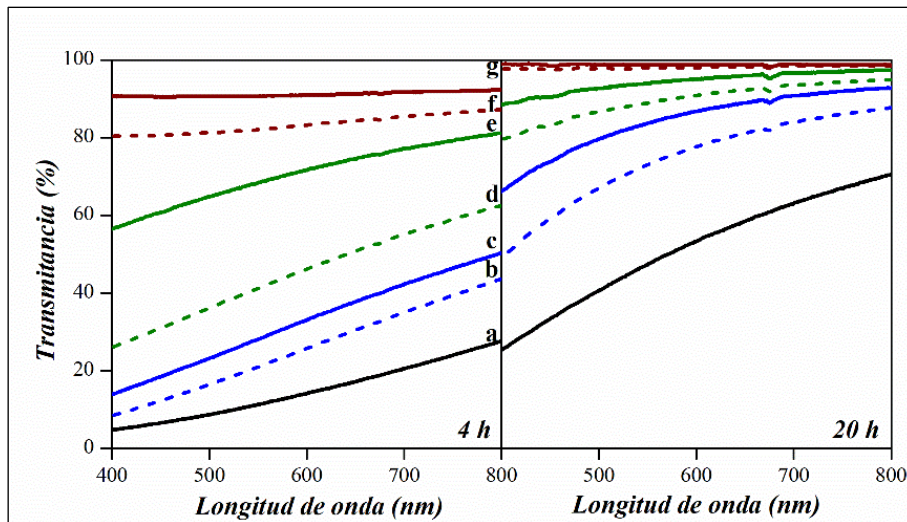


Figura 2. 28. Barridos espectrales de suspensiones acuosas luego de 4 y 20 horas. a: RHF, b: SiFe-PILC(L), c: SiFe-PILC(E); d: Si-PILC(L), e: Si-PILC(E), f: Fe-PILC(L), g: Fe-PILC(E).

El mismo gráfico comparativo (**Figura 2. 29**) fue realizado para RHF y las Fe-PILC, en el cual se evidencia la notoria diferencia en la sedimentación de las Fe-PILC con respecto al material natural. El comportamiento de las Fe-PILC es concordante con la capacidad de adsorción de agua, ya que fueron las que registraron los menores valores a un 100% HR.

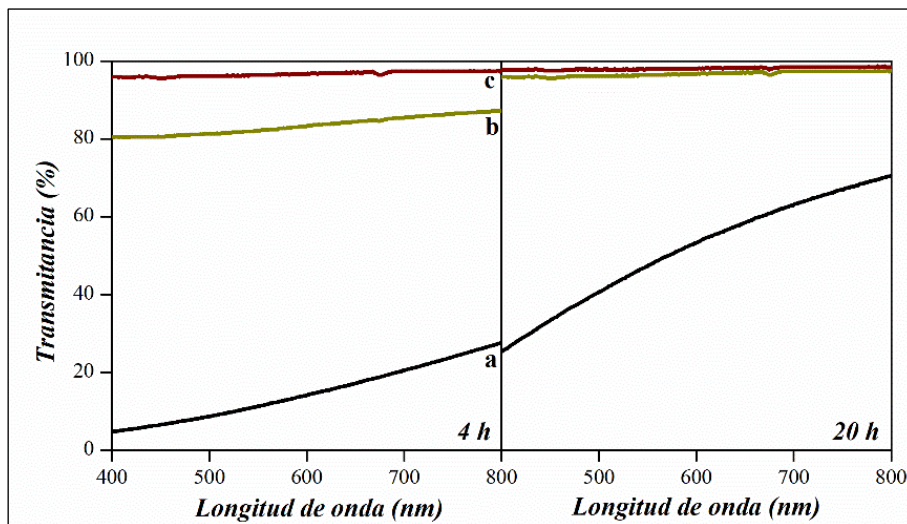


Figura 2. 29. Barridos espectrales de suspensiones acuosas luego de 4 y 20 horas. a: RHF, b: Fe-PILC10, c: Fe-PILC20.

En la **Tabla 2. 7** se muestra un registro fotográfico de las suspensiones al inicio de la preparación, 0 hs y luego de 20 horas, tiempo en el que además se registró el pH de los sobrenadantes. En las fotografías puede observarse que los materiales secados en estufa son los que presentan los sobrenadantes con menor turbidez, concordante con los barridos espectrales obtenidos. Por otro lado, los valores de pH resultaron ser ácidos o levemente ácidos, siendo las Fe-PILC las que registraron los menores valores.

Tabla 2. 7. Valores de pH de las suspensiones transcurridas 20 hs – Registro fotográfico.

Tubo	Muestra	pH
1	RHF	5,57
2	Fe-PILC(L)	4,35
3	Fe-PILC(E)	3,95
4	Fe-PILC10	3,58
5	SiFe-PILC(L)	4,71
6	SiFe-PILC(E)	4,69
7	Si-PILC(L)	4,83
8	Si-PILC(E)	4,89

2.6.8. Análisis termogravimétricos

En la **Figura 2. 30** se observan los análisis ATG – DTG para todos los materiales. Para RHF se encuentra un resultado similar a lo reportado para bentonitas de la zona (Andrini et al., 2017; Roca Jalil et al., 2013) con un 6,8 % de pérdida de masa en el rango de 20 a 150 °C correspondiente a la eliminación del agua adsorbida en la superficie y en la interlámina que se elimina más fácilmente (80°C) que el agua de cristalización asociada a los cationes de intercambio (120°C). Alrededor de los 658 °C se evidencia una importante pérdida de masa (7,5 %) asociada a la condensación de los hidroxilos estructurales en forma de agua (Guggenheim & Koster, 2001).

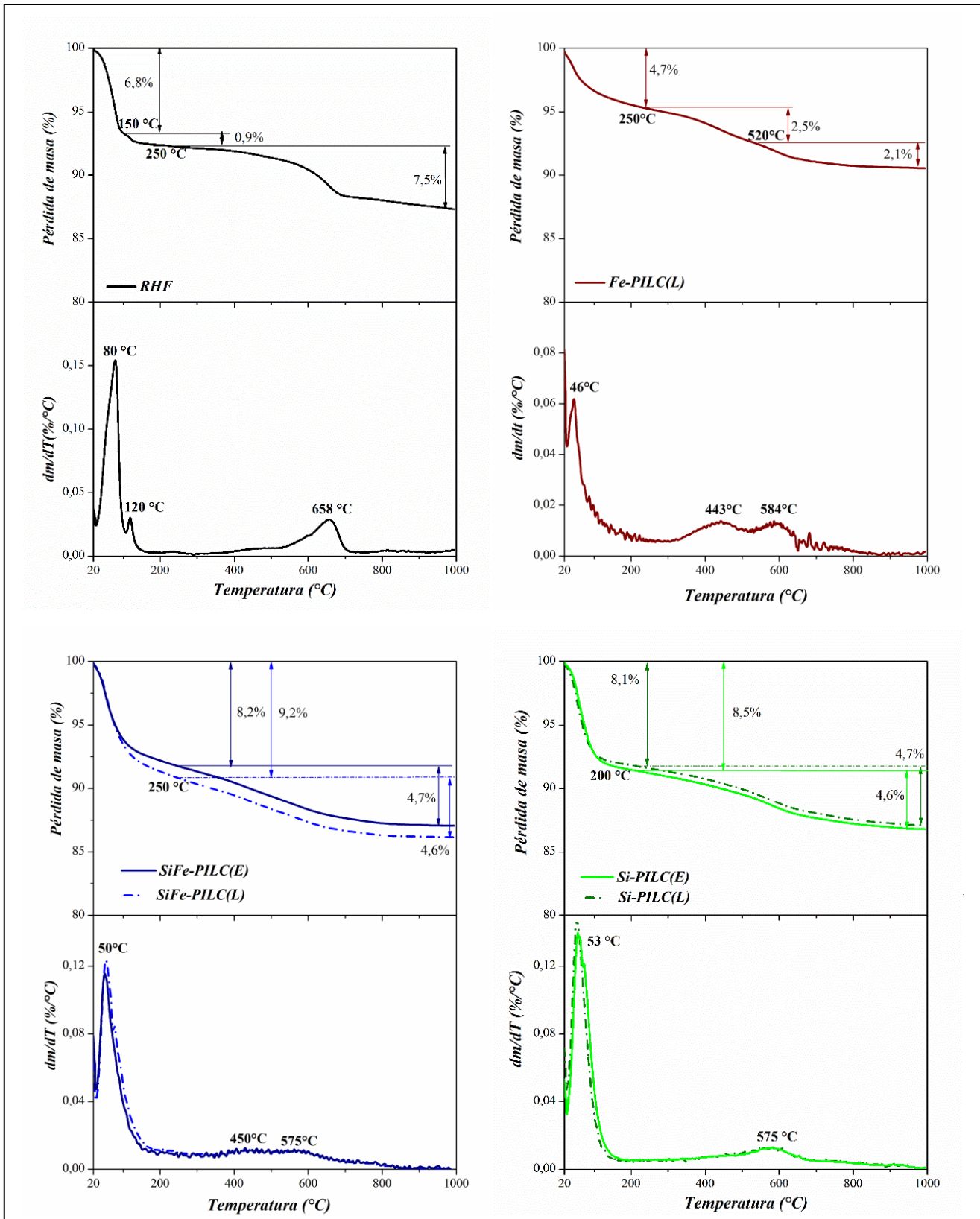


Figura 2. 30. Datos TG-DTG de RHF y PILC.

Para las PILC la eliminación del agua fisisorbida en la superficie se produce en torno a los 50 °C lo cual indica que la deshidratación se produce más fácilmente, producto de la mayor hidrofobicidad de los materiales pilareados, en comparación con el material natural. En el rango de 20 a 250 °C se observa una menor pérdida de masa para Fe-PILC(L) en comparación con el resto de los materiales, lo cual podría estar relacionado con la mayor hidrofobicidad de esta PILC y por lo tanto menor retención de agua fisisorbida. Aunque todas las PILC fueron sometidas a un tratamiento térmico a 500 °C, en el rango de 400 a 600 °C se produce una pérdida de masa asociada a la deshidratación y deshidroxilación de los pilares (Han et al., 1997). Sin embargo, esta pérdida de masa, de aproximadamente 4,5 % para todas las PILC es menor a la correspondiente a RHF. En particular para Fe-PILC se pueden distinguir dos rangos de pérdida de masa entre 250 – 520 °C y 520 – 1000 °C, el primero de ellos en torno a 443 °C indicaría la deshidratación de los pilares y deshidroxilación de los pilares de Fe, y el segundo a 584 °C asociado a la deshidroxilación de la estructura de la arcilla (Valverde et al., 2005). De la misma manera para las SiFe-PILC se observa una pérdida de masa en torno a las temperaturas 450 y 575 °C, aunque es menos pronunciada que para Fe-PILC, probablemente por el menor contenido de Fe que presentan en su estructura. Por último, en los análisis de las Si-PILC solo se puede distinguir un máximo a los 575 °C, lo cual podría indicar que se necesita mayor energía para la deshidratación de los pilares estos materiales que presentan un mayor contenido de Si que el resto de las PILC, concordante a los resultados obtenidos en adsorción de agua, o bien puede estar asociado a la deshidroxilación de los mismos. Considerando esto último, para todas las PILC se observa una disminución de la temperatura de deshidroxilación con respecto a la que presenta el material natural, lo cual se puede atribuir a la condensación entre las capas de silicatos y los pilares (Han et al., 1997).

CAPITULO 3

Adsorción de ciprofloxacina:

sistemas batch y ensayos

preliminares en columnas

rellenas

3.1. INTRODUCCIÓN

Debido a las consecuencias que ocasiona la presencia de fármacos en los cursos de agua, ha sido necesario el desarrollo de diferentes técnicas de remoción o degradación de los mismos, que puedan complementar los métodos de tratamientos tradicionales. Se pueden mencionar diversas tecnologías avanzadas como adsorción (Carmalin & Lima, 2018; Mangla & Sharma, 2022), oxidación avanzada (Akbari et al., 2021; Davies et al., 2021), membranas de filtración (de Ilurdoz et al., 2022), degradación microbiana o enzimática (Russell & Yost, 2021), entre otras. Entre los materiales empleados en adsorción se encuentran el carbón activado, las arcillas naturales y modificaciones de las mismas, como también residuos provenientes de actividades industriales (Caicedo et al., 2020; Crini et al., 2018; Rajapaksha et al., 2019; Rodriguez-Narvaez et al., 2017).

En particular, la adsorción en fase líquida es un fenómeno superficial en el cual, el contaminante o adsorbato que está disuelto en dicha fase, se acumula en la superficie del sólido o adsorbente. Para la aplicación de este método en la purificación de agua deben tenerse en cuenta la afinidad de las moléculas del adsorbato por la superficie del adsorbente ya que esto determinará las interacciones mediante las cuales se establece la adsorción, las cuales pueden ser físicas o químicas. Por un lado, la adsorción física se caracteriza por ser un fenómeno reversible en el cual las interacciones son fuerzas intermoleculares débiles del tipo Van der Waals y no se producen en un sitio específico de la superficie. Por otro lado, la adsorción química implica enlaces químicos que se producen en sitios específicos de la superficie del adsorbato y, por lo general, es irreversible (Leyva Ramos, 2007).

Existen diversos factores que afectan la adsorción en solución entre estos se encuentran: las propiedades texturales, los tipos de sitios activos y la composición del adsorbente; las características físicas y químicas del adsorbato, como solubilidad, tamaño de la molécula y concentración en solución; características de la fase líquida como pH, temperatura, fuerza iónica y polaridad (Leyva Ramos, 2007). Por lo tanto, es importante estudiar como influyen los diferentes factores y elegir las condiciones en las cuales se llevará a cabo la remoción mediante adsorción.

Además de las características mencionadas, para llevar a cabo el proceso de adsorción se pueden emplear diferentes tipos de contacto entre el material adsorbente y el fluido a tratar, entre los cuales los más utilizados son en sistema en batch o discontinuo

y tipo columna fija. El primero de estos es ampliamente utilizado en el laboratorio debido al bajo costo y simplicidad de la operación. Una vez puesto en contacto una cantidad de adsorbente determinada y un volumen fijo de solución a tratar se pueden ajustar y controlar diversos parámetros como pH, fuerza iónica, tiempo de contacto y temperatura, lo cual permite obtener información muy valiosa respecto al fenómeno de adsorción e interacción del adsorbato/adsorbente. La principal limitación de este método es la baja capacidad de volumen tratado. Debido a esto, las columnas de flujo continuo permiten el tratamiento de un mayor volumen de efluente contaminado, por lo cual son ampliamente utilizadas a escala industrial (Crini et al., 2018; Patel, 2022).

Numerosos estudios se han realizado empleando sistemas discontinuos para la adsorción de fármacos utilizando como materiales adsorbentes arcillas naturales y pilareadas (Cardona et al., 2021; Chauhan et al., 2020; De Andrade et al., 2018; França et al., 2022; Maggio et al., 2022; Najafi et al., 2021). También se ha evidenciado una buena capacidad de retención de fármacos, en particular antibióticos, sobre la superficie de minerales arcillosos naturales extraídos de yacimientos ubicados en la Patagonia Argentina (Parolo et al., 2008, 2012; Roca Jalil et al., 2015, 2017). Por otro lado, en lo que respecta a la aplicación en columnas rellenas, se ha encontrado el uso de arcillas pilareadas de aluminio en columnas empacadas para la retención de triclosán (Cardona et al., 2023) y diclofenac (Al Ani et al., 2019), como también una Al-PILC soportada en microperlas de alginato para la adsorción de pentaclorofenol (Lezehari et al., 2012). Por otro lado, se encuentran registros de la implementación de órgano-PILC en polvo o granular como rellenos de columnas para la adsorción de colorantes (Cheknane et al., 2012) y fármacos como cafeína, carbamazepina, entre otros (Cabrera-Lafaurie et al., 2014). Estudios de adsorción de ciprofloxacina (Darweesh & Ahmed, 2017; Gupta & Garg, 2019) y de otros fármacos como amoxicilina (de Franco et al., 2017), cafeína (Sotelo et al., 2012), diclofenac (de Franco et al., 2018) y atenolol (Sotelo Sancho et al., 2012) empleando columnas rellenas con carbón activado se encuentran también documentados. Mientras que otras modificaciones realizadas a las bentonitas permitieron obtener materiales aplicables en sistemas continuos para adsorción de CPX, entre los que se encuentran minerales arcillosos tratados térmicamente (Antonelli et al., 2020).

Teniendo en cuenta que no se cuenta con un amplio registro de aplicación de arcillas pilareadas, y en particular de aquellas sintetizadas en este trabajo, en un sistema continuo para la retención de contaminantes emergentes, resulta promisorio la evaluación de los

mismos implementando columnas rellenas a escala de laboratorio. Se deben considerar las potenciales aplicaciones de este tipo de sistema, por ejemplo, como una etapa complementaria en el tratamiento de aguas residuales o para la purificación de agua domiciliaria, entre otras.

3.2. ADSORCIÓN DE CPX EN SISTEMAS BATCH

3.2.1. Materiales y Métodos

Ciprofloxacina

El descubrimiento de los antibióticos durante el siglo pasado cambio de manera significativa el tratamiento de infecciones, sin embargo, el excesivo consumo, muchas veces innecesario, ha generado la aparición de residuos como también de la generación de resistencia bacteriana. De todos los productos farmacéuticos hallados como CE, los antibióticos conforman uno de los grupos que probablemente genera mayor preocupación.

Las quinolonas son antibióticos sintéticos desarrollados a partir del ácido nalidíxico introducido para el tratamiento de infecciones urinarias en el año 1967. Como ha ocurrido con mucho de los antibióticos empleados para infecciones bacterianas, los microorganismos han ido desarrollando mecanismos de inhibición a la acción de las quinolonas, por lo cual ha sido necesaria la modificación de la estructura base de las mismas mejorando sus potencialidad y propiedades. De esta manera se introduce durante década del 70 y 80 la segunda generación de quinolonas, en primer lugar, la norfloxacina y luego la ciprofloxacina (Chavez- Jacobo et al., 2015).

La ciprofloxacina pertenece al grupo de las fluoroquinolonas, las cuales son estructuralmente similares y presentan un núcleo básico en sus moléculas que es el anillo *quinolona* mostrado en la **Figura 3.1**. Se conforma de dos grupos indispensables para eliminar la actividad microbiana, el nitrógeno de la posición N-1 y el ácido carboxílico en C-3, como también el oxígeno cetona en posición C-4 es imprescindible. El flúor en C-6, que le ha dado el nombre a este grupo de antimicrobianos, es muy importante en relación a la potencia de la actividad antibacteriana (Rothlin, 1999).

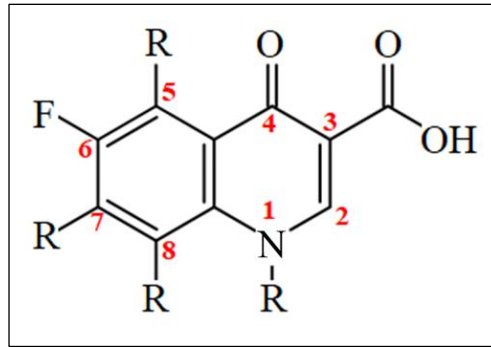


Figura 3.1. Sitios estructurales del anillo quinolona.

En particular, la ciprofloxacina es obtenida por la incorporación de un grupo ciclopropilo en la posición N-1 y un grupo piperazinil en la posición C-7. La estructura, los pKa y las dimensiones de la molécula de CPX se muestran en la **Tabla 3. 1**.

Tabla 3. 1. Estructura molecular y propiedades de CPX.

<i>Estructura molecular</i>	<i>Propiedades</i>
	<p>pKa₁ = 5,9 Grupo ácido carboxílico</p>
	<p>pKa₂ = 8,9 Grupo amino</p>
	<p>Tamaño molecular: 1,35 nm × 0,3 nm × 0,74 nm</p>

Debido a la existencia de dos grupos protonables, amino y ácido carboxílico, la molécula de CPX tiene dos valores de pKa y, por lo tanto, se originan especies con carga positiva, neutra o negativa en función del pH del medio acuoso que contenga a esta molécula. La proporción de cada una de las especies a diferentes valores de pH junto con los valores de solubilidad a 20 °C se indican en el diagrama de distribución de la **Figura 3. 2**.

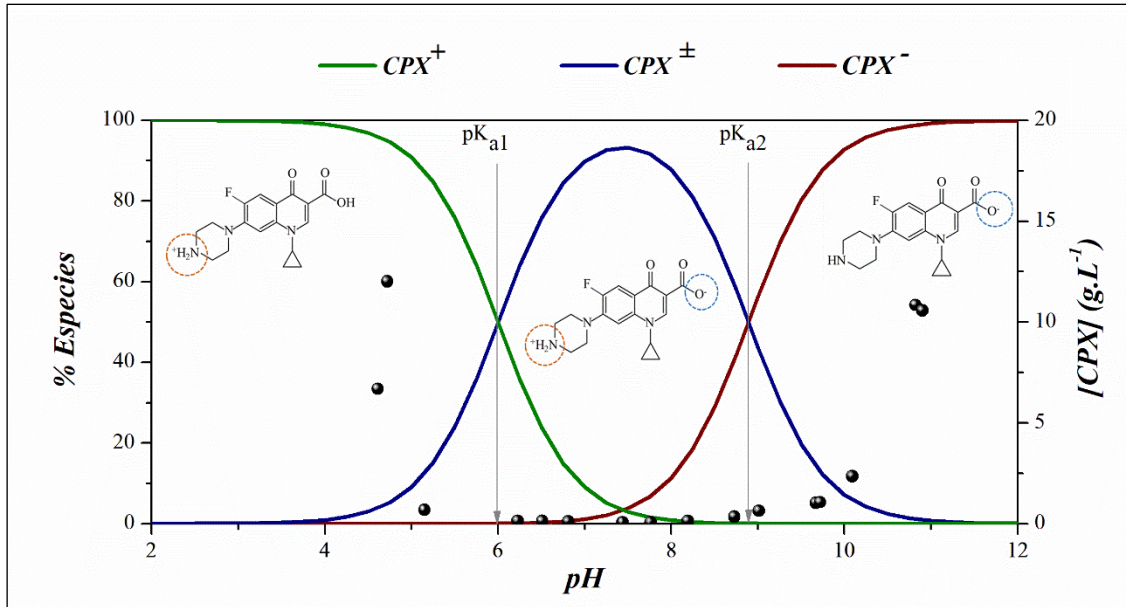


Figura 3. 2. Diagrama de especies y solubilidad de CPX a 20 °C.

Estudios de adsorción de CPX en sistemas batch

Los estudios de adsorción en batch se realizaron a 20°C utilizando como adsorbato el *clorhidrato de ciprofloxacina (CPX.HCl)* MAGEL S.A. Se empleó una relación arcilla-solución de CPX de 0,25% m.V⁻¹, teniendo en cuenta estudios previos (Roca Jalil et., 2017), para lo cual se dispersaron 20 mg de adsorbente en 8 mL de solución de CPX. La cuantificación de la concentración de CPX se realizó, según el pH de trabajo, mediante espectroscopia UV en el rango de 277 a 272 nm (Roca Jalil et al., 2015). Transcurrido el tiempo necesario para la adsorción los sobrenadantes se separaron por centrifugación en centrifuga SORVAL a 8000 rpm durante 30 min. Cada punto de adsorción de CPX fue realizado por duplicado graficando luego el valor promedio. La cantidad de CPX adsorbida en la arcilla (q_{ads}) fue calculada considerando la concentración de CPX inicial C_i (mg.L⁻¹) y en equilibrio C_{eq} (mg.L⁻¹) mediante la **Ec. 3. 1**:

$$q_{ads} = \frac{V(C_i - C_{eq})}{m} \quad (\text{Ec. 3. 1})$$

donde V es el volumen de solución de CPX (L) y m la masa del adsorbente (g).

También se cuantificó la cantidad adsorbida mediante el porcentaje de Remoción de acuerdo a la **Ec. 3. 2**:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_i - C_{eq})}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3. 2})$$

Adsorción de CPX a diferentes pH

Para evaluar la cantidad adsorbida de cada uno de los materiales a diferentes pH, se utilizó una solución de CPX 110 ppm ajustada a distintos pH entre 3 y 10. Esta concentración fue seleccionada considerando la solubilidad de la CPX en todo el rango de pH a estudiar, en particular a un pH 7,5 donde predomina la especie zwitterión (CPX^\pm) presentando el menor valor de solubilidad (Roca Jalil et al., 2015). Una vez realizado el contacto el sistema se dejó en agitación durante 24 horas a 20 °C, los sólidos se separaron mediante centrifugación y se determinó la concentración de CPX en el sobrenadante.

Cinéticas de adsorción de CPX

Debido a que el fenómeno de adsorción es dependiente del tiempo, es importante el análisis de los datos cinéticos. A partir de estos no sólo se puede conocer el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio, sino que también provee información para la comprensión de los mecanismos de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, necesaria para la aplicación que se desea realizar.

Para los estudios cinéticos se seleccionó una concentración inicial (C_i) de CPX de 110 ppm, tiempos de 0,5 a 24 horas y pH 10 para la solución de contacto, pH en el cual la molécula se encuentra deprotonada (CPX^-).

Modelos cinéticos de adsorción

Para todas las cinéticas se realizaron los ajustes correspondientes a los siguientes modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intra-partícula.

El modelo de pseudo-primer orden (Ho & Mckay, 1998) se representa mediante la **Ec. 3. 3**,

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (\text{Ec. 3. 3})$$

Integrando 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 es $q=0$ y $q=q_t$, se obtiene la **Ec. 3. 4**:

$$q_t = q_e(1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (\text{Ec. 3. 4})$$

donde q_t es la cantidad adsorbida en un tiempo t (h), q_e (mg.g^{-1}) es la capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente y k_1 (h^{-1}) es la constante asociada a la velocidad de adsorción de este modelo. La deducción de la **Ec. 3. 3**, a partir del modelo cinético de Langmuir, considera tres condiciones: i) la concentración del adsorbato en solución es alta; ii) al inicio del proceso de adsorción la fracción de sitios activos del adsorbente ocupados es despreciable; iii) el adsorbente presenta pocos sitios activos, por lo cual la interacción del adsorbato con los mismos no es el principal mecanismo de adsorción, sino que los mecanismos de transferencia de masa podrían controlar dicho fenómeno (Guo & Wang, 2019).

El modelo de pseudo-segundo orden (Ho & Mckay, 1998) se rige bajo la **Ec. 3. 5**,

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (\text{Ec. 3. 5})$$

Si se integra esta ecuación para las mismas condiciones de borde mencionadas anteriormente, la ecuación se obtiene la **Ec. 3. 6**,

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{Ec. 3. 6})$$

donde q_t (mg.g^{-1}) es la cantidad adsorbida en un t (h), q_e (mg.g^{-1}) es la capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente y k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$) es la constante asociada a la velocidad de adsorción de este modelo. A diferencia del modelo de pseudo-primero orden, este modelo considera las siguientes condiciones: i) la concentración del adsorbato en solución es baja; ii) la fracción de sitios activos de adsorbente es considerable hasta el final del proceso de adsorción; iii) el principal mecanismo de adsorción se produce en sitios activos y esta etapa controla la velocidad del fenómeno de adsorción (Guo & Wang, 2019). A partir de esto, el modelo descrito se asocia principalmente a un proceso de quimisorción en sitios activos del adsorbente.

Por último, el modelo de difusión intra-partícula desarrollado por Weber y Morris (Wu et al., 2009) se define mediante la **Ec. 3. 7**,

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (\text{Ec. 3. 7})$$

donde k_p ($\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{1/2})^{-1}$) es la constante de velocidad y C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) es una constante. Mediante este modelo es posible realizar un ajuste multi-lineal a los datos experimentales, de tal forma que el proceso de adsorción puede llevarse a cabo en dos o tres pasos. Estos pasos implican la adsorción en la superficie externa o adsorción instantánea, difusión intrapartícula con una adsorción gradual y una etapa de equilibrio final donde la adsorción se lleva a cabo lentamente.

Para determinar el comportamiento de adsorción inicial se plantea la **Ec. 3. 8**,

$$q_{ref} = k_p t_{ref}^{1/2} + C \quad (\text{Ec. 3. 8})$$

Donde t_{ref} es el mayor tiempo en el cual se cuantifica la cantidad adsorbida y q_{ref} es la concentración en fase sólida a este tiempo. Teniendo en cuenta esto se puede definir el parámetro R_i como indica la **Ec. 3. 9**,

$$R_i = \frac{q_{ref} - C}{q_{ref}} = 1 - \frac{C}{q_{ref}} \quad (\text{Ec. 3. 9})$$

La relación entre la cantidad de adsorción inicial, C , con la cantidad de adsorción final, q_{ref} , varía desde 0 a 1. El valor del parámetro R_i define el comportamiento cinético al inicio de la adsorción (Wu et al., 2009).

Isotermas de adsorción de CPX

Para comprender el fenómeno de adsorción en un sistema líquido – sólido, además del análisis de los parámetros cinéticos, es necesario conocer como es la transferencia del contaminante presente en fase líquida hacia la superficie del adsorbente. Para esto es de utilidad la obtención de la *isoterma de adsorción*, que permite cuantificar la cantidad adsorbida del contaminante a diferentes concentraciones y en condiciones de equilibrio. Esto permite obtener información acerca de la afinidad de las moléculas por la superficie como también proponer como se produce la interacción adsorbato – adsorbente a partir del modelado de los datos.

Para la obtención de las isotermas de adsorción a 20°C, se emplearon soluciones de CPX a pH 10 en un rango de concentraciones de 50 a 500 ppm, estableciendo 24 horas de contacto para alcanzar el equilibrio de adsorción.

Modelos de isotermas de adsorción

El modelado de los datos de una isoterma de adsorción permite mejorar el análisis del sistema, para lograr una comprensión de los mecanismos de adsorción y de esta manera un diseño eficaz de dicho sistema. El análisis de regresión lineal ha sido una herramienta ampliamente aplicada para definir los modelos de adsorción que mejor se ajustan a los datos experimentales, pero con el avance de la tecnología se ha implementado el uso de ecuaciones no lineales, que a su vez presentan supuestos teóricos en cuanto al proceso de adsorción (Ayawei et al., 2017). Los modelos de Langmuir y Freundlich son ampliamente aplicados en adsorción líquido – sólido, mientras que el modelo de Sips ha sido implementado para el modelado de los datos en sistemas similares a los estudiados en este trabajo (Gil, Assis, et al., 2011; Marco-Brown et al., 2012; Roca Jalil et al., 2018). En base a esto, el ajuste de los datos de las isotermas de adsorción se realizó mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

En primer lugar, el modelo de Langmuir, descrito por la **Ec. 3. 10**, está basado en la teoría de la cobertura de una superficie homogénea por una monocapa de adsorbato, suponiendo que (i) todos los sitios de adsorción son idénticos, (ii) cada sitio retiene una molécula del compuesto dado y (iii) todos los sitios son energéticamente y estéricamente independientes de la cantidad adsorbida (Gil, Assis, et al., 2011; Limousin, 2007).

$$q_{ads} = \frac{q_m k C_{eq}}{1 + k C_{eq}} \quad (\text{Ec. 3. 10})$$

donde q_{ads} (mg.g⁻¹) es la masa de CPX adsorbida por gramo de arcilla en el equilibrio; C_{eq} (mg.L⁻¹) es la concentración de equilibrio del adsorbato CPX en solución; q_m (mg.g⁻¹) y k (L.mg⁻¹) son constantes de Langmuir, que representan la capacidad de adsorción de la monocapa y la energía de adsorción.

El modelo de Freundlich describe la adsorción en multisitios característica de sistemas heterogéneos mediante la **Ec. 3. 11**,

$$q_{ads} = k C_{eq}^{1/N} \quad (\text{Ec. 3. 11})$$

donde k ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^N$) y N (adimensional) indican la capacidad e intensidad de adsorción respectivamente, también se relacionan con la distribución relativa de la energía y la heterogeneidad de los sitios de adsorbato (Ayawei et al., 2017; Roca Jalil et al., 2017)

El modelo de Sips **Ec. 3. 12** es adecuado para predecir la adsorción en sistemas heterogéneos, evitando así la limitación del aumento de la concentración de adsorbato normalmente asociada con el modelo de Freundlich. A bajas concentraciones del adsorbato se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones predice una adsorción en monocapa característica de la isoterma de Langmuir (Ayawei et al., 2017; Gil, Assis, et al., 2011)

$$q_{ads} = q_m \frac{(bC_{eq})^{1/n}}{1+(bC_{eq})^{1/n}} \quad (\text{Ec. 3. 12})$$

El parámetro n está asociado a la heterogeneidad del sistema, sea esta generada por la superficie, el adsorbato o una combinación de ambos, mientras que el parámetro b se relaciona con la afinidad de la superficie hacia la especie a adsorber.

$$\frac{q_{ads}}{C_{eq}} = q_m k_b - k_b q_{ads} \quad (\text{Ec. 3. 13})$$

Por último, se realiza el análisis mediante el método de Scatchard, que es una transformación de la clásica ecuación de Langmuir para obtener un gráfico q_{ads}/C_{eq} versus q_{ads} expresado mediante la **Ec. 3. 13**, donde q_{ads} y C_{eq} indicado anteriormente, k_b es una “constante de enlace” relativa a la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Este método proporciona información acerca de la afinidad de los sitios de enlace y el papel que desempeñan en el proceso de adsorción. Se asume que, para cualquier conjunto de datos que tenga un comportamiento lineal, el proceso de adsorción tiene lugar principalmente en un tipo de sitio, sin considerar la influencia de otros sitios (Gezici et al., 2007).

FTIR de los complejos CPX-arcilla

El complejo arcilla-CPX fue obtenido del sólido separado del sobrenadante en las isotermas de adsorción (para una concentración inicial de CPX mayor o igual a 400 ppm de CPX), el mismo fue secado en desecador y analizado mediante espectroscopia IR, para la búsqueda de indicios de posibles interacciones entre la molécula y el material adsorbente.

Ciclos de reutilización de los adsorbentes

Con el fin de evaluar la posibilidad de reutilizar los materiales adsorbentes se prepararon los ensayos en batch a una escala mayor utilizando la misma relación arcilla-solución de CPX (0,25 % m/V) y concentración inicial de CPX de 110 ppm a pH 10 de tal manera de evaluar la cantidad adsorbida. Luego de esto, cada complejo arcilla-CPX fue calcinado en mufla a 500°C durante 1 hora, iguales condiciones a las empleadas en la síntesis de los materiales pilareados. Se evaluó la capacidad de adsorción de los sólidos calcinados, realizando dos ciclos de calcinación en total en las mismas condiciones. Junto con los complejos se colocó una cantidad de masa de CPX conocida, para evaluar su descomposición. Antes y luego de cada calcinación se registró la masa de cada muestra.

Análisis termogravimétricos

Con el objetivo de evaluar la descomposición de la CPX adsorbida, bajo el tratamiento térmico descrito, y la influencia del proceso de calcinación en cada complejo arcilla-CPX, fueron obtenidos los análisis termogravimétricos (TG) de cada uno de los complejos luego del primer ciclo de calcinación, los materiales adsorbentes y la CPX, estos últimos para fines comparativos. Los análisis TG/DTG fueron realizados para todas las arcillas en un equipo termobalanza STD modelo Q600 (TA instruments), mediante el calentamiento de aproximadamente 7 mg de muestra desde una temperatura ambiente a 1000°C con velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹ en atmosfera de aire.

3.2.2. Resultados y discusión

3.2.2.1. Adsorción de CPX a diferentes pH

En la **Figura 3.3** se muestran los resultados de adsorción de CPX para las distintas muestras con la variación del pH. En el caso de RHF, la cantidad adsorbida de CPX desciende a medida que aumenta el pH. A pH ácidos, la carga estructural negativa de la arcilla natural y de la especie protonada CPX⁺ permite que la adsorción se produzca por intercambio catiónico, un comportamiento de este tipo de minerales naturales. A valores de pH mayores, la concentración del catión es menor y aumenta la proporción del zwitterión CPX[±], observándose una disminución de la cantidad adsorbida. Esta disminución se ve aún más acentuada a pH básicos donde empieza a predominar la especie aniónica CPX⁻ produciendo la adsorción por medio de interacciones no electrostáticas (Parolo et al., 2008; Roca Jalil et al., 2015)

Para las Fe-PILC se observa un comportamiento distinto, comparado con RHF y también considerando el método de secado empleado, ya que Fe-PILC(L) tiene una cantidad adsorbida aproximadamente constante en todo el rango de pH estudiado, mientras que la cantidad de CPX adsorbida en Fe-PILC(E) aumenta a mayores valores de pH, alcanzando un máximo a pH 10. Diversos autores han evidenciado que la adsorción de moléculas orgánicas en PILC dependerá de la estructura porosa del material y de la interacción entre el adsorbato y los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente (Gil, Assis et al., 2011; Roca Jalil et al., 2017). Además, en el caso de las Fe-PILC, se ha propuesto que la adsorción de moléculas orgánicas se ve favorecida cuando las especies pueden formar complejos bidentados de esfera interna (Liu et al., 2015; Marco-Brown et al., 2012; Roca Jalil et al., 2017), lo cual explica la adsorción cuando las especies CPX^{\pm} y CPX^{-} se encuentran presentes. Si se considera el método de secado empleado en las Fe-PILC, la estructura porosa del material liofilizado favorece el acceso de las moléculas de CPX a diferentes sitios localizados en los pilares en todo el rango de pH, por lo cual la cantidad adsorbida permanece aproximadamente constante. Mientras que la estructura microporosa de Fe-PILC(E) podría estar controlando el acceso de las moléculas y favoreciendo la interacción entre los sitios de adsorción en los pilares y las especies aniónicas CPX^{-} .

Los resultados obtenidos para las SiFe-PILC evidencian que el método de secado no influye en la adsorción, ya que los resultados son similares para ambos materiales en todo el rango de pH, observando un aumento en la cantidad adsorbida hasta pH 7,5 y permaneciendo constante a pH básicos. Esto sugiere que el fenómeno de adsorción está regido por el acceso de las moléculas a los sitios superficiales disponibles y que estos son saturados, por lo que la adsorción no aumenta (Roca Jalil et al., 2017).

Por último, las Si-PILC muestran un moderado aumento de la cantidad adsorbida en función del pH, alcanzando valores similares a partir de 7,5 y un máximo de adsorción a pH 10 para ambos materiales. A valores de pH ácidos o neutro se observan cantidades adsorbidas levemente mayores para el material liofilizado, lo que estaría asociado a las diferencias obtenidas en las propiedades texturales de este material con aquel secado en estufa. De esta manera, las moléculas tendrían un mayor acceso a la estructura de Si-PILC(L) en comparación con Si-PILC(E).

Los resultados analizados a pH básicos son interesantes ya que las cantidades adsorbidas son mayores para las PILC con respecto al material natural. Teniendo en

cuenta esto y considerando que los cursos de agua de la región son alcalinos (pH igual o mayor a 8), se determinó llevar a cabo todos los estudios de adsorción a pH 10.

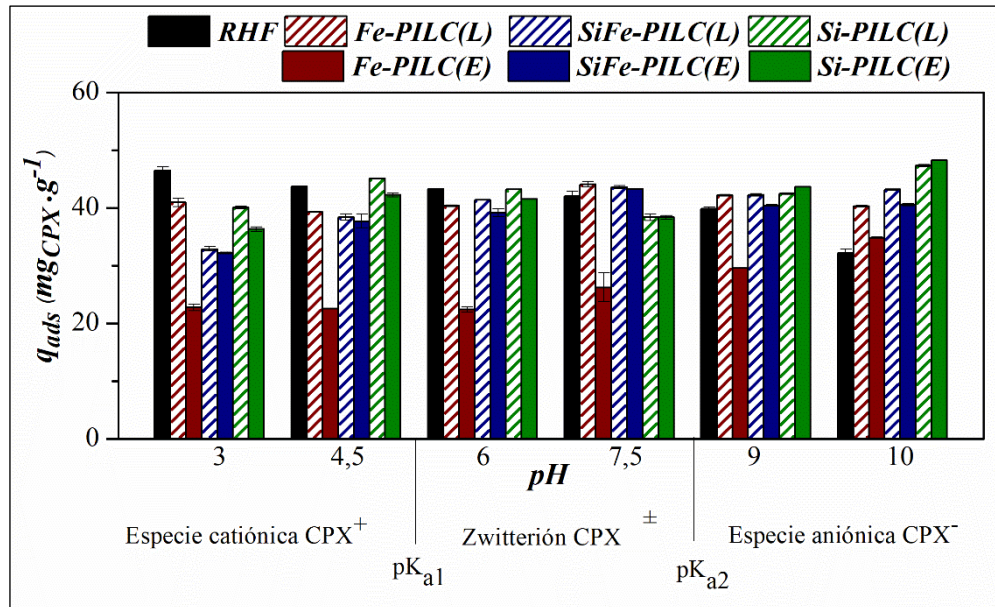


Figura 3. 3. Adsorción de CPX a distintos pH a 20°C.

3.2.2.2. Cinéticas de adsorción de CPX

El comportamiento cinético de adsorción de CPX a 20 °C y pH 10 para RHF y las PILC se muestran en las **Figura 3. 4** y **Figura 3. 5**, respectivamente, con el mejor ajuste obtenido entre los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO), como también el ajuste mediante el modelo difusión intra-partícula (DIP). Los parámetros de cada una de las expresiones matemáticas empleadas se presentan en la **Tabla 3. 2**.

En primer lugar, el comportamiento de RHF muestra un equilibrio de adsorción a partir de las 4 horas. Este tiempo es mayor a lo encontrado para sistemas similares (arcilla natural-CPX) a pH ácidos, en los cuales la adsorción se produce por intercambio iónico entre el catión orgánico y los cationes interlaminares del material natural. En condiciones de pH básico, los resultados obtenidos pueden sugerir que la adsorción ocurre por el aporte de mecanismos diferentes al de intercambio catiónico. El mejor ajuste obtenido fue mediante el modelo PSO, de manera similar a lo encontrado por otros autores en estudios de adsorción de CPX en bentonitas (Genç & Dogan, 2015; Maged et al., 2020; Roca Jalil et al., 2015). El ajuste de los datos a este modelo sugiere que la velocidad de adsorción de CPX está determinada por quimisorción, dependiendo del número de sitios activos en la superficie del adsorbente (Igwegbe et al., 2021). El factor de correlación

obtenido con el modelo DIP resultó muy bajo, lo cual implica que la adsorción de las especies aniónicas CPX^- no está asociada a la porosidad del material natural, es decir que no ingresan a la interlámina debido a que el mecanismo de adsorción no implica el intercambio catiónico (Roca Jalil et al., 2015).

Teniendo en cuenta que las propiedades texturales pueden influir de manera significativa en la capacidad de adsorción de las PILC, se analiza para cada una de ellas la influencia del método de secado, según los resultados obtenidos en el capítulo anterior. Por un lado, las Fe-PILC muestran un comportamiento muy diferente, ya que el material liofilizado alcanza rápidamente el equilibrio de adsorción al cabo de 30 min, mientras que Fe-PILC(E) lo hace a partir de las 6 horas, como consecuencia de la meso - macroporosidad desarrollado a partir del liofilizado. Tal como se expone en la **Tabla 3. 2**, tanto el modelo PPO como PSO ajustaron bien a los datos de Fe-PILC(E), aunque con el primer modelo mencionado se obtiene un valor de q_e más aproximado al experimental. Para Fe-PILC(L) el mejor ajuste resultó con el modelo PSO, con un valor de k_2 mucho mayor al obtenido para Fe-PILC(E) y los demás adsorbentes, lo cual se asocia con el corto tiempo requerido por este material para alcanzar el equilibrio de adsorción (Genç & Dogan, 2015).

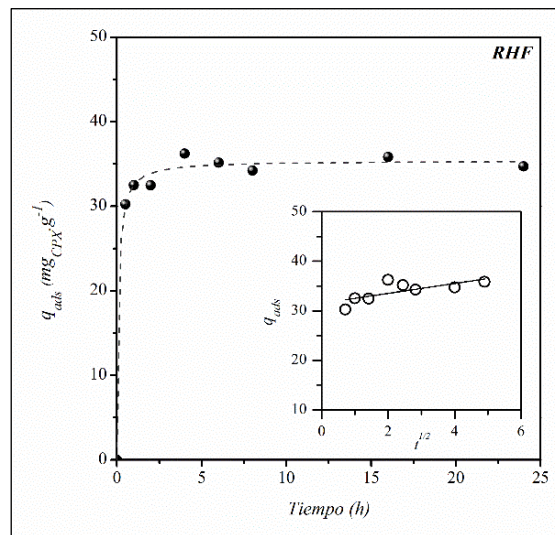


Figura 3. 4. Cinética de adsorción de CPX en RHF a 20°C. La línea (---) indica el ajuste al modelo de pseudo-segundo orden y el gráfico pequeño el ajuste al modelo DIP.

Tanto los datos cinéticos como los parámetros de ajustes a los distintos modelos para las SiFe-PILC resultaron similares, observando que ambos materiales alcanzan el equilibrio de adsorción entre las 8 y las 16 horas. Esto concuerda con las similitudes observadas en las propiedades texturales obtenidas tanto para el material liofilizado como para aquel secado en estufa, destacando nuevamente la influencia que presenta la estructura porosa del material, la cual permite el acceso de las moléculas del adsorbato para la interacción con los sitios superficiales. Si bien mediante el modelo PSO se obtuvieron buenos coeficientes de correlación (entre 0,99 y 1) para las dos SiFe-PILC, gráficamente se observa que el ajuste a los datos experimentales no es totalmente apropiado, por lo cual resulta conveniente aplicar el modelo DIP.

Por último, comparando las dos Si-PILC, se encuentra que el material secado en estufa logra el equilibrio de adsorción entre las 8 y 16 horas, mientras que el material liofilizado lo hace a partir de las 6 horas, consecuencia de los mesoporos de mayor tamaño desarrollados en Si-PILC(L) evidenciado en el análisis de adsorción de N₂. Para ambas Si-PILC el modelo de PSO resultó en buen ajuste de los datos, y el valor de k_2 obtenido para Si-PILC(L) fue 4 veces mayor que aquel calculado para Si-PILC(E), lo que refleja la mayor rapidez de material liofilizado en alcanzar el equilibrio de adsorción, de manera similar a lo ocurrido para las Fe-PILC.

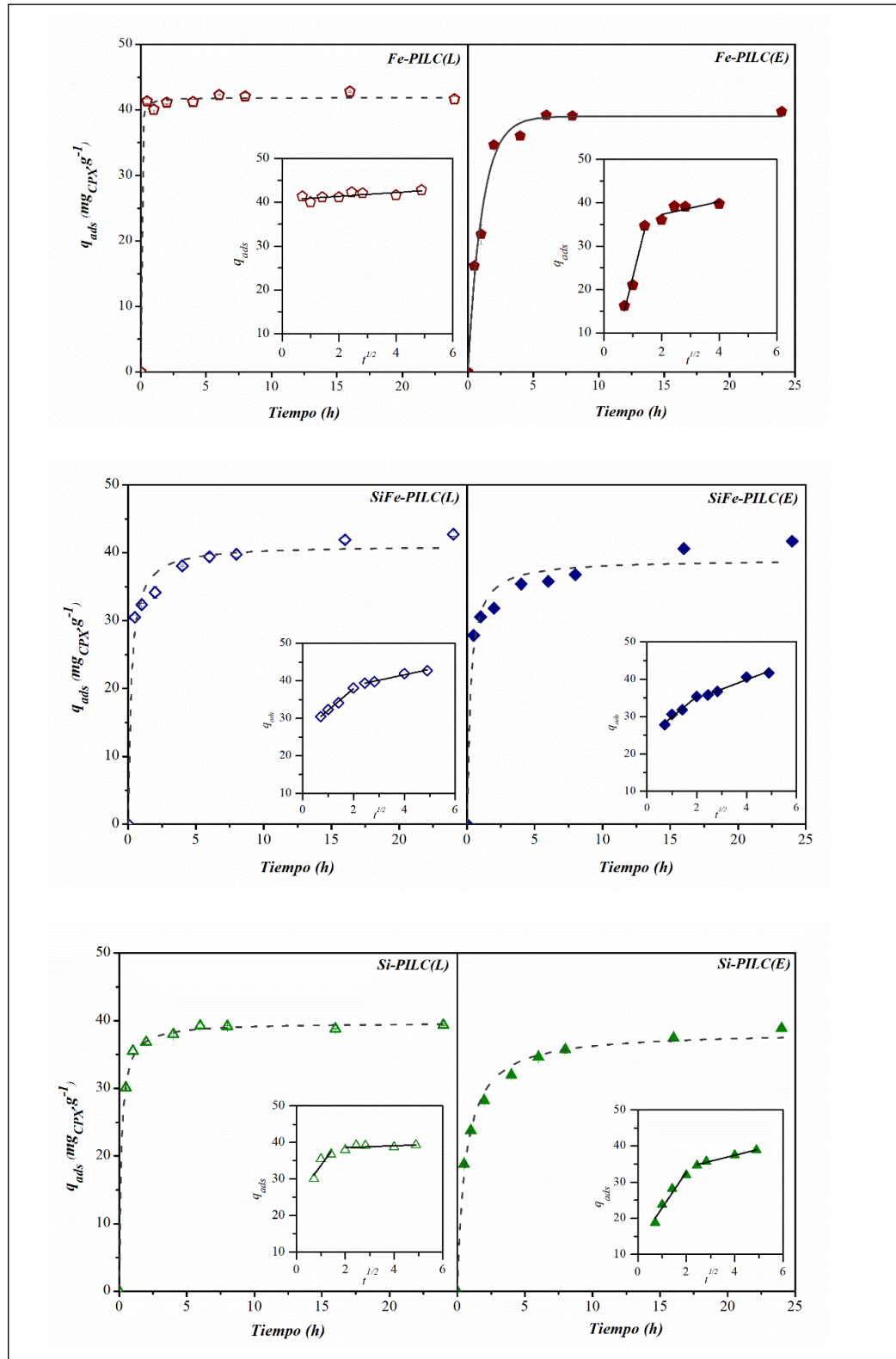


Figura 3. 5. Cínicas de adsorción de CPX en PILC a 20°C. Las líneas (—) y (---) indican los ajustes a los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden, respectivamente. El gráfico pequeño corresponde al ajuste del modelo DIP.

Si comparamos las PILC obtenidas mediante distintos agentes pilareantes, puede observarse que la microporosidad más estrecha que presentan las SiFe-PILC y las Si-PILC con respecto a las Fe-PILC, aumenta el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción. Debido a esta relación directa que se encuentra entre la porosidad y el comportamiento cinético de adsorción de los materiales pilareados resulta interesante el análisis mediante el modelo DIP ampliamente reportado para este tipo de materiales (Chauhan et al., 2019; Cheknane et al., 2012; Molu & Yurdakoç, 2010; Roca Jalil et al., 2018). Para esto consideran los valores de k_p , constante de velocidad, y C , extrapolación del ajuste lineal a $t=0$ (Wu et al., 2009). La constante C , que está asociada a la difusión en la capa límite, cuando resulta un valor positivo indica que la difusión del adsorbible hasta llegar la superficie del adsorbente puede ser despreciable, produciéndose adsorción al inicio, $t = 0$. Esto es lo que sucede para todos los sistemas PILC – CPX con excepción de Fe-PILC(E), para la cual se obtuvo un valor negativo de este parámetro en la primera región lineal extrapolada con una buena correlación ($R^2=0,94$). Esto sugiere que la capa límite retrasa la difusión intrapartícula y que las moléculas de CPX experimentan resistencia a la difusión en la película externa del material, de tal manera que no se produce adsorción al inicio, $t = 0$ (Wu et al., 2009; Zhu et al., 2016). Por otro lado, el bajo valor de R^2 y $Ri \approx 0$ ($C \approx q_{ref}$) obtenidos para Fe-PILC(L), indica que una rápida adsorción que prácticamente se completa al primer tiempo cuantificado, en este caso 30 min. Esto se relaciona con la presencia de mesoporos de elevado tamaño que facilitan el acceso de las moléculas de CPX a los sitios de adsorción de este material liofilizado, es decir que la DIP no retrasa el proceso de adsorción.

Tabla 3. 2. Parámetros de los modelos cinéticos aplicados a los datos de adsorción de CPX.

<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>	<i>RHF</i>	<i>Fe-PILC(L)</i>	<i>Fe-PILC(E)</i>	<i>SiFe-PILC(L)</i>	<i>SiFe-PILC(E)</i>	<i>Si-PILC(L)</i>	<i>Si-PILC(E)</i>
<i>Experimental</i>	q_e (mg.g ⁻¹)	34,71	41,60	39,73	42,74	41,72	39,35	38,86
<i>Pseudo-primer orden</i>	q_e (mg.g ⁻¹)	34,60	41,54	38,99	39,14	36,91	38,49	35,43
	k_1 (h ⁻¹)	3,96	-	0,92	2,51	2,35	2,93	1,14
	R ²	0,9878	0,9963	0,9861	0,9474	0,9304	0,9950	0,9521
<i>Pseudo-segundo orden</i>	q_e (mg.g ⁻¹)	35,39	41,88	43,07	41,14	39,01	39,70	38,45
	k_2 (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	0,32	1,50	0,03	0,11	0,10	0,17	0,04
	R ²	0,9936	0,9972	0,9770	0,9831	0,9708	0,9986	0,9926
<i>Difusión intra-partícula</i>	k_p (mg.(g.h ^{1/2}) ⁻¹)	1,00	0,44	26,54	5,76	5,51	9,08	9,91
				1,48	1,44	2,54	0,25	1,66
	C (mg.g ⁻¹)	31,51	40,49	-3,67	26,39	24,35	24,68	12,99
				34,31	35,85	29,71	38,09	30,78
	R ²	0,4382	0,4884	0,9425	0,9904	0,9606	0,6393	0,9320
				0,34	0,9704	0,9545	0,0486	0,9805
R _i	0,11	0,03	1,09	0,36	0,50	0,38	0,66	

La aplicación del modelo DIP resultó en buenos ajustes para las SiFe-PILC, diferenciando dos regiones lineales, con un valor de C positivo tal como se mencionó anteriormente. La primera región lineal se puede asociar con la adsorción en la estructura microporosa, para la cual se obtuvieron valores de R_i entre 0,1 y 0,5 que indican una fuerte adsorción inicial para las dos SiFe-PILC, de acuerdo con la clasificación propuesta por Wu et al. (2009). La segunda región lineal se puede relacionar con la adsorción en la superficie externa, que incluye los mesoporos, y para la misma se observa una disminución del valor de k_p con respecto a la primera zona debido al decrecimiento de los poros disponibles para la adsorción hasta alcanzar la saturación. Resultados similares se han obtenido en la adsorción de colorantes y antibióticos en materiales pilareados (Gil, Assis et al., 2011; Roca Jalil et al., 2018). De manera similar los datos de las Si-PILC ajustaron a dos zonas lineales a partir del modelo DIP, con valores de R_i de 0,38 y 0,66 para Si-PILC(L) y Si-PILC(E), indicando una fuerte e intermedia adsorción inicial, respectivamente.

3.2.2.3. Isotermas de adsorción de CPX

En la **Figura 3. 6** se observan los datos experimentales de las isotermas de adsorción de CPX a 20 °C y pH 10 obtenidas para cada uno de los adsorbentes en estudio, como también el mejor ajuste obtenido entre los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, cuyos parámetros se expresan en la **Tabla 3. 3**. Todas las isotermas evidencian una saturación progresiva de la superficie del sólido a medida que se van ocupando los sitios activos del adsorbente, cuya característica permite una clasificación de acuerdo a lo propuesto por Giles et al. (1974). Las isotermas de adsorción de RHF y las Fe-PILC pueden clasificarse como tipo *Langmuir (L)*, en contraste con las isotermas *tipo H o de Alta Afinidad* obtenidas para las SiFe- y Si-PILC, ya que para estas últimas se observa un mayor aumento de la cantidad adsorbida a bajas concentraciones de equilibrio. La menor afinidad de las moléculas del adsorbible por la superficie del material natural estaría asociado a la carga negativa de ambos al pH de trabajo. La adsorción de las especies aniónicas CPX^- en la superficie del mineral arcilloso puede explicarse por el efecto hidrofóbico del solvente sobre dichas especies y las posibles interacciones de Van der Waals, que ocurre principalmente en moléculas orgánicas con un anillo aromático (Igwegbe et al., 2021; Lambert, 2018; Parolo, 2010; Roca Jalil et al., 2017). El mejor ajuste obtenido para RHF fue mediante el modelo de Langmuir lo que sugiere que la adsorción ocurre en sitios homogéneos de la superficie, obteniendo una capacidad de

adsorción máxima de $136 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; esto es consistente con el ajuste lineal de todos los datos obtenidos mediante el método de Scatchard, que se puede relacionar con la adsorción de las moléculas en un mismo tipo de sitios.

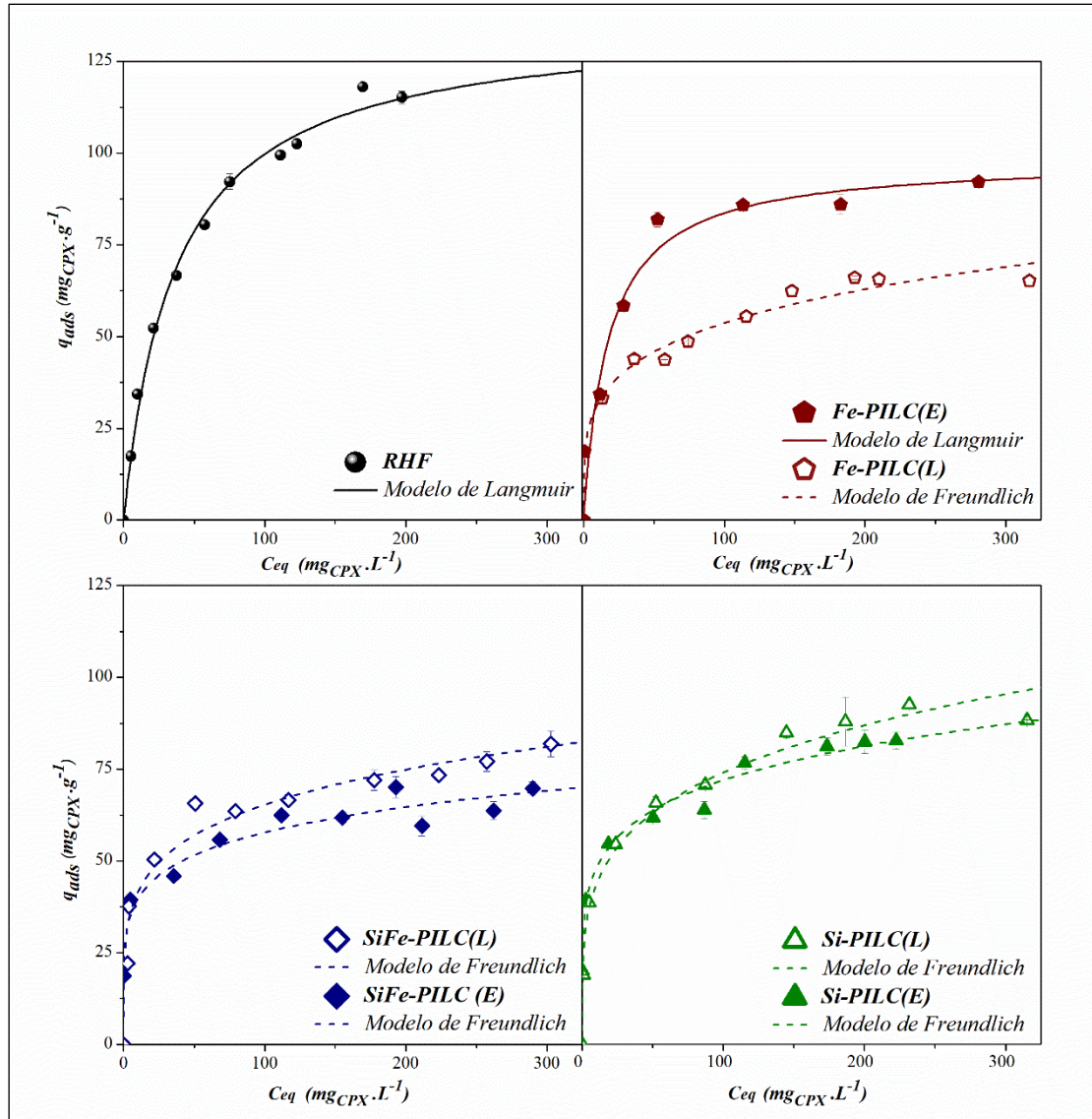


Figura 3. 6. Isothermas de adsorción de CPX a pH 10 y 20°C junto al mejor ajuste obtenido.

Para todas las PILC, observando los coeficientes de correlación y el ajuste de los datos en escala logarítmica, se obtuvieron buenos ajustes al modelo de Freundlich, excepto para Fe-PILC(E) para la cual el modelo de Langmuir resultó más adecuado, observándose que la forma de la isoterma presenta un comportamiento parecido al que presenta el material natural que el resto de las PILC. Tanto el modelo de Freundlich como el de Sips están asociados a sistemas heterogéneos. En cuanto al modelo de Sips si bien

se obtuvieron buenos ajustes, con excepción de Fe-PILC(L) y Si-PILC(E), los valores de q_m resultaron elevados. Si se comparan los valores del parámetro “ n ” para todas las isothermas que pudieron ser modeladas con Sips se obtiene el siguiente orden creciente: RHF < Fe-PILC(E) < SiFe-PILC(L) < Si-PILC(L) < SiFe-PILC(E); lo cual indica el mismo orden en el aumento de la heterogeneidad de los sitios de adsorción del adsorbente generados por la presencia de pilares. En particular, para el RHF el valor de $n=1,2$ próximo al valor 1 sugiere una superficie de adsorción con mayor homogeneidad que las PILC, lo cual es concordante al buen ajuste encontrado mediante el modelo de Langmuir para el material natural. De igual manera el valor de este mismo parámetro para Fe-PILC(E) ($n=1,66$) cercano al encontrado para RHF es concordante con la observación de un comportamiento similar entre ambas isothermas, lo cual puede estar asociado a el mayor contenido de Fe y el menor volumen de microporos que presenta este material pilareado en comparación con las demás PILC.

Los gráficos de Scatchard de la **Figura 3. 7** muestran que en todas las PILC se obtienen dos conjuntos de datos que pueden correlacionarse a dos ecuaciones lineales, una de alta afinidad (H) y otras de baja afinidad (L). La no linealidad de todos los datos de adsorción de las PILC sugiere un fenómeno de adsorción cooperativo negativo, es decir, que las moléculas tienen una alta afinidad por la superficie, pero una vez ocupados los sitios no están disponibles para adsorber nuevas moléculas, y de esta manera decrece la afinidad (Dahlquist, 1978; Roca Jalil et al., 2018). Esto puede indicar la presencia de distintos tipos de interacciones entre las moléculas del adsorbato y el adsorbente, que permiten distinguir una zona de alta y otra de baja afinidad, o bien podría estar relacionado con el acceso de las moléculas a la estructura porosa. Si comparamos los valores k_b de RHF y aquellos obtenidos para las PILC en la región de alta afinidad se obtiene el siguiente orden creciente: RHF < SiFe-PILC (L) < Si-PILC (L) < Si-PILC (E) < Fe-PILC (L) < SiFe-PILC (E) < Fe-PILC (E). El valor de k_b de RHF resulta significativamente menor que los correspondientes a las PILC, debido a la menor afinidad de las moléculas de CPX por la superficie del material natural. Observando los valores de k_b , para las PILC no se puede establecer ninguna relación, sugiriendo que la afinidad en este tipo de materiales depende tanto de la porosidad como también de los diferentes tipos de interacciones que puedan producirse entre las moléculas del adsorbato y los sitios superficiales.

Tabla 3. 3. Parámetros obtenidos para cada uno de los modelos aplicados a los datos de las isothermas de adsorción.

<i>Modelos</i>	<i>Parámetros</i>	<i>RHF</i>	<i>Fe-PILC(L)</i>	<i>Fe-PILC(E)</i>	<i>SiFe-PILC(L)</i>	<i>SiFe-PILC(E)</i>	<i>Si-PILC(L)</i>	<i>Si-PILC(E)</i>
<i>Experimental</i>	q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	115,19	65,14	92,12	81,91	69,69	82,74	88,30
<i>Langmuir</i>	k ($L \cdot mg^{-1}$)	0,03	0,05	0,06	0,17	0,41	0,1	0,3
	q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	136,14	67,91	98,28	74,52	62,6	87,98	76,17
	R^2	0,9934	0,90	0,9527	0,95	0,90	0,9402	0,86
<i>Freundlich</i>	K ($mg \cdot g^{-1} \cdot (L \cdot mg^{-1})^N$)	14,95	18,82	25,64	26,37	27,17	25,51	32,12
	N	2,5	4,39	4,17	5,08	6,11	4,32	5,71
	R^2	0,9776	0,9824	0,9343	0,9648	0,9682	0,9809	0,9279
<i>Sips</i>	q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	154,99	-	116,97	98,19	111,84	140,19	-
	b (ppm^{-1})	0,02	-	0,04	0,05	0,01	0,02	-
	n	1,2	-	1,66	2,08	3,49	2,35	-
	R^2	0,9951	-	0,9478	0,9735	0,9688	0,9887	-

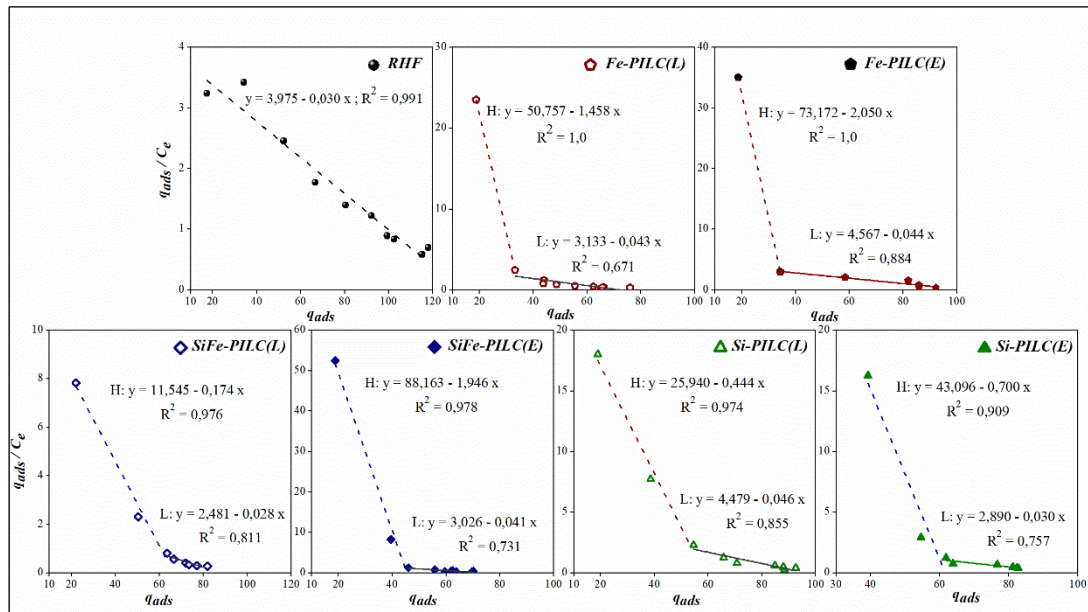


Figura 3. 7. Gráficos de Scatchard de los datos de adsorción de CPX en RHF y PILC.

3.2.2.4. Espectros FTIR de los materiales con CPX adsorbida

Los espectros FTIR de los complejos de adsorción arcilla-CPX obtenidos de la zona de saturación de cada una de las isotermas de adsorción se muestran en la **Figura 3. 8**. Estos análisis fueron realizados en la búsqueda de indicios de interacciones entre las moléculas de CPX y la superficie de los adsorbentes, para tal fin se comparan con el espectro de transmitancia de cada material y de CPX.

Para este análisis son de particular importancia las señales correspondientes a los grupos protonables, -NH del grupo piperazinil y grupo carboxilato -COO⁻ de la quinolona, como también el grupo C=O de la quinolina. La banda a 1701 cm⁻¹ encontrada en el espectro de CPX y que está asociada con el estiramiento del grupo carbonilo C=O (perteneciente al grupo carboxilo), desaparece en los complejos de adsorción debido a la interacción de dicho grupo con átomos metálicos superficiales, lo cual ha sido previamente reportado por Gu & Karthikeyan (2005) en la adsorción de CPX en óxidos hidratados de hierro y aluminio. Estos mismos autores han concluido que diferencia en las señales asociadas a los estiramientos asimétricos y simétricos del ión carboxilato, tanto para CPX libre como para cada complejo adsorbente-CPX puede dar indicios de la interacción producida entre el metal de la superficie con dicho grupo funcional.

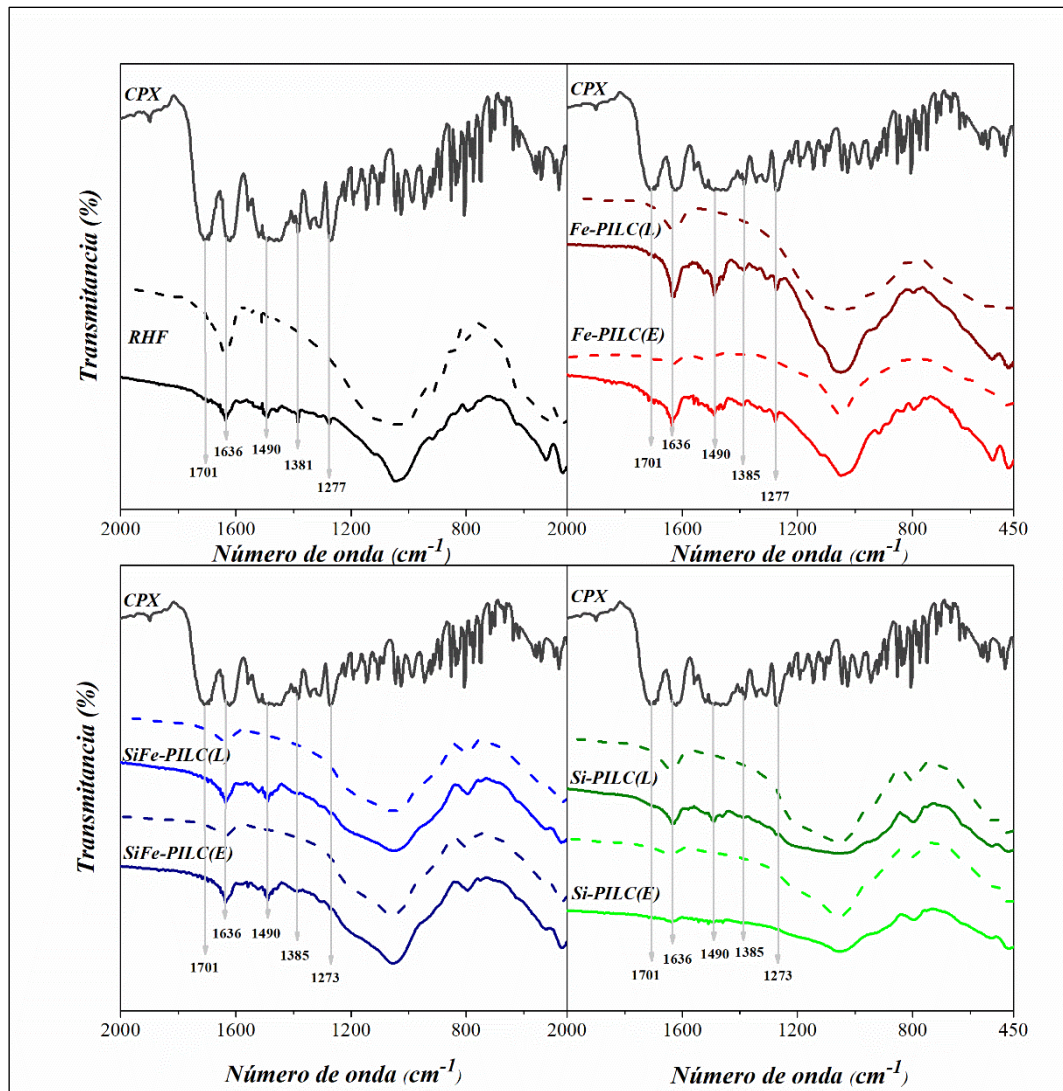


Figura 3. 8. Espectros FTIR de CPX, RHF y PILC con sus correspondientes complejos de adsorción. Las líneas punteadas (---) corresponden a cada arcilla y las líneas continuas (—) corresponden a los complejos de adsorción.

Para el caso de la CPX se pudo distinguir la señal asociada al estiramiento asimétrico de -COO^- a 1558 cm^{-1} y, para todos los complejos, un corrimiento de la misma hacia 1636 cm^{-1} . La aparición de la banda a 1490 cm^{-1} para los complejos se puede asignar al estiramiento simétrico del ión carboxilato de la CPX. De esta manera, tal como ha sido propuesto por Roca Jalil et al. (2017), se evidencia la interacción de la CPX y el metal mediante un ligando mononuclear bidentado. Este complejo ha sido propuesto para explicar la adsorción de CPX en diferentes PILC a pH básico, donde el oxígeno del grupo carbonilo de las quinolinas y uno de los oxígenos del grupo carboxilato interactúan con los átomos metálicos disponibles en los materiales pilareados. La banda a 1490 cm^{-1} en el espectro del complejo RHF/CPX puede estar asociada a la formación con los metales

(Fe, Al) localizados en los bordes de la arcilla natural, teniendo la evidencia de que las moléculas no ingresan en la interlámina a pH 10 pero son adsorbidos en los sitios superficiales del mineral arcilloso (Roca Jalil et al., 2015). Cabe aclarar, que para el caso de las Si-PILC, en particular el material secado en estufa esta señal se encuentra notablemente atenuada comparado con los demás espectros.

La banda a 1264 cm^{-1} de la CPX se asigna al acoplamiento de vibraciones de tensión C-O y deformación del enlace O-H del ácido carboxílico. Para los complejos formados con RHF y las PILC, con excepción de Si-PILC(E), se observa un leve corrimiento hacia 1277 y 1273 cm^{-1} , respectivamente, lo cual sugiere también interacción entre el grupo carboxílico y la superficie del adsorbente (Li et al., 2011). Esto podría ser causado por interacciones ácido-base de Lewis entre los electrones disponibles del grupo carboxilato de CPX con los átomos metálicos de la superficie de los adsorbentes (Roca Jalil et al., 2017).

Para analizar la influencia de la porosidad de cada material en la adsorción de CPX, se compara el tamaño de los microporos de cada uno de estos con el tamaño de dicha molécula. Autores como Li et al. (2002) y Gil, Assis et al. (2011) proponen que la adsorción de una molécula orgánica ocurre en poros de diámetros de 1,3 a 1,8 veces el tamaño de la molécula. Considerando que el alto de la molécula es de $0,74\text{ nm}$, si se afecta este valor por ambos factores se obtiene que los diámetros de poros limitantes se encuentran en un rango de $0,96$ a $1,33\text{ nm}$ (**Figura 3. 9**). Esto tiene una relación directa para la cantidad adsorbida de las Si-PILC y SiFe-PILC, por lo cual se puede atribuir que una gran proporción de la cantidad adsorbida estaría asociada a la microporosidad. Mientras que para las Fe-PILC la menor proporción de microporos de tamaños mayores a los limitantes para el ingreso de la molécula de CPX indicarían que la influencia de la microporosidad es menor. Sin embargo, la interacción de la molécula con los sitios metálicos influye considerablemente, principalmente para Fe-PILC(E) en la cual se evidenció un máximo de adsorción levemente superior al de las Si-PILC.

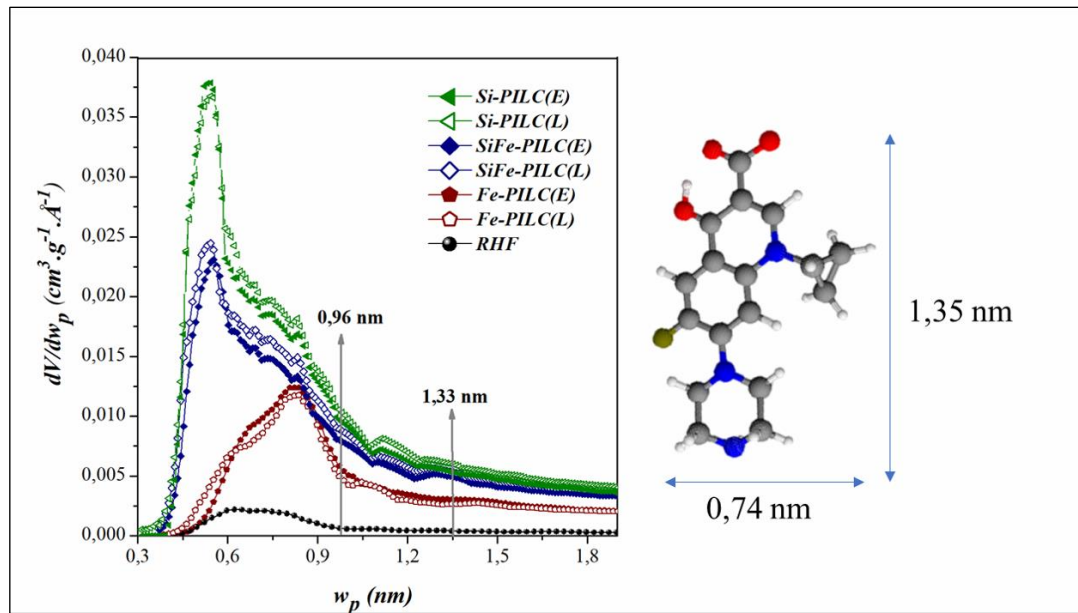


Figura 3. 9. PDS de microporos de los adsorbentes y tamaño de la molécula de CPX.

3.2.2.5. Análisis termogravimétricos de los complejos de adsorción

Para comprender la descomposición de cada uno de los materiales adsorbentes y de los complejos formados con las moléculas de CPX en el rango de temperatura empleado en los ciclos de reutilización, se realizaron los análisis termogravimétricos en los cuales se obtuvo la *pérdida de masa* (%) en función de la *temperatura* (ATG), y a partir de estos datos la función derivada dm/dT (DTG). Con fines comparativos, en la **Figura 3. 10** se muestra el análisis para la CPX pura, donde se observa una importante pérdida de masa por debajo de los 500°C. Se pueden diferenciar dos rangos de temperaturas, por un lado, hasta los 160°C donde se produce una pérdida de masa del 6,5% asociada a la pérdida de CO, por otro lado, entre 270 a 650°C se evidencia un 67% de pérdida de masa asociado a dos pasos de descomposición de la molécula de CPX según lo reportado por El-Gamel et al. (2012). En la misma figura, se puede ver que los análisis obtenidos para RHF son característicos de los minerales arcillosos del tipo esmectita, tal como se detalló en el capítulo anterior. Comparando estos con los ATG/DTG obtenidos para el complejo RHF-CPX se pueden indicar algunas diferencias halladas. Por un lado, la disminución de la temperatura a la cual se pierde el agua fisisorbida de la estructura, la cual se evidenció a 80 °C para el material natural mientras que para el complejo resultó de 52 °C. Por otro lado, se observa un aumento de la masa eliminada a temperaturas menores a 250°C que puede corresponder a la primera etapa de descomposición de la CPX por eliminación de CO. También ocurre un aumento de la masa que se pierde en el rango de 250 a 600°C el mismo donde producen las dos etapas posteriores de descomposición de la CPX. Por

último, algunas oscilaciones son observadas entre 700 y 800°C las cuales pueden estar asociadas a la cristalización o descomposición de algunos minerales que se encuentran presentes en la muestra que corresponden a un 9% de la composición de RHF (Antonelli et al., 2020)

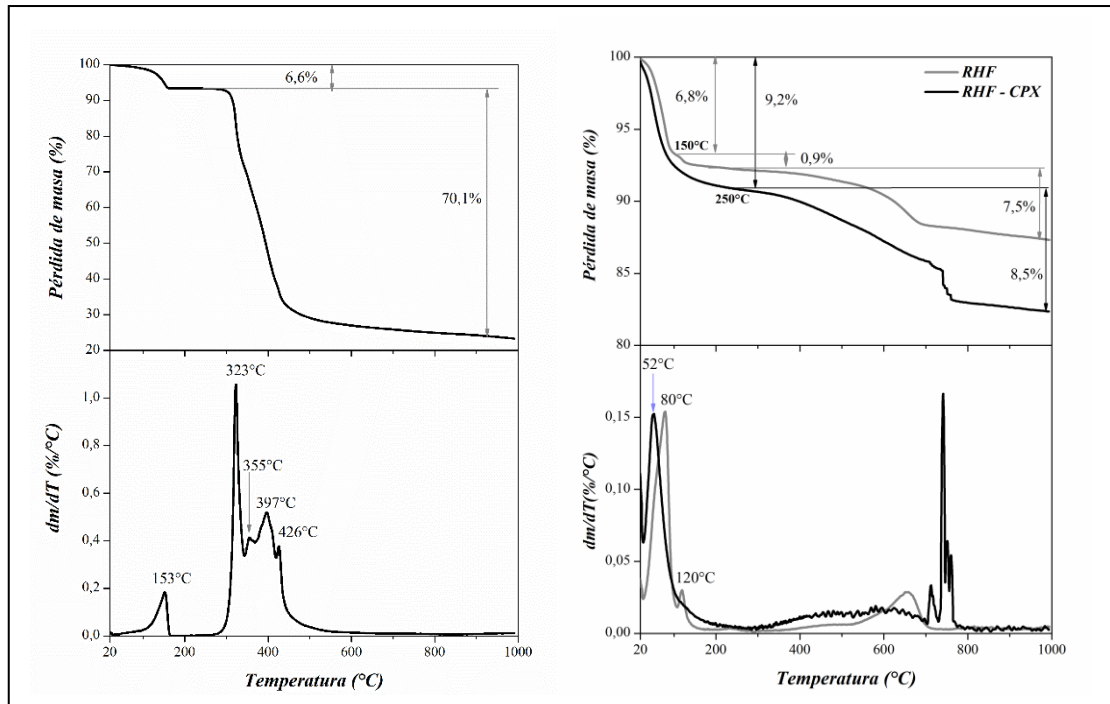


Figura 3. 10. ATG y DTG CPX, RHF y el complejo RHF – CPX.

Los análisis para Fe-PILC(L) y el complejo Fe-PILC(L)-CPX de la **Figura 3. 11** muestran que en todo el rango analizado se produce una pérdida de masa total de 9,3% y 15%, respectivamente, producto de la eliminación de la CPX adsorbida. Observando los datos entre 20 y 500 °C hay una leve diferencia en la pérdida de masa siendo mayor para el complejo (8,4%) que para Fe-PILC(L) (7,2%) y las temperaturas de eliminación son similares para ambos materiales, y en particular en la zona de descomposición de la CPX desde 200 a 450 °C. Tal como se analizó en el capítulo anterior, la pérdida de masa en ese rango de temperaturas se puede asociar a la deshidratación y/o deshidroxilación de los pilares de Fe, y en el caso del complejo también puede atribuirse a la descomposición de la CPX, que ocurre en la misma zona.

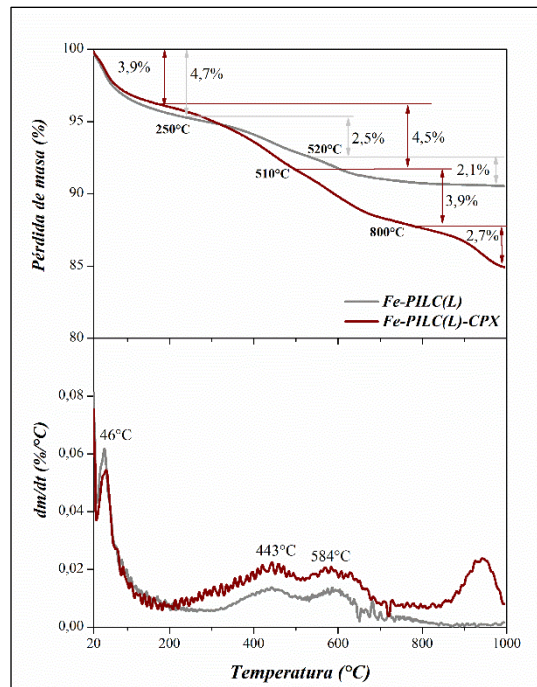


Figura 3. 11. ATG/DTG de Fe-PILC(L) y el complejo formado con CPX.

Los ATG/DTG de la **Figura 3. 12** muestran para las SiFe-PILC y Si-PILC que las pérdidas de masas totales de las mismas son levemente inferiores a las de sus correspondientes complejos. Se observa para las PILC una mayor pérdida de masa hasta aproximadamente una temperatura de 200°C en comparación a los complejos formados por cada una de ellas con CPX. En torno a 450 °C fue observado un máximo para las SiFe-PILC y, asociado a la deshidratación y deshidroxilación de los pilares de Fe, la pérdida de masa se incrementa para el complejo. Mientras que el mismo, que no aparece para las Si-PILC, si se puede identificar en los complejos con CPX. Por lo tanto, la mayor pérdida de masa en el rango desde los 200 a 500°C puede asociarse a la descomposición de la CPX, observando para todos los complejos un máximo en la temperatura en torno a los 450°C.

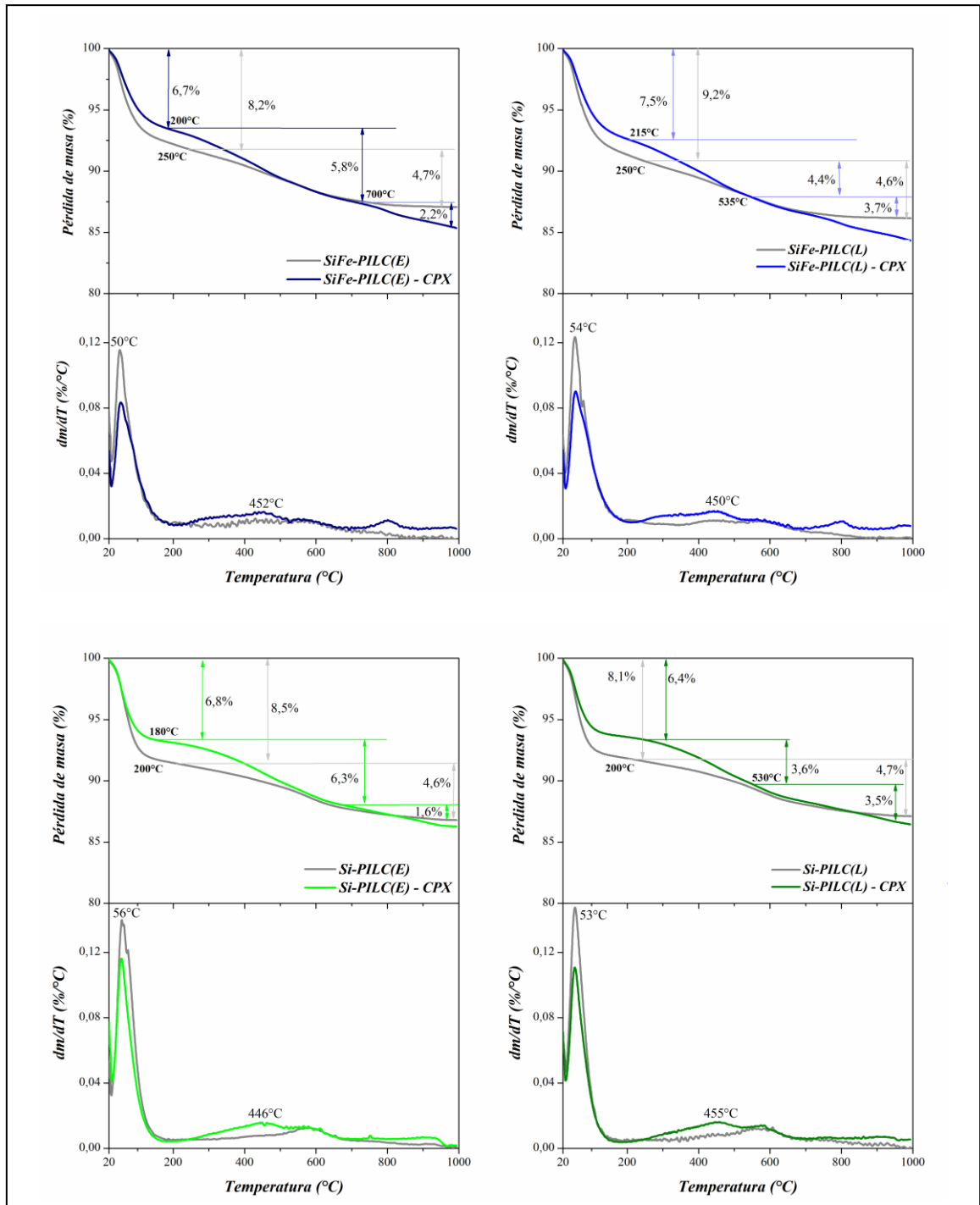


Figura 3. 12. TG/DTG de las SiFe-PILC, Si-PILC y los complejos formados con CPX.

3.2.2.6. Ciclos de reutilización de los materiales adsorbentes

Los resultados obtenidos para los ciclos de reutilización de los materiales adsorbentes son mostrados en la **Figura 3. 13**. Luego del primer ciclo de reutilización la capacidad de adsorción se mantiene aproximadamente constante para las PILC, observando bajas variaciones en los porcentajes de remoción, en un rango entre 6,6% y 4,7% para SiFe-PILC(E) y SiFe-PILC(L) con respecto a los valores iniciales, respectivamente. Se destaca que para todas las PILC, excepto Fe-PILC(E) y SiFe-PILC(E), antes y después de la primera calcinación se obtuvieron porcentajes de remoción mayores al 90%. Luego del segundo ciclo de calcinación, se observa una mayor variación en las capacidades de remoción, en particular para Fe-PILC(L) y Fe-PILC(E) con pérdidas del 27% y 15% con respecto a los valores iniciales, respectivamente. Mientras que para las SiFe-PILC y Si-PILC las pérdidas en los porcentajes de remoción resultaron menores al 10% comparados a los valores iniciales. De estos dos grupos mencionados se destacan las Si-PILC que luego de dos ciclos de calcinación logran remover CPX en un porcentaje igual o mayor al 90%. Esto podría estar asociado a la interacción de las moléculas de CPX con estos materiales, que facilitan la remoción en las condiciones de calcinación empleadas sumado a una baja modificación en la estructura de los mismos manteniendo la porosidad y los sitios activos para la adsorción. Esto concuerda con los análisis termogravimétricos, en los cuales se observó una pérdida de masa asociada a la deshidratación y/o deshidroxilación de pilares alrededor de 575 °C, mientras que para los complejos se evidenció a los 450 °C una pérdida de masa relacionada a la descomposición de la CPX. Por otro lado, para Fe-PILC la pérdida de masa encontrada alrededor de los 450 °C atribuida a la deshidratación y/o deshidroxilación de los pilares de Fe podría estar afectando la porosidad del material o los sitios activos por lo cual sufren una mayor disminución de la cantidad removida de CPX en comparación con las Si-PILC. Por último, las SiFe-PILC muestran un comportamiento intermedio lo cual puede relacionarse a la menor presencia de Fe en su estructura en relación a Fe-PILC, pero mayor con respecto a las Si-PILC.

En el caso RHF todos porcentajes de remoción resultaron menores al 90% y, se encontró un aumento del 8,5% en la capacidad adsorbida con respecto al valor inicial durante el primer ciclo, mientras que, luego del segundo ciclo disminuyó casi en un 10% también con respecto al valor inicial. Esta fluctuación puede estar asociada a un cambio superficial, lo cual ocurre en este tipo de materiales cuando se les realiza una modificación

por tratamiento térmico (Antonelli et al., 2020; Musie & Gonfa, 2023). Considerando que, durante el primer tratamiento térmico, además de la CPX adsorbida se elimina el agua fisisorbida, aumentarían en la superficie de RHF los sitios disponibles para la interacción con las moléculas de CPX, teniendo en cuenta que en condiciones de pH básico la CPX no ingresa en la interlámina sino que la retención en el material se puede asociar principalmente a un fenómeno superficial. Un segundo tratamiento térmico a 500 °C en estos materiales podría generar una disminución de los sitios activos.

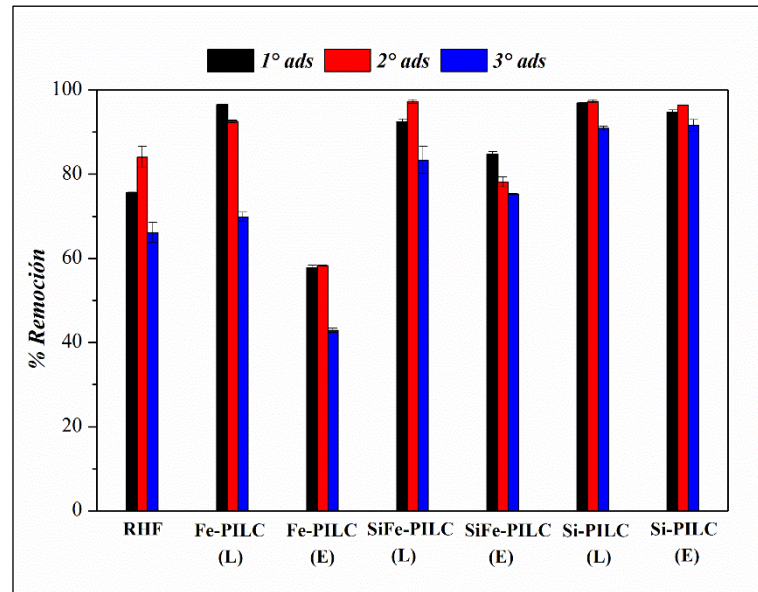


Figura 3. 13. Ciclos de reutilización de RHF y PILC.

Los registros de las masas de los materiales antes y después de cada calcinación indicaron que para todos los casos se pierde al menos una masa equivalente a la cantidad de CPX adsorbida, lo cual ocurre para ambos ciclos de calcinación. En particular, se encuentra para RHF que se pierde 2,5 veces la masa equivalente a la cantidad de CPX adsorbida en ambos ciclos, mientras que para Fe-PILC(E) se obtuvieron valores similares e incluso mayores para el caso del primer ciclo de calcinación, lo cual explicaría la disminución en los porcentajes de remoción de estos materiales y puede asociarse directamente a la deshidroxilación de pilares de Fe para el material pilareado mencionado. Para las restantes PILC se observa una pérdida de masa entre el 60% y 130% superior a la cantidad de CPX adsorbida en el primer ciclo, mientras que luego de la segunda calcinación la pérdida de masa es cercana a la cantidad de CPX adsorbida en este caso, que también concuerda con la poca fluctuación que presentan en los porcentajes de remoción, en particular las Si-PILC.

3.3. ENSAYOS PRELIMINARES EN COLUMNAS RELLENAS

Considerando los resultados de adsorción de CPX en batch obtenidos en este trabajo, si bien RHF mostró una buena capacidad de adsorción de CPX, el hinchamiento que presenta cuando se produce su hidratación no permite su aplicación en columnas, ya que se produce la obstrucción de la misma con el pasaje del fluido a tratar. Mediante el proceso de pilarización es posible obtener materiales de carácter hidrofóbico que tienen una mejor sedimentación en medio acuoso y que por lo tanto no presentan la capacidad de hinchamiento, por lo cual sería factible su aplicación en este tipo de sistemas.

Para la puesta a punto de una columna rellena a escala piloto deben tenerse en cuenta diversos parámetros de operación tales como caudal, altura del relleno, concentración de entrada del adsorbato, pH, el tamaño de partícula, relación adsorbente/material soporte, los cuales se evalúan para analizar el rendimiento del sistema (Ahmed & Hameed, 2018; Cabrera-Lafaurie et al., 2014; Cheknane et al., 2012; Maged et al., 2020). Son posibles dos arreglos en este tipo de sistema, con el flujo en dirección a la gravedad (descendente) o flujo en dirección opuesta a la gravedad (ascendente).

A escala de laboratorio, el montaje básico de una columna rellena se puede realizar con los elementos mostrados en el esquema de la **Figura 3. 14**, en el cual puede observarse la solución a tratar (A) con el adsorbato disuelto, cuyo flujo ingresa a la columna rellena (C) en forma ascendente mediante una bomba peristáltica, de manera tal que pueda controlarse el caudal de entrada. Por último, la solución tratada es descartada en el depósito D.

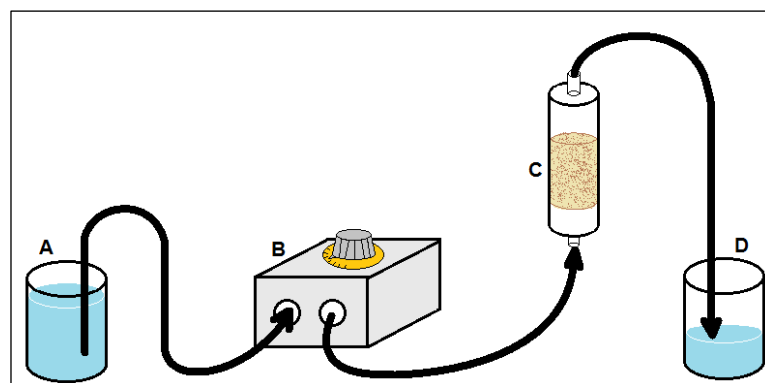


Figura 3. 14. Sistema de adsorción en columna rellena (C), solución contaminada (A), bomba peristáltica (B) y solución tratada (D).

Entre los parámetros que deben ser analizados para evaluar el rendimiento de la columna, el caudal es uno de los más importantes, ya que este determinará el tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, de manera tal que menores caudales proporcionarán mayores porcentajes de remoción en el efluente. Se han registrado valores en el rango de 0,5 a 7,5 mL.min⁻¹ para este tipo de aplicación a escala de laboratorio. La concentración de entrada es otro factor a considerar ya que proporciona la fuerza impulsora para el transporte adecuado de las moléculas del adsorbato hacia el lecho adsorbente, aunque una concentración muy elevada puede disminuir la eficiencia de remoción y el tiempo de operación de la columna. La cantidad de material adsorbente proporciona los sitios de adsorción para el adsorbato, y aunque su influencia es menor que aquella que tienen los parámetros ya mencionados, por lo general, una mayor altura de la columna rellena aumentará la eficiencia del adsorbedor.

Para evaluar la influencia de cada uno de los parámetros seleccionados y optimizar el proceso de adsorción se obtienen las *curvas de ruptura o de avance*, para las cuales se grafica la relación de las concentraciones de salida y entrada (C/C_0) o el *porcentaje de remoción* en función del *tiempo (t)* o el *volumen tratado (V)* (Ahmed & Hameed, 2018). Estas curvas explican la dinámica del sistema continuo y la difusión a través del lecho, y su forma depende de los factores ya mencionados, como caudal, concentración de entrada, altura de la columna, mecanismo de adsorción, entre otros (Treybal R. E. 2000). En materiales microporosos es importante considerar la resistencia al transporte debido al efecto estérico entre el adsorbato y los poros. Por lo tanto, en los casos donde la difusión intrapartícula controla el proceso de transferencia de masa, tal como lo vimos en el caso de las PILC, se debe tener en cuenta la relación entre el tamaño de la molécula de adsorbato y el tamaño de poros (Cabrera-Lafaurie et al., 2014).

Las curvas de ruptura en general tienen forma de “S” tal como se muestra en la **Figura 3. 15**, aunque también pueden comportarse como una recta empinada o ser casi planas al inicio. En la misma se observa como ocurre la adsorción con el paso del flujo por la columna que, al inicio es capaz de retener gran parte del adsorbato o contaminante, pero al alcanzar el *punto de quiebre* se produce una disminución pronunciada de la capacidad de adsorción debido a la saturación del material adsorbente, hasta que la concentración de salida iguala a la concentración de entrada (Treybal R. E. 2000). Una vez que el relleno de la columna ha sido saturado debe procederse para su cambio o regeneración, pudiendo efectuarse la desorción con un solvente adecuado u otro tipo de

tratamiento, como la calcinación para la eliminación del adsorbato de la superficie del adsorbente.

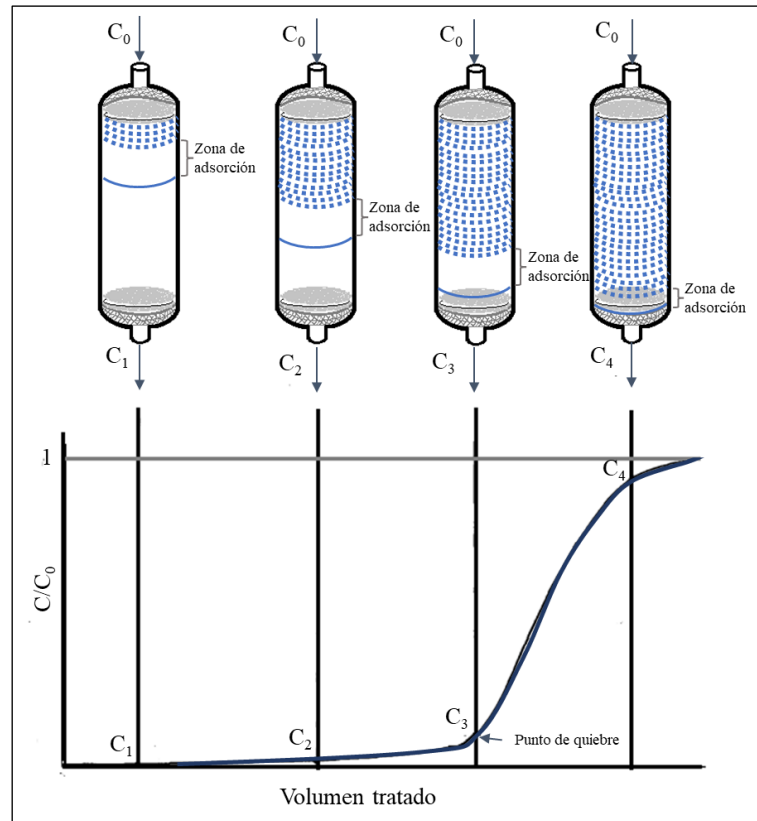


Figura 3. 15. Curva de avance o de ruptura. Desempeño de la columna (Adaptado de Treybal R. E. 2000).

3.3.1. Materiales y métodos

Selección de materiales

Para las primeras pruebas de adsorción en este tipo de sistema se decidió utilizar una arena como material soporte del adsorbente. Para esto se seleccionó una arena, cuyo tamaño de partículas oscila entre 425 y 600 μm , adoptándose como valor medio de diámetro de partícula $d_p = 512 \mu\text{m}$ y la densidad de la misma $2650 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Toschi, 2019). La misma fue sometida a varios lavados con agua destilada para eliminar cualquier tipo de impurezas o material fino que pudiera llegar a interferir en el proceso de adsorción del contaminante. Los lavados se llevaron a cabo en matraces utilizando de 100 a 150 ml de agua destilada y agitación para favorecer el contacto, posteriormente se separó del agua y el material fue secado en estufa.

Se seleccionaron jeringas de plástico de 10 mL, las cuales fueron modificadas de manera tal de obtener columnas de una altura (H) de 4,5 cm y un diámetro (ϕ) de 1,2 cm. En dicha columna se utilizó una relación de 1% arcilla/masa de relleno, es decir utilizando una masa de 0,1 g del adsorbente y completando con arena hasta aproximadamente 10 g de masa total de relleno. Los adsorbentes evaluados fueron RHF, SiFe-PILC(E), Si-PILC(E) y Si-PILC(L).

Para evitar las pérdidas del material de relleno se seleccionaron y evaluaron el uso de malla metálica, filtro de papel de 3 μ m y tela geotextil. Se adaptaron conectores de acuerdo al diámetro de la manguera (4 mm) por el cual se transportó el fluido por el sistema. Para la arena y el resto de los materiales seleccionados se evaluó la adsorción de CPX de manera similar a los ensayos en batch, con fin de descartar que alguno de los materiales interfiera en la cantidad adsorbida.

Armado de la columna rellena

Para el armado del sistema, se colocó tanto en el tope como en el fondo de la columna una malla metálica, un papel de filtro de 3 μ m y dos discos de geotextil, todos con un diámetro aproximado al de la columna, de forma tal que dos discos de geotextil envuelvan el filtro para protegerlo de posibles roturas, esto puede observarse en el esquema de la **Figura 3. 16**.

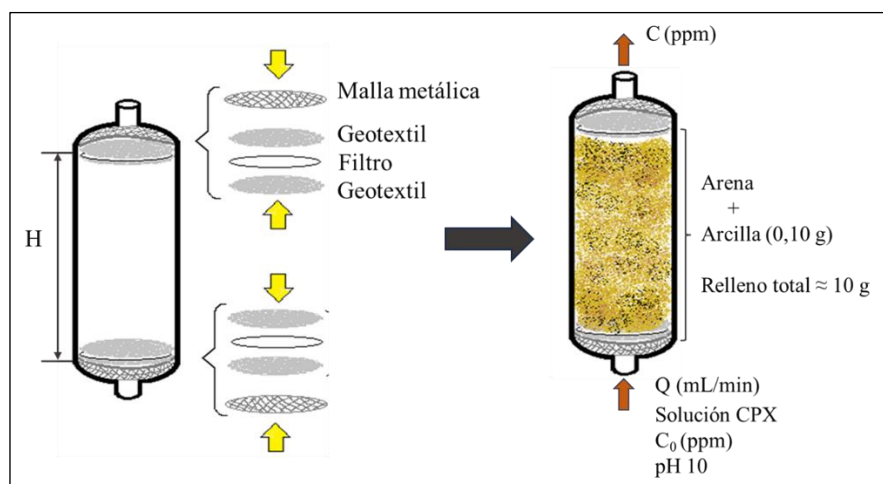


Figura 3. 16. Esquema del armado de la columna y selección del flujo ascendente.

Se realizaron diversas pruebas preliminares para evaluar el comportamiento de la columna solo con el material soporte, flujo de agua, flujo de CPX y la arena junto con el material adsorbente. Se realizaron pruebas para tres caudales diferentes 2,2, 3,9 y 4,8 mL.min⁻¹, y soluciones de concentraciones de CPX 11 y 110 ppm a pH 10, cuantificadas mediante espectroscopia UV, a una longitud de onda de 271 nm debido al pH de trabajo. En la **Figura 3. 17** puede verse el sistema semicontinuo y en detalle la columna rellena.



Figura 3. 17. Imagen del sistema semicontinuo y columna rellena.

3.3.2. Resultados y discusión

3.3.2.1. Columna rellena con arena

Para evaluar el comportamiento del material soporte en la columna rellena y descartar interferencias en la cuantificación de CPX por la existencia de partículas disueltas o en suspensión, se realizó el ensayo de una columna rellena con arena y flujo de agua destilada a distintos caudales: 2,2, 3,9 y 4,8 mL.min⁻¹. Se obtuvieron los barridos espectrales a los 2 y 5 min una vez iniciada la operación para cada uno de los caudales mencionados, los cuales se muestran en la **Figura 3. 18**.

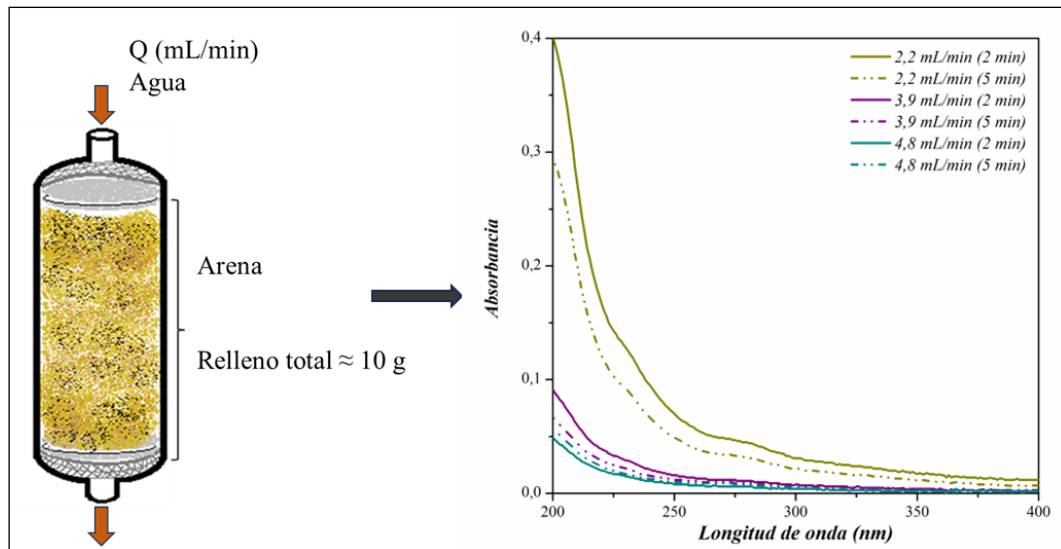


Figura 3. 18. Columna rellena con arena y flujo de agua. Barridos espectrales a diferentes caudales y tiempos.

Se observa que para la longitud de onda de cuantificación de CPX (271 nm) las absorbancias son menores a 0,05, lo cual no generaría una sobreestimación de la concentración calculada, siendo factible el empleo de esta arena como material soporte. Por lo cual se podría utilizar el menor caudal ($2,21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), ya que permite un mayor contacto del adsorbato y el adsorbente.

Se realizó la misma evaluación con un flujo de CPX de concentración 110 ppm a pH 10 para un caudal de $2,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, cuyos resultados de cuantificación de CPX se muestran en la **Figura 3. 19**. Los barridos de absorción muestran que la concentración de salida del sistema tarda unos minutos en igualar la concentración de entrada y luego se mantiene constante, esto puede estar asociado al paso previo de una corriente de agua, que es luego desplazada por la corriente de CPX. Esto se fundamenta en el hecho de que el estudio de adsorción en batch de la arena empleada para una concentración de CPX de 110 ppm no evidenció la retención de la misma, solo se cuantificó una remoción del 8% con respecto a la concentración inicial mencionada.

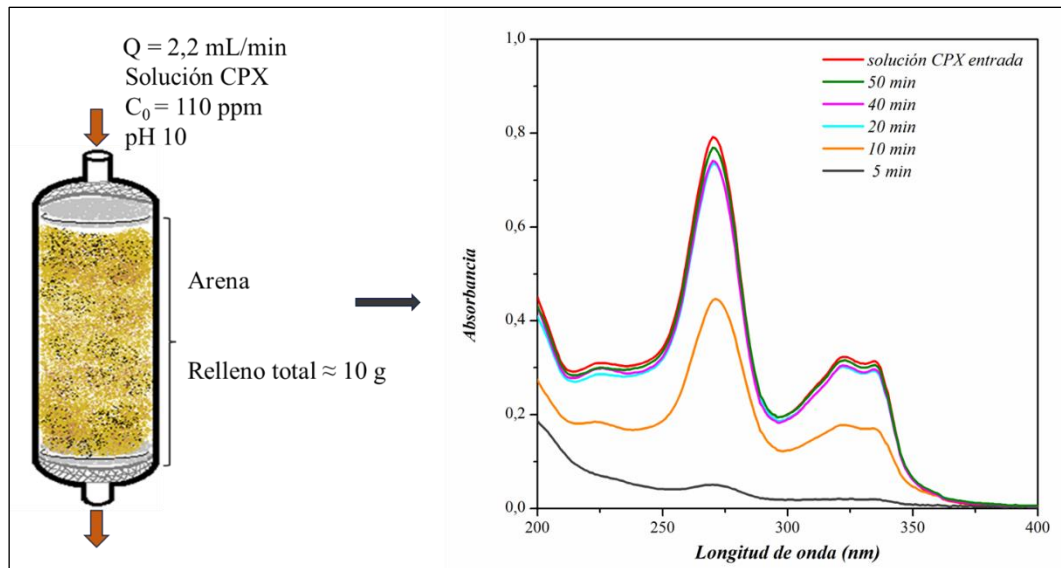


Figura 3. 19. Columna rellena con arena y flujo de soluci3n de CPX. Barridos espectrales a diferentes tiempos.

3.3.2.2 Columna rellena con RHF

Para evaluar el comportamiento del material natural en la columna de adsorci3n, se realiz3 la primera prueba mediante el pasaje de un flujo de agua tal como se indica en la **Figura 3. 20**. Se emplearon los tres caudales previamente mencionados, $2,21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $3,93 \text{ y } 4,80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, y para cada uno de ellos se realizaron los barridos de absorbancia a la salida de la columna transcurridos 2 y 5 minutos.

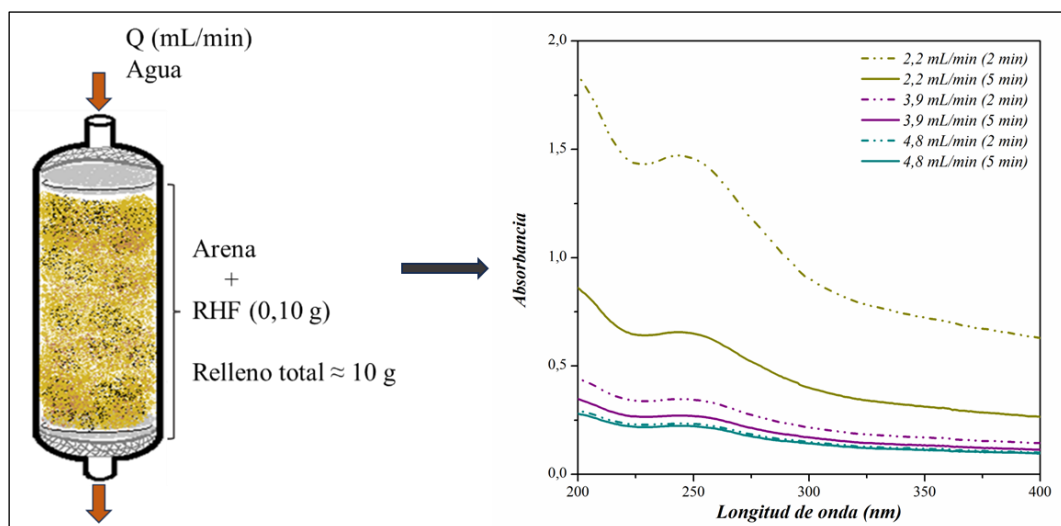


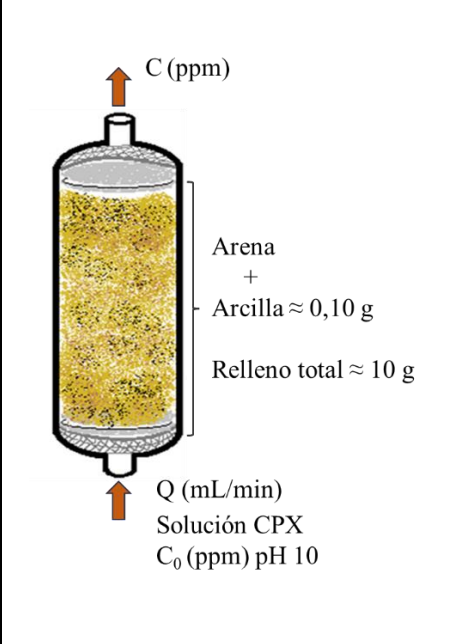
Figura 3. 20. Columna rellena con RHF y flujo de agua. Barridos espectrales a diferentes caudales y tiempos.

Para el menor caudal se observan valores de absorbancias muy elevados, en todo el rango de longitud de onda analizado, debido a una cantidad considerable de arcilla suspendida que fue arrastrada por el paso del flujo. A medida el caudal aumenta las absorbancias disminuyen, debido a que una gran proporción de la arcilla natural fue desplazada de la columna, indicando que el material suspendido a la salida del sistema es menor. El máximo de absorbancia en torno a los 240 nm es característico de este tipo de minerales arcillosos cuando se encuentran en suspensión. En base a estos resultados el material natural RHF no podría ser utilizado en este tipo de sistemas debido a que su pequeño tamaño de partícula no permite que sea retenido en la columna.

3.3.2.3. Columnas rellenas con arcillas pilareadas

En esta sección se analiza el comportamiento de diferentes arcillas pilareadas como relleno de las columnas, cuyos parámetros de operación de las mismas son detallados en la **Tabla 3. 4**. En todos los casos se emplea un arreglo con flujo ascendente para minimizar el arrastre de material fino.

Tabla 3. 4. Parámetros empleados en la aplicación de PILC en columnas rellenas.

	Muestra	Q (mL.min ⁻¹)	C ₀ (ppm)	pH
	1- Si-PILC(L)	2,2	110	10
	2- Si-PILC(E)	2,2	110	10
	3- Si-PILC(E)	2,2	11	10
	4- SiFe-PILC(E)	2,2	11	10

La prueba (1) se realizó con uno de los materiales liofilizados, Si-PILC(L), en la cual se evidenció una importante pérdida de material arrastrado por el flujo que pudo observarse tanto visualmente como en los barridos espectrales en el rango UV para tiempo cero, es decir el primer punto cuantificado para la curva de quiebre. Esto fue evidenciado en mayor medida para el material liofilizado que para el material secado en estufa, Si-

PILC(E), empleado en la prueba (2). Si bien para ambas Si-PILC se pudo observar un levantamiento del espectro con respecto al valor de absorbancia cero, producto del material suspendido, para el material secado en estufa fue mucho menor. Debido a esto se realizó la prueba (3) empleando Si-PILC(E) pero previamente eliminando el material más fino, mediante un lavado con agua destilada, con la posterior separación del sobrenadante con las partículas suspendidas y secado del material remanente en desecador a temperatura ambiente. Cabe recordar que los materiales empleados en las columnas solo fueron tamizados utilizando una abertura de 75 μm , por lo tanto, el tamaño de partículas de todos los materiales es menor o igual a dicho valor, que además pueden contener algunas partículas muy finas que interfieren en esta aplicación. Este lavado de Si-PILC(E) previo a la implementación en la columna produjo una importante disminución del material suspendido, mientras que el mismo procedimiento realizado para otros de los materiales secados en estufa, SiFe-PILC(E), no tuvo el mismo resultado, evidenciándose una proporción de material fino al tiempo cero de operación de la columna.

En la **Figura 3. 21** se cuantificaron y graficaron los resultados de adsorción de los distintos materiales empleados como adsorbentes, los cuales se expresan mediante curvas de quiebre. Para las operaciones 1) y 2) se observa una rápida saturación del sistema, alcanzando luego del tratamiento de 44 mL del efluente una disminución del porcentaje de remoción hasta 20 y 13%, respectivamente. La disminución de la concentración de entrada desde 110 a 11 ppm, para los sistemas (2) y (3) respectivamente, indicaría un aumento del volumen tratado, sumado a la mayor retención del material adsorbente en el sistema, aumentando la eficiencia de la columna.

Por último, el empleo de SiFe-PILC(E) en las mismas condiciones que el sistema (3) pero con distinto material adsorbente, evidencia una rápida saturación del sistema, lo cual se asocia a la pérdida de una proporción de la arcilla pilareada de este sistema (4).

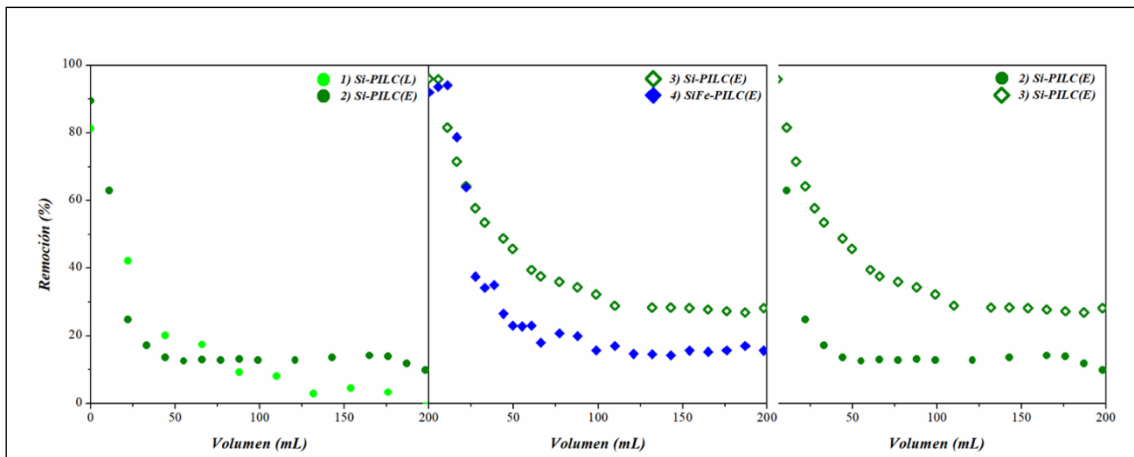


Figura 3. 21. Curvas de quiebre para las diferentes columnas empleando arcillas pilareadas.

Los resultados de las primeras pruebas realizadas en el sistema semicontinuo indican que no es factible el empleo de una arcilla natural debido al pequeño tamaño de partícula que presenta. Para el caso de las PILC, el material liofilizado utilizado evidenció un mayor desplazamiento de la columna que para aquel secado en estufa, debido al menor tamaño de partícula que promueve este tipo de secado. La arcilla Si-PILC(E) mejoró su eficiencia luego de la eliminación del material fino y disminución de la concentración de entrada, teniendo en cuenta que este método de secado permite controlar el tamaño de partícula luego de la molienda y tamizado, sería factible su utilización en la columna. En cuanto a SiFe-PILC(E), material que fue empleado utilizando el mismo método de secado no resultó eficiente su aplicación en la columna debido a la pérdida de una proporción de la misma durante la operación. Por lo tanto, deberían considerarse la realización de próximas pruebas empleando PILC con un mayor tamaño de partícula o utilizando otro tipo de material soporte que evite la pérdida del adsorbente y promueva una mayor homogeneidad dentro del lecho adsorbente.

CAPITULO 4

Adsorción de Diclofenac
sobre arcillas natural y
pilareadas

4.1. INTRODUCCION

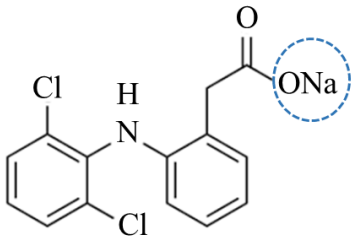
El diclofenac y el ibuprofeno son dos de los analgésicos más utilizados para aliviar dolores, que presentan además propiedades anti-inflamatorias, de manera que se clasifican como anti-inflamatorios no esteroides y pueden conseguirse sin receta médica. Debido a su amplio uso en medicina son fármacos que han sido investigados y hallados en diferentes matrices como aguas superficiales, aguas residuales tratadas y sin tratar, agua potable (Peña-Guzmán et al., 2019; Reichert et al., 2019; Valdez-Carrillo et al., 2020). En particular la presencia de diclofenac (DCF) en el ambiente puede tener efectos tóxicos en organismos acuáticos y terrestres, siendo uno de los primeros daños ecológicos importantes conocidos, el repentino colapso de buitres debido al consumo de cadáveres que contenían residuos de DCF (Lonappan et al., 2016). Estudios realizados en Canadá (Lawrence et al., 2007) informaron que el DCF constituye un riesgo importante para la salud de los ecosistemas incluso en las concentraciones ambientales previstas (10 a 100 ng.L⁻¹). Además de estos efectos, se ha puesto el foco en los metabolitos que se generan por descomposición fotoquímica del DCF, que pueden llegar a presentar mayor toxicidad que el fármaco original. Otro riesgo asociado es la posible interacción o combinación entre el DCF con otros medicamentos o con otro tipo de contaminantes que podrían producir efectos considerables aun cuando los mismos se encuentren en concentraciones inferiores a su NOEC (por sus siglas en inglés, No Observed Effect Concentration), que es la concentración máxima a la cual no se observan efectos de ecotoxicidad a largo plazo (Lonappan et al., 2016).

La remoción de DCF desde el medio acuoso ha sido evaluada empleando diferentes adsorbentes. Entre ellos, materiales de carbón como carbón activado, grafeno, óxido de grafeno y biochar (Gil et al., 2018; Onaga Medina et al., 2021; Wei et al., 2013); polímeros y resinas, como polianilina, quitosano y celulosa; minerales como la goetita; arcillas naturales y modificadas (Ighalo & Adeniyi, 2020), encontrando registros de pruebas de adsorción con arcillas pilareadas de aluminio, hierro y titanio (Al Ani et al., 2019; Chauhan et al., 2020; Mabrouki & Akretche, 2016).

El diclofenac, además de presentar propiedades anti-inflamatorias, es analgésico y antipirético, según la nomenclatura IUPAC se denomina Acido 2-{2-[(2,6-diclorofenil) amino] fenil} acético. En su estructura se encuentra un grupo ácido fenilacético, un grupo amino secundario y un anillo fenilo que contiene átomos de cloro. Por su propiedad de ácido carboxílico, puede formar sales con metales alcalinos como el sodio y debido a esto

se comercializa como diclofenac sódico, cuyas propiedades se encuentran en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. . Propiedades del diclofenac sódico

<i>Estructura molecular</i>	<i>Propiedades</i>
	Fórmula molecular: C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂ .Na
	Masa molar: 318,1 g.mol ⁻¹
	pK_a= 4,15 (grupo carboxilato)
	Tamaño molecular: 1,05 nm × 0,64 nm × 0,56 nm

El grupo ácido carboxílico (o carboxilato, siendo posible la obtención de la sal sódica) puede ser deprotonado a un valor de pH por encima de su pK_a (pK_a = 4,15) por lo cual la especie presente en solución dependerá del pH de la misma, tal como se ve en la **Figura 4.1**. Así resulta que a pH < 4,15 predomina la especie neutra (DCFH) y a pH > 4,15 se encuentra mayoritariamente la especie aniónica (DCF⁻).

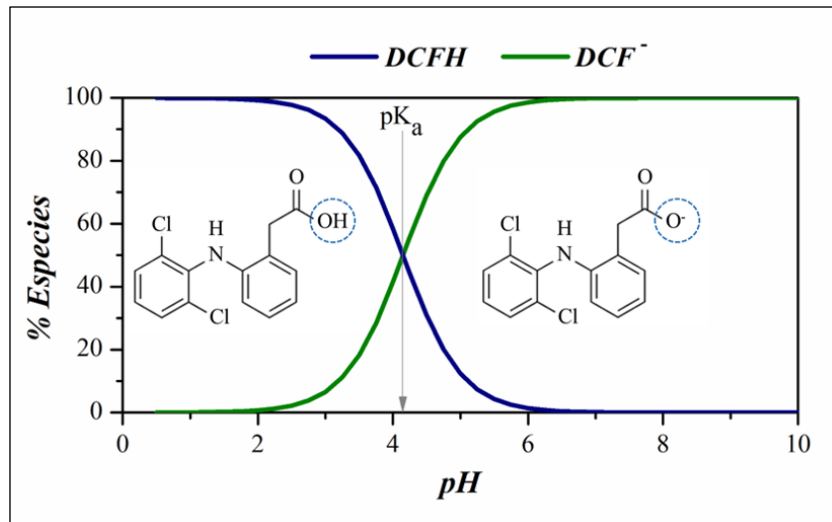


Figura 4.1. Diagrama de distribución de especies del diclofenac.

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

Caracterización IR y método de cuantificación de diclofenac

Se realizó la caracterización del diclofenac mediante la técnica FTIR tal como se detalló en el Capítulo 2. Para los estudios de adsorción se utilizó *Diclofenac Sódico* (DCF.Na) marca Parafarm, para el cual se obtuvo la curva de calibración con concentraciones en el rango de 5 a 30 ppm, las cuales también fueron utilizadas para evaluar la estabilidad del fármaco en medio acuoso y medición de pH. Cabe aclarar que, si bien todos los cálculos son efectuados en base a DCF.Na, en texto será identificado indistintamente como DCF.

Estudios de adsorción de DCF en RHF y PILC

Para las primeras pruebas de adsorción de DCF en batch se seleccionó un grupo de adsorbentes: RHF, Fe-PILC10, Fe-PILC20, SiFe-PILC(L) y Si-PILC(L), siendo los materiales obtenidos utilizando el liofilizado en la etapa de secado. Todos los estudios de adsorción se realizaron a 20°C, empleando una relación arcilla-solución de DCF de 0,25% m/V (20 mg de adsorbente en 8 mL de solución de DCF), 20 °C y utilizando una solución de DCF de 200 ppm. Se registró un valor de pH de 5,4 para la soluciones de DCF de contacto. La cuantificación de las concentraciones se llevó a cabo mediante espectroscopia UV, tal como se detalló en la sección anterior. Luego de 24 horas de agitación, los sobrenadantes se separaron por centrifugación en centrifuga SORVAL a 8000 rpm durante 20 min. Cada punto de adsorción de DCF fue realizado por duplicado obteniendo luego el valor promedio y el error correspondiente entre ambas mediciones. La cantidad de DCF adsorbida en cada arcilla (q_{ads}) fue calculada de igual manera a la detallada en el Capítulo 3, para los estudios de adsorción de CPX.

Cinética de adsorción de DCF en Fe-PILC10

Los datos cinéticos de adsorción a 20°C fueron cuantificados entre 0,25 y 24 horas de contacto utilizando una solución de DCF de 500 ppm (pH≈5,4), con posterior separación del sólido mediante filtración con papel de 0,45 μm. Los resultados fueron evaluados mediante el ajuste a los modelos *de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula*, según lo detallado en el Capítulo 3.

Isoterma de adsorción de DCF en RHF y Fe-PILC10

Las isotermas de adsorción a 20°C se obtuvieron empleando concentraciones de 0 a 500 ppm de DCF a $\text{pH} \approx 5,4$ luego de 24 horas de contacto, con posterior separación y cuantificación del sobrenadante según lo detallado en la sección anterior. Los datos obtenidos fueron ajustados a los modelos de *Langmuir*, *Freundlich* y *Sips*, tal como se detalló en el Capítulo 3.

FTIR del complejo Fe-PILC10 – DCF

El complejo Fe-PILC10 – DCF fue obtenido del sólido separado en la isoterma de adsorción al utilizarse una concentración inicial de 500 ppm, luego fue secado en desecador y analizado mediante espectroscopia IR, para evaluar posibles interacciones producidas entre la molécula y el material adsorbente.

Ciclos de reutilización de Fe-PILC10

Para este ensayo se preparó un sistema discontinuo a mayor escala manteniendo la relación arcilla-solución de DCF (0,25 % m/V) y concentración inicial de DCF de 500 ppm. Evaluada la cantidad adsorbida, se separó el sólido o complejo PILC-DCF, se secó en desecador y luego se colocó en una cápsula para ser calcinado en la mufla. Esta se calentó hasta 500°C (a una velocidad de 10°C/min) y se mantuvo durante 2 horas. Se registró la masa del sólido obtenido y luego se realizó el mismo procedimiento, obteniendo dos ciclos de calcinación. El mismo ensayo fue realizado para una determinada masa de DCF, con el fin de evaluar la pérdida de masa del fármaco, y para RHF.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Caracterización IR y método de cuantificación del diclofenac

El espectro FTIR de Diclofenac Sódico de la **Figura 4. 2**, muestra señales características de la sal a 3387 y a 1605 – 1574 cm^{-1} correspondientes a los grupos amino (N – H) y carbonilo (C = O), en tanto que aquella a 3260 cm^{-1} corresponde al DCF en su forma ácida (Palomo et al., 1999; Rosset et al., 2019). Entre 1500 – 1400 cm^{-1} se pueden apreciar señales asociadas los enlaces entre carbonos aromáticos (Csp² – Csp²), y a 1304 cm^{-1} una banda encontrada tanto para DCF sódico como ácido. En el rango de 900 a 800 cm^{-1} se encuentran señales características al enlace C_{aromático} – Cl, y por último a 754 cm^{-1} aquella correspondiente al enlace C_{aromático} – N.

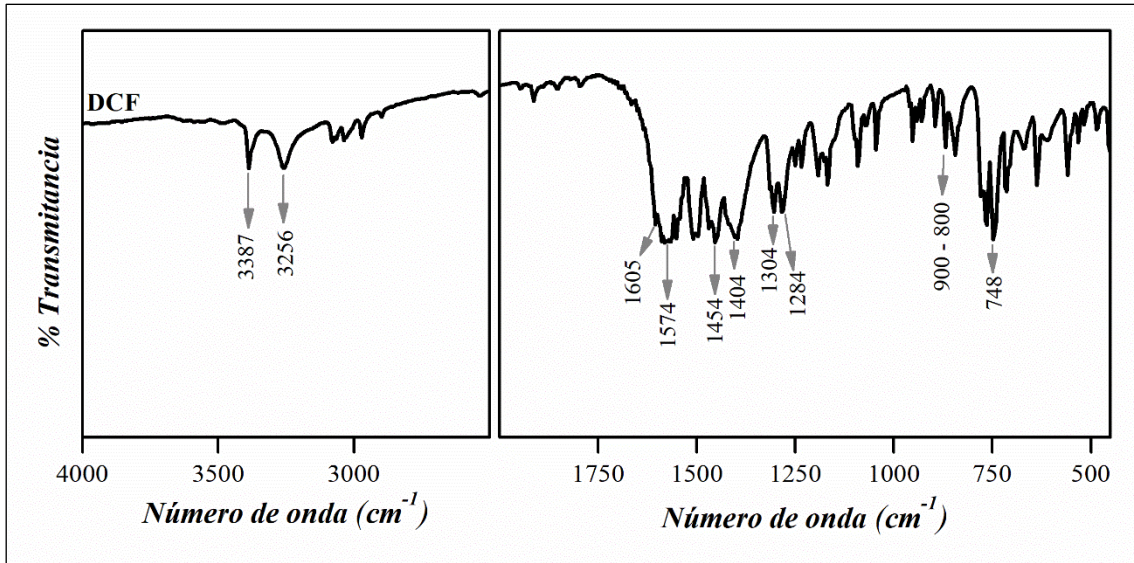


Figura 4. 2. Espectro FTIR del Diclofenac Sódico.

Antes de efectuar los estudios de adsorción se realizó la curva de calibración y el análisis de estabilidad de diferentes soluciones de DCF, cuyos resultados se exponen en la **Figura 4. 3**. La curva de calibración muestra un buen factor de correlación (R^2) y se evidencia que las absorbancias de todas las soluciones no varían al menos durante un periodo de tiempo de 90 días, en el cual podemos afirmar que las mismas son estables. Los errores relativos calculados para cada uno de los valores de absorbancia con respecto al valor inicial (día 0) resultaron todos menores al 2%. Los valores de pH para todo el rango de concentración analizado se mantienen alrededor de 5,4, condiciones en las que predomina el DCF en su forma aniónica.

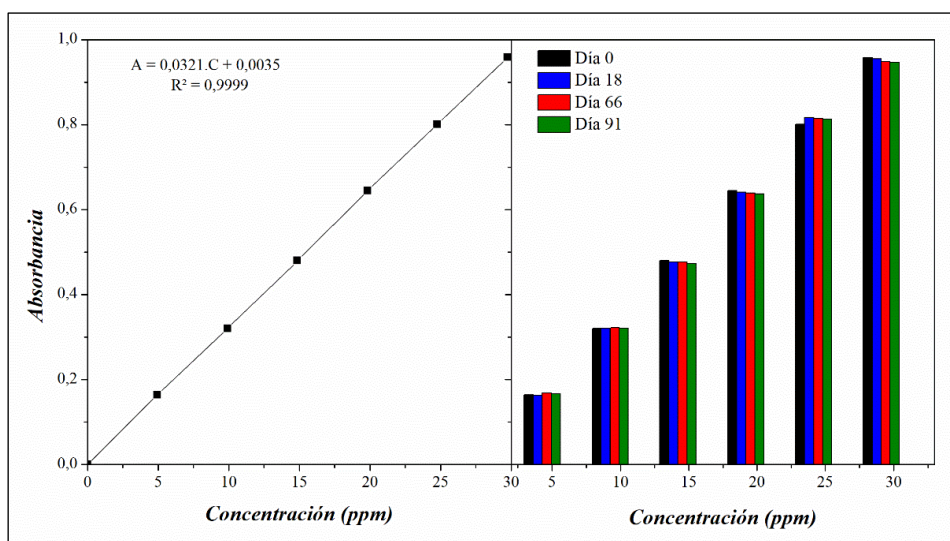


Figura 4. 3. . Curva de calibración y análisis de estabilidad del diclofenac a 20°C.

Para las soluciones correspondientes al día 0 se muestran los espectros de absorción en el espectro UV (**Figura 4. 4**) donde se indica la longitud de onda máxima, λ_{\max} , de 276 nm a la cual puede ser cuantificado este compuesto.

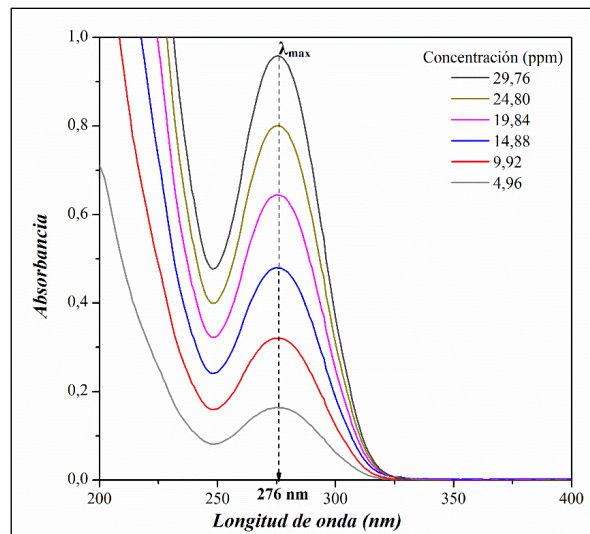


Figura 4. 4. Espectros de absorción UV de diferentes soluciones de diclofenac.

4.3.2. Estudio de adsorción de DCF sobre RHF y PILC

Las primeras pruebas de adsorción de DCF efectuadas sobre RHF y diferentes PILC arrojaron los resultados mostrados en la **Figura 4. 5**, observándose una importante diferencia de adsorción por parte de las PILC con respecto a RHF que casi no retiene el fármaco. Según el valor de pH de trabajo, registrado entre 5,1 y 5,7 para todas las soluciones de contacto utilizadas para la cuantificación del fármaco, predomina la presencia de especies aniónicas del DCF en solución, lo cual explicaría la baja adsorción de las mismas sobre la superficie del material natural, debido a la repulsión del adsorbato con la superficie negativa de RHF. Por otro lado, las estructuras porosas de las PILC estarían favoreciendo la retención del fármaco. En el caso de las Fe-PILC, el menor contenido de hierro de Fe-PILC10 genera la presencia de microporos de mayor tamaño en comparación con Fe-PILC20, según la PDS analizada en el Capítulo 2, lo cual favorecería el ingreso de las moléculas de DCF en este material. También podría estar asociado a interacciones presentes entre la especie metálica y los grupos funcionales del DCF de la misma manera que se evidenció para la CPX, lo cual se analiza en las próximas secciones. La diferencia observada entre SiFe-PILC(L) y Si-PILC(L) se puede relacionar con la microporosidad levemente superior desarrollada para este último material, según fue evidenciado en la distribución de tamaños de microporos de la **Figura 2. 21**, lo cual le otorgaría una mayor capacidad de adsorción.

Con base a estas pruebas de adsorción se decide realizar un estudio más detallado de adsorción de DCF empleando Fe-PILC10, siendo este el material que mostró la mayor retención del adsorbato. Para profundizar en el análisis fueron obtenidas la cinética e isoterma de adsorción a 20 °C.

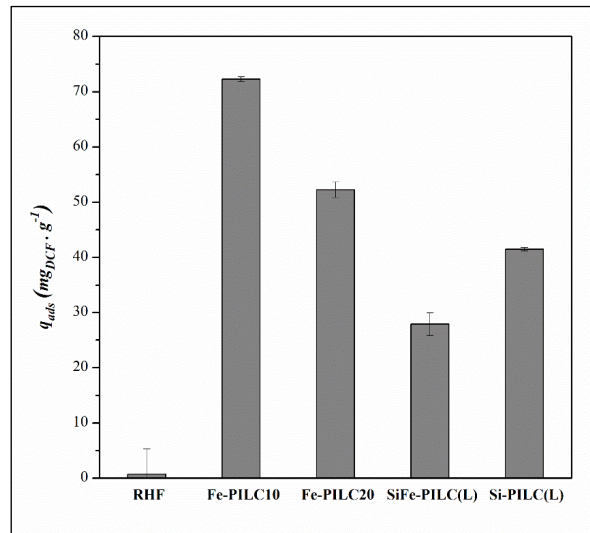


Figura 4. 5. Prueba de adsorción de DCF en RHF y diferentes PILC.

4.3.3. Cinética de adsorción de DCF en Fe-PILC10

En la **Figura 4. 6** pueden observarse los datos experimentales de adsorción de DCF a diferentes tiempos junto con los ajustes realizados, de los cuales los mejores parámetros fueron obtenidos mediante el modelo de pseudo segundo orden. Al igual que lo analizado para los sistemas PILC – CPX, el ajuste de los datos a este modelo podría indicar que la velocidad de adsorción del DCF sobre la superficie del material pilareado está determinada por quimisorción, y sería dependiente del número de sitios activos en la superficie de dicho adsorbente (Igwebge et al., 2021). Sin embargo, tal como se ha evidenciado para la adsorción de CPX sobre algunos de los materiales pilareados, dicho fenómeno puede estar asociado a diferentes mecanismos entre ellos la difusión a través de la estructura porosa. Es por eso que mediante el análisis de los datos con el modelo difusión intrapartícula se pueden distinguir dos regiones lineales, indicando la adsorción en microporos y luego la adsorción en la superficie meso y macroporosa. Los parámetros obtenidos para cada uno de los ajustes a los modelos cinéticos son plasmados en la **Tabla 4. 2**.

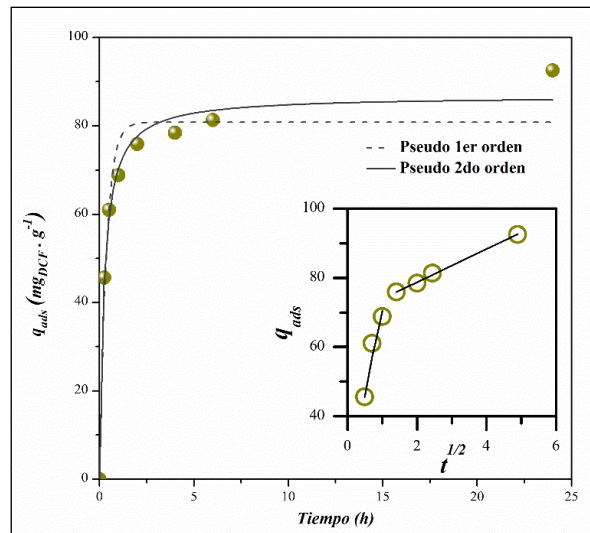


Figura 4. 6. Cinética de adsorción de DCF en Fe-PILC10. Ajustes a los modelos cinéticos. En el gráfico pequeño se representa el ajuste lineal al modelo DIP.

Tabla 4. 2. Parámetros de los ajustes a los datos cinéticos de adsorción de DCF en Fe-PILC10.

Modelo	Parámetros	Fe-PILC10
Experimental	q_e (mg.g ⁻¹)	92,57
Pseudo-primer orden	q_e (mg.g ⁻¹)	80,81
	k_1 (h ⁻¹)	2,87
	R^2	0,95
Pseudo-segundo orden	q_e (mg.g ⁻¹)	86,75
	k_2 (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	0,05
	R^2	0,99
Difusión intra-partícula	k_p (mg.(g.h ^{1/2}) ⁻¹)	45,11
		4,80
	C (mg.g ⁻¹)	25,31
		68,15
	R^2	0,92
		0,99
R_i	0,73	
	0,25	

4.3.4. Isotherma de adsorción de DCF sobre RHF y Fe-PILC10

Las isothermas de adsorción de DCF sobre Fe-PILC10 y el material natural RHF se observan en la **Figura 4. 7**. Para el caso del material natural se observan valores de adsorción muy bajos, tal como se encontró en la prueba inicial de adsorción para los diferentes materiales, alcanzando un valor máximo de sólo 4 mg. g⁻¹, por lo cual no se aplican los modelos para el análisis de los datos obtenidos para este material. En tanto que los datos experimentales de Fe-PILC10 muestran una isoterma tipo “H” o de “alta afinidad” según la clasificación propuesta por Giles et al. (1974). A bajas concentraciones de equilibrio se observa un aumento abrupto de la cantidad adsorbida lo que indica una alta afinidad del adsorbato por la arcilla pilareada, alcanzando un porcentaje de remoción del 97% correspondiente cuando se utiliza una concentración inicial de DCF de 100 ppm. Los ajustes de los datos según los modelos propuestos para las isothermas de adsorción se encuentran detallados en la **Tabla 4. 3**. Se puede observar que los modelos de Langmuir y Sips resultaron con buenos coeficientes de correlación (R^2) y, si se observan los parámetros obtenidos para los mismos, se tiene que $n \approx 1$ y $b \approx k$, lo cual indica que la ecuación de Sips se convierte en la ecuación de Langmuir, lo cual podría indicar que la adsorción se produce en un tipo de sitios superficiales.

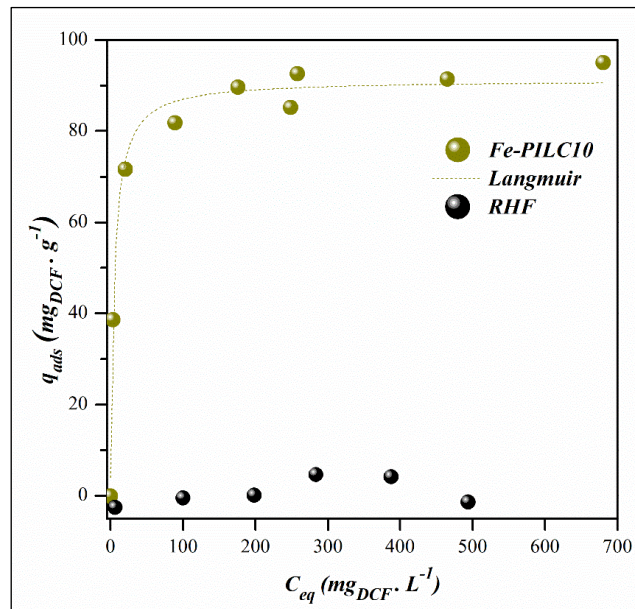


Figura 4. 7. Isothermas de adsorción de DCF sobre RHF y Fe-PILC10.

Como se mencionó anteriormente, los valores de pH en los que se efectúa el fenómeno de adsorción, resultan para ambos materiales entre 4,5 y 6, es decir por encima del pKa del DCF y por lo tanto predomina la especie aniónica DCF⁻. Esta especie con carga negativa podría generar repulsión con la carga estructural de RHF, que también es negativa. Mientras que la presencia de pilares en el material sintetizado genera nuevos sitios de adsorción y nuevas interacciones con las moléculas de DCF, lo cual es analizado posteriormente mediante FTIR.

Tabla 4. 3. Parámetros de ajustes aplicados a los datos de la isoterma de adsorción.

<i>Modelos</i>	<i>Parámetros</i>	<i>Fe-PILC10</i>
<i>Experimental</i>	$q_m (mg.g^{-1})$	95,09
<i>Langmuir</i>	$k (L.mg^{-1})$	0,21
	$q_m (mg.g^{-1})$	91,22
	R^2	0,99
<i>Freundlich</i>	$k (mg.g^{-1}.(L.mg^{-1})^N)$	32,50
	n	5,57
	R^2	0,84
<i>Sips</i>	$q_m (mg.g^{-1})$	92,45
	$b (ppm^{-1})$	0,20
	N	1,11
	R^2	0,98

4.3.5. FTIR del complejo DCF – Fe-PILC10

Los espectros FTIR correspondientes a DCF, Fe-PILC10 y el complejo formado entre ambos (Fe-PILC10 – DCF) son mostrados en la **Figura 4. 8**.

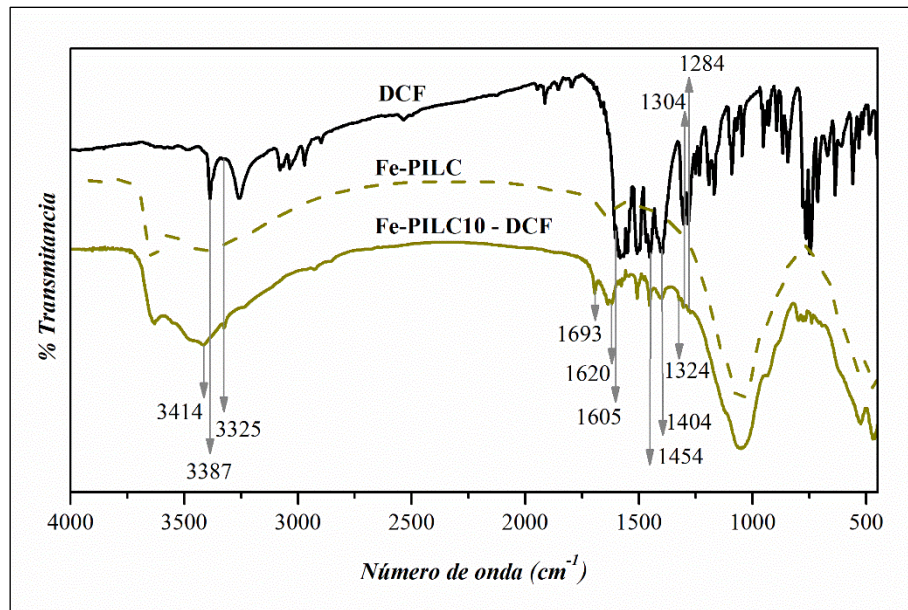


Figura 4. 8. Espectros FTIR DCF, Fe-PILC10 y complejo de adsorción.

Las señales halladas para DCF sódico a 3387 cm^{-1} y 1605 cm^{-1} asociadas a los grupos amino ($\text{N} - \text{H}$) y carbonilo ($\text{C} = \text{O}$), respectivamente, se encuentran modificadas hacia los 3325 cm^{-1} y 1693 cm^{-1} en el espectro del complejo, las cuales además son propias del DCF en su forma ácida para los enlaces $\text{N} - \text{H}$ y $\text{C} = \text{O}$, respectivamente. Otra señal característica del enlace $\text{N} - \text{H}$ en su forma sódica es a 3387 cm^{-1} , la cual puede asociarse con un corrimiento hacia los 3414 cm^{-1} . En la región de los 1400 a 1500 cm^{-1} se observan las señales $\text{Csp}2 - \text{Csp}2$, tanto en DCF como en Fe-PILC10 - DCF. En ambos espectros también son encontradas bandas en torno a 750 cm^{-1} relacionadas con el estiramiento del enlace $\text{C} - \text{Cl}$.

En base a estos datos, se podría concluir que el DCF se adsorbe predominantemente en su forma ácida (o neutra) sobre la Fe-PILC10 y permanece en solución el predominio de la especie aniónica. Además, se pueden proponer diferentes mecanismos de interacción, por un lado, mediante complejos de coordinación del grupo amino y carbonilo con el Fe de los pilares, tal como se observó para el grupo carboxilato de la CPX y como ha sido propuesto por Marco Brown et al. (2012) para la adsorción de picloram (que presenta ambos grupos en su estructura) sobre arcillas pilareadas de hierro. También los electrones π de los anillos aromáticos pueden ser deslocalizados y establecer una interacción $\pi - \pi$ con los electrones disponibles de la superficie siloxánica, la cual es hidrofóbica (Chauhan et al., 2020). En la **Figura 4. 9** se proporciona un esquema con estas interacciones mencionadas.

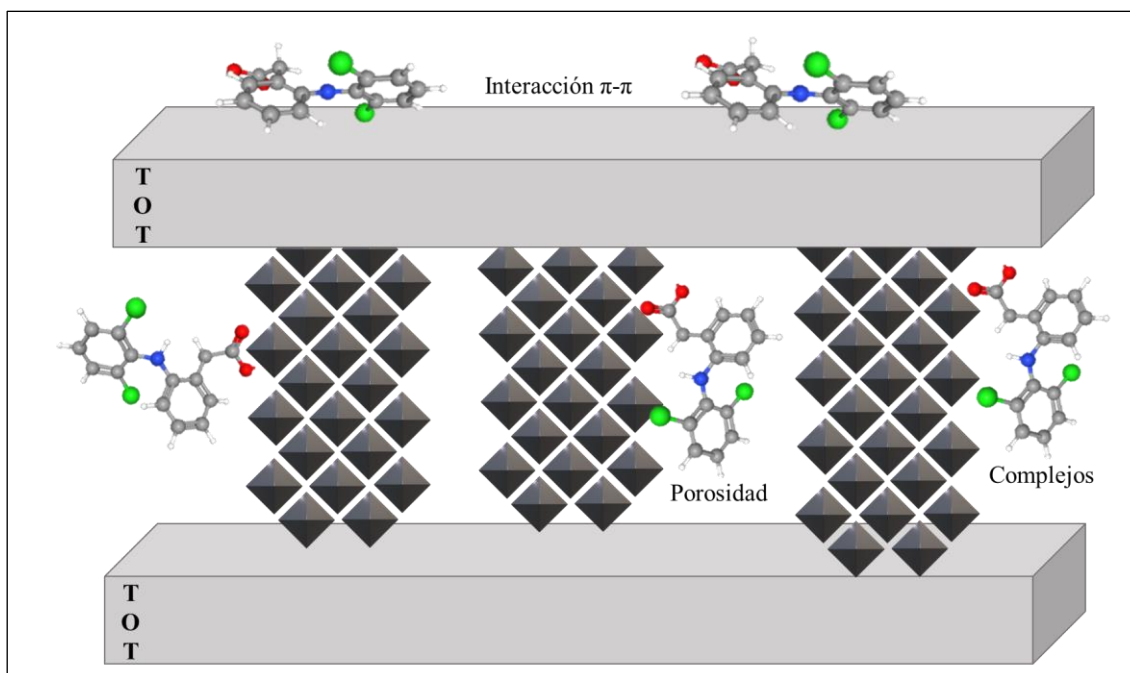


Figura 4. 9. Posibles interacciones de DCF con Fe-PILC10.

Como se ha mencionado, la porosidad de una PILC influye considerablemente en la retención de las moléculas del contaminante analizado, para esto se compara el tamaño de poros de Fe-PILC10, a partir de la distribución del tamaño de poros analizada en el Capítulo 2, con el tamaño de la molécula de DCF, de igual manera a lo realizado para la CPX. Considerando las dimensiones de la molécula de DCF, si se toma en cuenta el alto de la misma (0,64 nm) y se afecta por los factores 1,3 y 1,8, se obtiene que los tamaños de poros limitantes se encuentran en un rango desde 0,83 a 1,15 nm, lo cual se observa en la **Figura 4. 10**. Esta amplia diferencia hallada en el volumen de microporos que presenta Fe-PILC10 con respecto a RHF explicaría la elevada capacidad de adsorción del material pilareado, además de las interacciones que podrían producirse con las moléculas de DCF debido a los pilares de Fe presentes en su estructura.

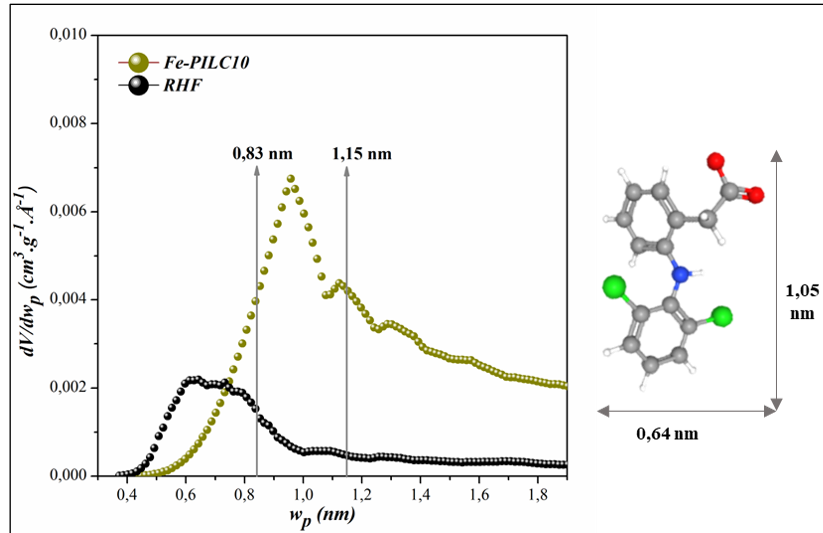


Figura 4. 10. Distribución de tamaño de microporos de Fe-PILC10 y tamaño de la molécula de DCF.

4.3.6. Ciclos de reutilización de Fe-PILC10

En la **Figura 4. 11** se indican los porcentajes de remoción de DCF para Fe-PILC10 (1° adsorción) y luego de dos ciclos de calcinación (2° y 3° adsorción). Sin embargo, como las cantidades adsorbidas resultaron muy bajas para RHF (cerca de cero) los resultados no son analizados. En cuanto al DCF puro, luego de la calcinación se obtuvo un residuo de color grisáceo, con una pérdida de masa del 82%. Este residuo remanente en las condiciones de calcinación evaluadas, podría relacionarse directamente con la pérdida de capacidad de retención del contaminante en los subsiguientes ciclos, lo cual podría estar obstruyendo los poros debido a la retención del residuo en los mismos. Por lo tanto, sería interesante evaluar las propiedades texturales del material calcinado, tal como lo han hecho Wei et al. (2013) para la adsorción de diclofenac en un adsorbente híbrido (nanotubos de carbono y alúmina), ya que los sucesivos tratamientos térmicos a la temperatura de síntesis de la PILC podrían estar generando la disminución de la porosidad y de la superficie específica.

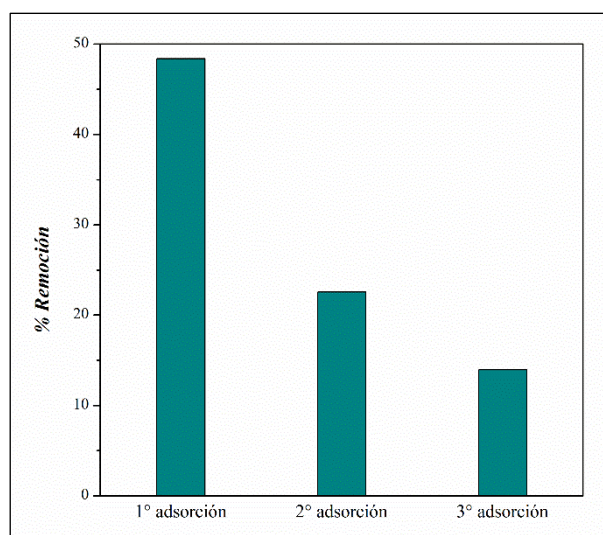


Figura 4. 11. Ciclos de reutilización de adsorción de Fe-PILC10 y DCF.

CAPITULO 5

Conclusiones y perspectivas
futuras

Conclusiones

El objetivo de la tesis basado en la obtención de materiales adsorbentes a partir de un residuo de la industria minera (RHF) ha podido ser llevado a cabo ya que mediante la caracterización del mismo se pudieron evidenciar sus potenciales propiedades estructurales y físico – químicas para su modificación. Por un lado, su elevada pureza en cuanto al contenido de esmectita sódica (91 %) y su capacidad de intercambio catiónico (73 meq.g^{-1}) le confieren a RHF la posibilidad de ser estructuralmente modificada para la obtención de arcillas pilareadas de Fe, SiFe y Si.

Los materiales pilareados fueron exitosamente sintetizados, evidenciándose un considerable cambio en sus propiedades texturales, aumentando la superficie específica aparente BET de todas las PILC, entre 5 y 13 veces para Fe-PILC(L) y Si-PILC(L), respectivamente, en comparación con RHF ($33 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). En cuanto al método de secado empleado en la síntesis de las PILC, liofilizado y estufa, pudo evidenciarse una influencia considerable en el caso de las Fe-PILC con el aumento de la meso y macroporosidad para el material liofilizado en comparación con aquel secado en estufa. Una menor influencia fue hallada para las Si-PILC, mientras que para las SiFe-PILC el método de secado no evidenció diferencias considerables lo cual podría ser directamente asociado al agente pilareante empleado. Las distribuciones de tamaños de microporos resultaron similares para cada tipo de PILC indicando que los métodos de secado empleados no tendrían influencia significativa en la microporosidad. Sin embargo, según el agente pilareante empleado se evidenciaron importantes diferencias, las Si-PILC desarrollaron una microporosidad más estrecha, seguidas de SiFe-PILC y Fe-PILC. Estas últimas, mostraron microporos en un amplio rango de tamaños, lo cual también puede estar relacionado con el tipo de agente pilareante utilizado. Mediante los análisis de adsorción de agua y sedimentación en suspensiones acuosas pudo determinarse que las Fe-PILC presentaron mayor hidrofobicidad. Esta característica de los materiales sintetizados, en particular de las Fe-PILC, es una ventaja que facilita la aplicación de los mismos para la remoción de fármacos.

Los estudios de adsorción de Ciprofloxacina (CPX) en batch a 20°C y pH 10 arrojaron buenos resultados para todos los materiales adsorbentes, lo cual pudo ser comprobado mediante las cinéticas e isotermas de adsorción. En el caso de las PILC, las capacidades máximas de adsorción resultaron entre 62 y 92 mg.g^{-1} , mientras que RHF alcanzó un valor levemente superior (115 mg.g^{-1}). En particular las SiFe-PILC y Si-PILC

mostraron una superficie con mayor afinidad por las moléculas del adsorbato a bajas concentraciones del mismo. En tanto que los datos cinéticos permitieron el análisis mediante diferentes modelos, encontrando que la porosidad de las PILC tiene una importante influencia en las capacidades de adsorción, debido a que el tamaño y volumen de los poros facilita o no el ingreso de las moléculas a la estructura. Es decir que, tanto las propiedades texturales como la presencia de sitios superficiales influyeron en la afinidad de las moléculas por la superficie del adsorbente. El estudio de los complejos de adsorción mediante FTIR pudieron evidenciarse interacciones, principalmente asociadas al grupo carboxilato de la molécula de CPX con sitios metálicos de la superficie del adsorbente, más significativos para las Fe-PILC. Por último, la regeneración de los materiales con CPX adsorbida mediante un tratamiento térmico mostró excelentes resultados para las Si-PILC las cuales luego de dos ciclos de calcinación mantuvieron porcentajes de remoción por encima del 90%. En tanto que las SiFe-PILC y aún más las Fe-PILC redujeron su capacidad de remoción lo cual podría estar asociado a la pérdida de sitios activos presentes en los pilares de Fe, lo cual pudo ser detectado en los análisis termogravimétricos de los materiales adsorbentes con sus correspondientes complejos.

Las primeras pruebas de remoción de CPX mediante el uso de columnas rellenas empleando una arena como soporte mostraron que RHF no puede ser utilizada en esta aplicación debido a que, por el pequeño tamaño de partícula que presenta, no permite su retención en el sistema. Por otro lado, el empleo de las Si-PILC y SiFe-PILC(E) mostraron algunas dificultades iniciales, como el arrastre de parte del adsorbente con el paso del flujo y una rápida saturación del mismo. Algunas modificaciones, como la disminución de la concentración de entrada de CPX, permitieron una mejoría en el rendimiento de la columna con Si-PILC(E). Estos resultados preliminares permitieron sentar las bases para futuros estudios teniendo en cuenta la necesidad de controlar el tamaño de partícula del adsorbente, evaluar detalladamente las diferentes variables de operación como caudal y concentración de entrada, así como analizar el uso de otro material soporte que evite el arrastre del adsorbente y promueva una mayor homogeneidad en el sistema.

Por último, los primeros estudios de adsorción de diclofenac resultaron prometedores debido a la elevada capacidad de remoción que mostraron las PILC evaluadas, en particular Fe-PILC10 y Fe-PILC(L), en comparación con RHF que prácticamente no retuvo el fármaco en su superficie. El análisis detallado de remoción de

DCF en un sistema batch empleando Fe-PILC evidenció una capacidad de adsorción máxima de 95 mg.g^{-1} y una elevada afinidad del adsorbato por la superficie de dicho adsorbente. Mientras que el análisis FTIR del complejo formado por DCF y Fe-PILC10 permitieron proponer diferentes interacciones teniendo en cuenta los grupos funcionales del fármaco. También fue posible analizar la influencia del tamaño de poros del adsorbente y el tamaño de la molécula de DCF, evidenciando nuevamente que ambos factores influyen considerablemente en la capacidad de adsorción de este tipo de materiales. En cuanto a regeneración de Fe-PILC10 mediante el tratamiento térmico del complejo, pudo observarse una disminución en el porcentaje de remoción luego de dos ciclos. Esto podría estar asociado a la pérdida de sitios activos en este tipo de material cuando alcanza la temperatura de calcinación, para lo cual son necesarios análisis adicionales como FTIR y ATG del complejo y del material obtenido luego del tratamiento térmico. También se considera la evaluación de las propiedades texturales de estos materiales para comprender la pérdida en la capacidad de adsorción de este adsorbente.

Perspectivas futuras

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se sientan las bases para continuar con el estudio de estos materiales como adsorbentes de fármacos, considerando además que fueron obtenidos a partir de un residuo de minerales, lo cual permite la reutilización, aplicación y otorgamiento de un valor agregado al mismo.

De esta manera surgen diferentes perspectivas, como el estudio de adsorción competitiva empleando la mezcla de fármacos en concentraciones halladas en cursos de agua naturales, para lo cual debería desarrollarse otro método de cuantificación como HPLC y/o preconcentración de la muestra que permita detectar concentraciones en el rango de $\mu\text{g.L}^{-1}$ o ng.L^{-1} . Esto mismo método podría emplearse para la obtención de datos de concentraciones de estos contaminantes en cursos de agua naturales de la región, considerando que aún no se cuenta con registros de este tipo.

La importante propiedad relacionada con la estabilidad térmica de estos materiales le confieren la posibilidad de reutilizarlos luego de un tratamiento térmico, por lo cual resulta imprescindible continuar con estos estudios de manera tal de garantizar tanto las condiciones óptimas de regeneración, como también la degradación total del fármaco lo cual requiere un análisis de los gases eliminados durante este proceso.

Abordar un estudio más detallado que permita la optimización del proceso de adsorción en columnas rellenas empleando las PILC sería de gran importancia considerando su aplicación a gran escala en plantas de tratamientos de efluente. En principio se requiere un análisis más amplio de las variables operativas como también del material soporte empleado permitiría escalar y llevar el sistema a una escala piloto. Asimismo, realizar otro tipo de modificación al material natural RHF, por ejemplo, modificación térmica, puede conducir a un equilibrio entre capacidad de adsorción y aplicación de las mismas en procesos continuos debido a la modificación de la hidrofiliidad de la misma.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed, M. J., & Hameed, B. H. (2018). Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149, 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012>
- Akbari, M. Z., Xu, Y., Lu, Z., & Peng, L. (2021). Review of antibiotics treatment by advance oxidation processes. *Environmental Advances*, 5. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100111>
- Akin, I. D. (2014). *Clay surface properties by water vapor sorption methods* [Master of Science Thesis]. University of Wisconsin.
- Akin, I. D., Likos, W. J., & Asce, M. (2016). Evaluation of Isotherm Models for Water Vapor Sorption Behavior of Expansive Clays. *Journal of Performance of Constructed Facilities*. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CF.1943-5509.0000899](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CF.1943-5509.0000899)
- Al Ani, F., AL-Kindi, G., & Al-Bidri, N. (2019). Diclofenac Removal from Wastewater by Iraqi Pillared Clay. *Engineering and Technology Journal*, 37(2C), 281-288. <https://doi.org/10.30684/etj.37.2c.13>
- Alonso, L. L., Demetrio, P. M., Capparelli, A. L., & Marino, D. J. G. (2019). Behavior of ionophore antibiotics in aquatic environments in Argentina: The distribution on different scales in water courses and the role of wetlands in deperation. *Environment International*, 133. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105144>
- Andrini, L., Moreira Toja, R., Gauna, M. R., Conconi, M. S., Requejo, F. G., & Rendtorff, N. M. (2017). Extended and local structural characterization of a natural and 800 °C fired Na-montmorillonite–Patagonian bentonite by XRD and Al/Si XANES. *Applied Clay Science*, 137, 233-240. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.030>
- Antonelli, R., Malpass, G. R. P., Da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553>
- Avena, M. J. (2007). Acid-Base Behavior of Clay Surfaces in Aqueous Media. En *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* (2.^a ed., pp. 17-46). Taylor and Francis. <http://dx.doi.org/10.1081/E-ESCS-120028031>

- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Balci, S., & Gökçay, E. (2002). Effects of drying methods and calcination temperatures on the physical properties of iron intercalated clays. *Materials Chemistry and Physics*, 76.
- Bentonita-Seminario de estudios sobre el ciclo minerales-materiales*. (2007).
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. En *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 1-19). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>
- Bergaya, F., Lagaly, G., & Vayer, M. (2013). Cation and Anion Exchange. En *Developments in Clay Science* (Vol. 5, Número C, pp. 333-359). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00013-5>
- Bertella, F., & Pergher, S. B. C. (2017). Scale up pillaring: A study of the parameters that influence the process. *Materials*, 10(7). <https://doi.org/10.3390/ma10070712>
- Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2013). Structure and Mineralogy of Clay Minerals. *Developments in Clay Science* 5, 21-81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>
- Brindley, G. W., & Sempels, R. E. (1977). Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites. *Clay Minerals*, 12.
- Brinker, C. J. (1988). Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 31-50.
- Brotas De Carvalho, M., Pires, J., & Carvalho, A. P. (1996). Characterisation of clays and aluminium pillared clays by adsorption of probe molecules. *Microporous Materials*, 6, 65-77.
- Cabrera-Lafaurie, W. A., Román, F. R., & Hernández-Maldonado, A. J. (2014). Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clay fixed beds. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 174-182. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.009>

- Caicedo, D. F., Dos Reis, G. S., Lima, E. C., De Brum, I. A. S., Thue, P. S., Cazacliu, B. G., Lima, D. R., Dos Santos, A. H., & Dotto, G. L. (2020). Efficient adsorbent based on construction and demolition wastes functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) for the removal ciprofloxacin from hospital synthetic effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103875>
- Cardona, Y., Korili, S. A., & Gil, A. (2021). A nonconventional aluminum source in the production of alumina-pillared clays for the removal of organic pollutants by adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130708>
- Cardona, Y., Korili, S., & Gil, A. (2023). Use of response surface methodology to optimize triclosan adsorption on alumina pillared clays in a fixed-bed column for applications in solid-phase extraction. *Applied Clay Science*, 235. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106879>
- Carmalin, S. A., & Lima, E. C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150, 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
- Carretero, & Pozo. (2007). *Mineralogía aplicada. Salud y medio ambiente: salud y medio ambiente*. Paraninfo, SA.
- Cassini, A., Högberg, L. D., Plachouras, D., Quattrocchi, A., Hoxha, A., Simonsen, G. S., Colomb-Cotinat, M., Kretzschmar, M. E., Devleeschauwer, B., Cecchini, M., Ouakrim, D. A., Oliveira, T. C., Struelens, M. J., Suetens, C., Monnet, D. L., Strauss, R., Mertens, K., Struyf, T., Catry, B., ... Hopkins, S. (2018). Attributable deaths and disability-adjusted life-years caused by infections with antibiotic-resistant bacteria in the EU and the European Economic Area in 2015: a population-level modelling analysis. *The Lancet Infectious Diseases*, 19(1), 56-66. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(18\)30605-4](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(18)30605-4)
- Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2019). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption on aluminum pillared clay. *Journal of Porous Materials*, 27(2), 383-393. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00817-8>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122832>

- Chavez- Jacobo, V., Ramirez-Díaz, M., Silva-Sanchez, J., & Cervantes, C. (2015). Resistencia bacteriana a las quinolonas. *REB*, 34(1), 4-9.
- Cheknane, B., Zermane, F., Baudu, M., Bouras, O., & Basly, J. P. (2012). Sorption of basic dyes onto granulated pillared clays: Thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 381(1), 158-163. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.05.045>
- Chipera, S. J., & Bish, D. L. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder x-ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 398-409.
- Cool, & Vansant. (1998). Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications. *Molecular Sieves*, 1.
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2018). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters* 17(1), 195-213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>
- Dahlquist, F. W. (1978). The Meaning of Scatchard and Hill Plots. En C. H. W. T. S. N. Hirs (Ed.), *Methods of Enzymology* (Vol. 48, pp. 270-299).
- Darweesh, T. M., & Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138, 139-145. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.12.032>
- Davies, K. R., Cherif, Y., Pazhani, G. P., Anantharaj, S., Azzi, H., Terashima, C., Fujishima, A., & Pitchaimuthu, S. (2021). The upsurge of photocatalysts in antibiotic micropollutants treatment: Materials design, recovery, toxicity and bioanalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (Vol. 48). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2021.100437>
- De Andrade, J. R., Oliveira, M. F., Da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2018). Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(9), 3103-3127. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05137>
- de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., & Féris, L. A. (2018). Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves

- modeling. *Journal of Cleaner Production*, 181, 145-154. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>
- de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., Soares, R. de P., & Féris, L. A. (2017). Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *Journal of Cleaner Production*, 161, 947-956. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.197>
- de Ilurdoz, M. S., Sadhwani, J. J., & Rebozo, J. V. (2022). Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment - a review. *Journal of Water Process Engineering*, 45. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102474>
- Delgado, N., Bermeo, L., Hoyos, D. A., Peñuela, G. A., Capparelli, A., Marino, D., Navarro, A., & Casas-Zapata, J. C. (2020). Occurrence and removal of pharmaceutical and personal care products using subsurface horizontal flow constructed wetlands. *Water Research*, 187. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116448>
- Delgado Espinosa, N. Y. (2019). *Diagnóstico y remoción de contaminantes emergentes en aguas superficiales y cloacales*.
- El-Gamel, N. E. A., Hawash, M. F., & Fahmey, M. A. (2012). Structure characterization and spectroscopic investigation of ciprofloxacin drug. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108(1), 253-262. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1584-8>
- Elorriaga, Y., Marino, D. J., Carriquiriborde, P., & Ronco, A. E. (2013). Human pharmaceuticals in wastewaters from urbanized areas of Argentina. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 90(4), 397-400. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0919-x>
- Fontana, M. A. (2018). *El medicamento como residuo, una aproximación a la problemática en la ciudad de Neuquén, Argentina*. [Tesis de maestría]. Revista de toxicología en línea, 43-105.
- França, D. B., Oliveira, L. S., Filho, F. G. N., Filho, E. C. S., Osajima, J. A., Jaber, M., & Fonseca, M. G. (2022). The versatility of montmorillonite in water remediation using adsorption: Current studies and challenges in drug removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107341>

- García Romero M. y Luque del Villar J. (2008) *Cálculo de la Fórmula de un Filosilicato a partir de su Análisis Químico*. En: Biblioteca Virtual del Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense, Madrid, España.
- Genç, N., & Dogan, E. C. (2015). Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice. *Desalination and Water Treatment*, 53(3), 785-793. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.842504>.
- Gennaro Alfonso R. (2003). *Remington: the science and practice of pharmacy* (20.^a ed.).
- Gezici, O., Kara, H., Ayar, A., & Topkafa, M. (2007). Sorption behavior of Cu(II) ions on insolubilized humic acid under acidic conditions: An application of Scatchard plot analysis in evaluating the pH dependence of specific and nonspecific bindings. *Separation and Purification Technology*, 55(1), 132-139. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.012>
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, F., Gilli, G., Zanotti, G., & Catti, M. (1992). *Fundamentals of crystallography* (Giacovazzo, C.). International Union of Crystallography.
- Gil, A., Assis, F. C. C., Albeniz, S., & Korili, S. A. (2011). Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1032-1040. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.078>
- Gil, A., Gandía, L. M., & Vicente, M. A. (2000). Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 42(1-2), 145-212. <https://doi.org/10.1081/CR-100100261>
- Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., & Vicente, M. A. (2010). Pillared clays and related catalysts. *Pillared Clays and Related Catalysts*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6670-4>
- Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., & Vicente, M. A. (2011). A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*, 53(2), 97-105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.09.018>
- Gil, A., Korili, S. A., & Vicente, M. A. (2008). Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 50(2), 153-221. <https://doi.org/10.1080/01614940802019383>

- Gil, A., & Montes, M. (1994). Analysis of the Microporosity in Pillared Clays. *Langmuir*, 10, 291-297.
- Gil, A., Santamaría, L., & Korili, S. A. (2018). Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes. *Colloids and Interface Science Communications*, 22, 25-28. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2017.11.007>
- Gil, A., Vicente, M. A., & Korili, S. A. (2005). Effect of the Si/Al ratio on the structure and surface properties of silica-alumina-pillared clays. *Journal of Catalysis*, 229(1), 119-126. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.013>
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3).
- Gonzalez Vidal, N., & Benedini, L. (s. f.). *¿Qué hacemos con los medicamentos vencidos?: Presente y futuro.*
- Gu, C., & Karthikeyan, K. G. (2005). Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. *Environmental Science and Technology*, 39(23), 9166-9173. <https://doi.org/10.1021/es051109f>
- Guggenheim, S., & Koster, A. F. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 433-443.
- Guo, X., & Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
- Gupta, A., & Garg, A. (2019). Adsorption and oxidation of ciprofloxacin in a fixed bed column using activated sludge derived activated carbon. *Journal of Environmental Management*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109474>
- Han, Y.-S., Matsumoto, H., & Yamanaka, S. (1997). Preparation of New Silica Sol-Based Pillared Clays with High Surface Area and High Thermal Stability. *Chem. Mater.*, 9, 2013-2018.
- Han, Y. S., Yamanaka, S., & Choy, -Jin-Ho. (1999). Acidic and Hydrophobic Microporous Clays Pillared with Mixed Metal Oxide Nano-Sols. *Journal of Solid State Chemistry*, 144, 45-52.

- Hatch, C. D., Wiese, J. S., Crane, C. C., Harris, K. J., Kloss, H. G., & Baltrusaitis, J. (2012). Water adsorption on clay minerals as a function of relative humidity: Application of BET and Freundlich adsorption models. *Langmuir*, 28(3), 1790-1803. <https://doi.org/10.1021/la2042873>
- Heller-Kallai, L. (2013). Thermally modified clay minerals. En *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 411-433). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00014-6>
- Hidalgo, N., Senese, A., Cano, E., & Sarquís, P. (2016). Caracterización y evaluación de la calidad de bentonitas provenientes de las provincias de San Juan y Río Negro (Argentina) para uso en industria petrolera y cerámica. *Boletín Geológico y Minero*, 127(4), 791-806. <https://doi.org/10.21701/bolgeomin.127.4.003>
- 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>
- Iborra, C. V., Cultrone, G., Cerezo, P., Aguzzi, C., Baschini, M. T., Vallés, J., & López-Galindo, A. (2006). Characterisation of northern Patagonian bentonites for pharmaceutical uses. *Applied Clay Science*, 31(3-4), 272-281. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.11.002>
- Ighalo, J. O., & Adeniyi, A. G. (2020). Mitigation of Diclofenac Pollution in Aqueous Media by Adsorption. *ChemBioEng Reviews*, 7(2), 50-64. <https://doi.org/10.1002/cben.201900020>
- Igwegbe, C. A., Oba, S. N., Aniagor, C. O., Adeniyi, A. G., & Ighalo, J. O. (2021). Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93, 57-77. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.023>
- Jackson, M. L. (1958). *Soil-Chemical-Analysis*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 498 p
- Johansen, R. T., & Dunning, H. N. (1960). *Water-vapor adsorption on clays*. Sixth National Conference on Clays and Clay Minerals.

- Kloprogge, J. T. (2017). Infrared and Raman Spectroscopies of Pillared Clays. En *Developments in Clay Science* (Vol. 8, pp. 411-446). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00012-6>
- Kraser, M. V. (2016). *Fuentes de contaminación: Un aporte al estudio de la calidad del agua del Arroyo Durán*.
- Kumar, M., & Mohapatra, S. (2022). *Impact of COVID-19 on Emerging Contaminants*. <https://doi.org/10.1007/978-981-19-1847-6>
- Lagaly, G., & Dékány, I. (2013). Colloid Clay Science. En *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 243-345). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00010-9>
- Lambert, J. F. (2018). Organic pollutant adsorption on clay minerals. En *Developments in Clay Science* (Vol. 9, pp. 195-253). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00007-X>
- Lawrence, J. R., Swerhone, G. D. W., Topp, E., Korber, D. R., Neu, T. R., & Wassenaar, L. I. (2007). Structural and functional responses of river biofilm communities to the nonsteroidal anti-inflammatory diclofenac. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(4), 573-582.
- Ley de prevención y control de la resistencia a los antimicrobianos Ley 27680*. (s. f.). Recuperado 17 de septiembre de 2023, de <https://www.boletinoficial.gob.ar/detalleAviso/primera/270118/20220824>
- Leyva Ramos, R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. En *Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones* (pp. 155-211).
- Lezehari, M., Baudu, M., Bouras, O., & Basly, J. P. (2012). Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads. *Journal of Colloid and Interface Science*, 379(1), 101-106. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.054>
- Li, L., Quinlivan, P. A., & Knappe, D. R. U. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40, 2085-2100.
- Li, Z., Hong, H., Liao, L., Ackley, C. J., Schulz, L. A., MacDonald, R. A., Mihelich, A. L., & Emard, S. M. (2011). A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloids*

and Surfaces B: Biointerfaces, 88(1), 339-344.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.07.011>

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>

Limpo, J., Rubio, J., & Oteo, J. L. (1993). Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 32(1), 31-35.

Liu, S., Wu, P., Yu, L., Li, L., Gong, B., Zhu, N., Dang, Z., & Yang, C. (2017). Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics. *Applied Clay Science*, 137, 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.002>

Liu, Y., Dong, C., Wei, H., Yuan, W., & Li, K. (2015). Adsorption of levofloxacin onto an iron-pillared montmorillonite (clay mineral): Kinetics, equilibrium and mechanism. *Applied Clay Science*, 118, 301-307. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.010>

Lofrano, G., Sacco, O., Venditto, V., Carotenuto, M., Libralato, G., Guida, M., Meric, S., & Vaiano, V. (2020). Occurrence and potential risks of emerging contaminants in water. En *Visible Light Active Structured Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminants: Science and Engineering* (pp. 1-25). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818334-2.00001-8>

Lombardi, B. (2004). *Caracterización y optimización de montmorillonitas de la Norpatagonia Argentina para su utilización como adsorbentes de pesticidas* [Tesis doctoral]. Universidad Nacional de la Plata.

Lombardi, B., Baschini, M., & Torres Sánchez, R. M. (2003a). Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Applied Clay Science*, 22(6), 309-312. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00121-2)

Lombardi, B., Baschini, M., & Torres Sánchez, R. M. (2003b). 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>

- Lombardi, B., Dapino, M. A., Montardit, P. R., & Torres Sánchez, R. M. (2001). *Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple* (pp. 251-256). Jornadas SAM - CONAMET - AAS.
- Lonappan, L., Brar, S. K., Das, R. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2016). Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. *Environment International*, 96, 127-138. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.014>
- Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1), 43-92. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6)
- Mabrouki, H., & Akretche, D. E. (2015). Diclofenac potassium removal from water by adsorption on natural and pillared clay. *Desalination and Water Treatment*, May, 37-41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.1002008>
- 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. En *Developments in Clay Science* (Vol. 8, pp. 107-149). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
- Maes, N., Heylen, I., Cool, P., & Vansant, E. F. (1997). The relation between the synthesis of pillared clays and their resulting porosity. *Applied Clay Science*, 12.
- Maged, A., Kharbish, S., Ismael, I. S., & Bhatnagar, A. (2020). Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(26), 32980-32997. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09267-1>
- Maggio, A. A., Jalil, M. E. R., Villarroel-Rocha, J., Sapag, K., & Baschini, M. T. (2022). Fe- and SiFe-pillared clays from a mineralogical waste as adsorbents of ciprofloxacin from water. *Applied Clay Science*, 220. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106458>
- Malay, O., Yilgor, I., & Menciloglu, Y. Z. (2013). Effects of solvent on TEOS hydrolysis kinetics and silica particle size under basic conditions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 67(2), 351-361. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3088-4>

- Malla, P., Yamanaka, S., & Komarneni, S. (1989). Unusual water vapor adsorption behavior of montmorillonite pillared with ceramic oxides. *Solid State Ionics*, 32(33), 354-362.
- Mangla, D., Annu, Sharma, A., & Ikram, S. (2022). Critical review on adsorptive removal of antibiotics: Present situation, challenges and future perspective. *Journal of Hazardous Materials*, 425.
- Marco-Brown, J. L., Areco, M. M., Torres Sánchez, R. M., & Dos Santos Afonso, M. (2014). Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: Kinetic and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 449(1), 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.038>
- Marco-Brown, J. L., Barbosa-Lema, C. M., Torres Sánchez, R. M., Mercader, R. C., & dos Santos Afonso, M. (2012). Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, 58, 25-33. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.004>
- Marco-Brown, J. L., Guz, L., Olivelli, M. S., Schampera, B., Torres Sánchez, R. M., Curutchet, G., & Candal, R. (2018). New insights on crystal violet dye adsorption on montmorillonite: Kinetics and surface complexes studies. *Chemical Engineering Journal*, 333, 495-504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.172>
- Meier, L. P., & Kahr, G. (1999). Determination of the cation exchange capacity (cec) of clay minerals using the complexes of copper(ii) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 47(3), 38-388.
- Mermut, A. R., & Cano, A. F. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 381-386.
- Michot, L. J., & Villiérás, F. (2013). Surface Area and Porosity. En *Developments in Clay Science* (Vol. 5, Número C, pp. 319-332). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00012-3>
- Molina, F. V. (2014). *Soil colloids, properties and ion binding*.
- Mollard, N. (2018). *Disposición final de medicamentos. De la indiferencia a la responsabilidad extendida del productor*.

- Molu, Z. B., & Yurdakoç, K. (2010). Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(1-2), 50-60. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.027>
- Morales-Echevarría, C., George -De Armas, E. A., López-Guerra, S., Juan, V.-T., & Alonso-Pérez, A. (2015). Caracterización de rocas arcillosas sello por microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos x. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 46, 9-15.
- Muñoz, H. J., Blanco, C., Gil, A., Vicente, M. ángel, & Galeano, L. A. (2017). Preparation of Al/Fe-pillared clays: Effect of the starting mineral. *Materials*, 10(12). <https://doi.org/10.3390/ma10121364>
- Muñoz, H. J., Vallejo, C., Blanco, C., Gil, A., Vicente, M. Á., Ramírez, J. H., & Galeano, L. A. (2018). 10 kg scaled-up preparation of Al/Fe-pillared clay CWPO catalysts from concentrated precursors. *Green Chemistry*, 20(22), 5196-5208. <https://doi.org/10.1039/c8gc02445f>
- Murray, H. H. (2007). *APPLIED CLAY MINERALOGY Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays* (1.^a ed.). Elsevier.
- Musie, W., & Gonfa, G. (2023). Thermal activation, characterization and performance evaluation of Ethiopian bentonite for sodium removal. *Water Science and Technology*, 87(4), 998-1008. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.031>
- Musso, T. B., Francisca, F. M., Pettinari, G., & Roehl, K. E. (2016). Suitability of a cretaceous natural Na-bentonite as construction material for landfill liners. *Environmental Engineering and Management*, 15(11), 2519-2528.
- Musso, T. B., Parolo, M. E., Pettinari, G., & Francisca, F. M. (2014). Cu(II) and Zn(II) adsorption capacity of three different clay liner materials. *Journal of Environmental Management*, 146, 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.026>
- Musso, T. B., Roehl, K. E., Pettinari, G., & Vallés, J. M. (2010). Assessment of smectite-rich claystones from Northpatagonia for their use as liner materials in landfills. *Applied Clay Science*, 48(3), 438-445. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.001>
- Musso, T., Concheyro, A., & Pettinari, G. (2012). Mineralogía de arcillas y nanofósiles calcáreos de las formaciones Jagüel y Roca en el sector oriental del lago pellegrini, cuenca

- Neuquina, República Argentina. *Andean Geology*, 39(3), 511-540.
<https://doi.org/10.5027/andgeoV39n3-a08>
- 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, pp. 8-36. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.028>
- Ngulube, T., Gumbo, J. R., Masindi, V., & Maity, A. (2017). An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management* (Vol. 191, pp. 35-57). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.031>
- Onaga Medina, F. M., Aguiar, M. B., Parolo, M. E., & Avena, M. J. (2021). Insights of competitive adsorption on activated carbon of binary caffeine and diclofenac solutions. *Journal of Environmental Management*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111523>
- Ondarza, P. M., Haddad, S. P., Avigliano, E., Miglioranza, K. S. B., & Brooks, B. W. (2019). Pharmaceuticals, illicit drugs and their metabolites in fish from Argentina: Implications for protected areas influenced by urbanization. *Science of the Total Environment*, 649, 1029-1037. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.383>
- Ooka, C., Yoshida, H., Suzuki, K., & Hattori, T. (2004). Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 67(2-3), 143-150.
- ORDENANZA N° 13633. (s. f.). Recuperado 17 de septiembre de 2023, de http://www.cdnqn.gov.ar/inf_legislativa/digesto/digesto/ordenanzas/13633.htm
- Palomo, M. E., Ballesteros, M. P., & Frutos, P. (1999). Analysis of diclofenac sodium and derivatives. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 21, 83-94.
- Paredes, F., & Roca, J. J. (2004). Acción de los antibióticos. *Offarm*, 23(3).
- Parolo, M. E. (2010). *Minerales arcillosos de la NorPatagonia Argentina en la retención de compuestos orgánicos que impactan sobre la salud humana y el medio ambiente* [Tesis Doctoral] Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

- Parolo, M. E., Avena, M. J., Pettinari, G. R., & Baschini, M. T. (2012). Influence of Ca^{2+} on tetracycline adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368(1), 420-426. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.079>
- Parolo, M. E., Savini, M. C., Vallés, J. M., Baschini, M. T., & Avena, M. J. (2008). Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Applied Clay Science*, 40(1-4), 179-186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.08.003>
- Patel, H. (2022). Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(10). <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03492-y>
- Pecharsky, V., & Zapalij, P. (2005). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science+Business Media, Inc.
- Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., & Rodriguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, 237, 408-423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>
- Petit, S., & Madejova, J. (2013). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. En *Developments in Clay Science* (Vol. 5, Número C, pp. 213-231). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00009-3>
- Piotr Rezca, W. B. (2016). Occurrence of antibiotics in the environment. *Technical Transactions. Environment Engineering*, 133-143. <https://doi.org/10.4467/2353737XCT.16.203.5952>
- Polianciuc, S. I., Gurzău, A. E., Kiss, B., Georgia Ștefan, M., & Loghin, F. (2020). Antibiotics in the environment: causes and consequences. *Medicine and Pharmacy Reports*, 93(3), 231-240. <https://doi.org/10.15386/mpr-1742>
- Polla, G. M., Dufilho, A. C., & Horne, F. (2006). Optimización de requisitos de tratamiento de aguas residuales basado en la calidad del agua de acuerdo con el uso del cuerpo receptor: caso río Neuquén, Patagonia, Argentina. *Ingeniería hidráulica en México*, XXI(3), 33-42.
- Pulingam, T., Parumasivam, T., Gazzali, A. M., Sulaiman, A. M., Chee, J. Y., Lakshmanan, M., Chin, C. F., & Sudesh, K. (2022). Antimicrobial resistance: Prevalence, economic

- burden, mechanisms of resistance and strategies to overcome. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 170. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2021.106103>
- Rajapaksha, A. U., Dilrukshi Premarathna, K. S., Gunarathne, V., Ahmed, A., & Vithanage, M. (2019). Sorptive removal of pharmaceutical and personal care products from water and wastewater. *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants* (pp. 213-238). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00009-3>
- Reichert, G., Hilgert, S., Fuchs, S., & Azevedo, J. C. R. (2019). Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. *Environmental Pollution*, 255. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113140>
- Río Negro a la cabeza de la producción de bentonita. (2019, marzo 20). Diario Rio Negro. <https://www.rionegro.com.ar/rio-negro-a-la-cabeza-de-la-produccion-de-bentonita-928660/>
- Rizvi, S. G., & Ahammad, S. Z. (2022). COVID-19 and antimicrobial resistance: A cross-study. *Science of the Total Environment* (Vol. 807). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150873>
- Roca Jalil, M. E. (2015). *Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas* [Tesis Doctoral] Universidad Nacional de San Luis.
- Roca Jalil, M. E., Baschini, M., & Sapag, K. (2015). Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Applied Clay Science*, 114, 69-76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.010>
- Roca Jalil, M. E., Baschini, M., & Sapag, K. (2017). Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using pillared clays. *Materials*, 10(12). <https://doi.org/10.3390/ma10121345>
- Roca Jalil, M. E., Toschi, F., Baschini, M., & Sapag, K. (2018). Silica pillared montmorillonites as possible adsorbents of antibiotics from water media. *Applied Sciences*, 8(8). <https://doi.org/10.3390/app8081403>
- Roca Jalil, M. E., Vieira, R. S., Azevedo, D., Baschini, M., & Sapag, K. (2013). Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, 71, 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.11.005>

- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Romero-Pérez, A., Infantes-Molina, A., Jiménez-López, A., Jalil, E. R., Sapag, K., & Rodríguez-Castellón, E. (2012). Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions. *Catalysis Today*, 187(1), 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.12.020>
- 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, 150-158. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.014>
- Rothlin, R. P. (1999). Quinolonas-Revisión histórica. *Medicina*, 59, 3-7.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Llewellyn, P. (2013). Thermal Analysis. En *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 361-379). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00014-7>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications* (2.^a ed.). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375067-9.09978-2>
- Russell, J. N., & Yost, C. K. (2021). Alternative, environmentally conscious approaches for removing antibiotics from wastewater treatment systems. *Chemosphere*, 263, 128177. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128177>
- Salles, F., Beurroies, I., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Denoyel, R., & Damme, H. Van. (2008). A calorimetric study of mesoscopic swelling and hydration sequence in solid Na-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 39(3-4), 186-201. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.06.001>
- Santos, P. S. (1989) *Ciência e Tecnologia de Argilas*, v. 1 (2^a ed.) Edgard Blücher Ltda,
- Schoonheydt, R. A., Johnston, C. T., & Bergaya, F. (2018). Clay minerals and their surfaces. *Developments in Clay Science*, 9, 1-21. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00001-9>
- Schoonheydt, R. A., Pinnavaia, T., Lagaly, G., & Gangas, N. (1999). Pillared clays and pillared layered solids. *Pure Appl. Chem*, 71(12), 2367-2371.

- Septian, A., Oh, S., & Shin, W. S. (2018). Sorption of antibiotics onto montmorillonite and kaolinite: competition modeling. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 40(22), 2940-2953. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1459870>
- Sing, K. S. W. (1968). Empirical method for analysis of adsorption isotherms. *Chemistry and Industry*.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., & Mora Lugo, E. de la. (2015). *Fundamentos de química analítica (9ª ed.)*.
- Sotelo, J. L., Rodríguez, A., Álvarez, S., & García, J. (2012). Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(7), 967-974. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>
- Sotelo Sancho, J. L., Rodríguez, A., Torrellas, S. Á., & García Rodríguez, J. (2012). Removal of an emerging pharmaceutical compound by adsorption in fixed bed column. *Desalination and Water Treatment*, 45(1-3), 305-314. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.692062>
- Stachelek, M., Zalewska, M., Kawecka-Grochocka, E., Sakowski, T., & Bagnicka, E. (2021). Overcoming bacterial resistance to antibiotics: The urgent need – A review. *Annals of Animal Science*, 21(1), 63-87. <https://doi.org/10.2478/aoas-2020-0098>
- Takahama, K., Yokoyama, M., Hirao, S., Yamanaka, S., & Hattori, M. (1992). Supercritical drying of SiO₂-TiO₂ sol-pillared clays. *Journal of materials science*, 27.
- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes emergentes en aguas: metabolitos de fármacos. Una revisión. *Facultad de Ciencias Básicas*, 80-101.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Toschi, F. (2019). *Modelado cfd de lechos fluidizados bajo diferentes regímenes para procesos de interés en la norpatagonia argentina* [Tesis Doctoral] Universidad Nacional de la Plata.
- Treybal, R. E. (2000). *Operaciones de transferencia de masa* (2.ª ed.). México: McGraw-Hill Interamericana.

- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
- Urruchurto, C. M., Carriazo, J. G., Osorio, C., Moreno, S., & Molina, R. A. (2013). Spray-drying for the preparation of Al-Co-Cu pillared clays: A comparison with the conventional hot-drying method. *Powder Technology*, 239, 451-457. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.02.033>
- Valdés, M. E., Marino, D. J., Wunderlin, D. A. Iberto, Somoza, G. M. anuel, Ronco, A. E. stela, & Carriquiriborde, P. (2015). Screening concentration of E1, E2 and EE2 in sewage effluents and surface waters of the “Pampas” region and the “Río de la Plata” estuary (Argentina). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94(1), 29–33. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1417-0>
- Valdés, M. E., Santos, L. H. M. L. M., Rodríguez Castro, M. C., Giorgi, A., Barceló, D., Rodríguez-Mozaz, S., & Amé, M. V. (2021). Distribution of antibiotics in water, sediments and biofilm in an urban river (Córdoba, Argentina, LA). *Environmental Pollution*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116133>
- Valdez-Carrillo, M., Abrell, L., Ramírez-Hernández, J., Reyes-López, J. A., & Carreón-Diazconti, C. (2020). Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10842-9>
- Valverde, J. L., Romero, A., Romero, R., Garcia, P. B., Sanchez, M. L., & Asencio, I. (2005). Preparación de pilareados con Fe. *Clays and Clay Minerals*, 53(6), 613-621.
- Vargas-Berrones, K., Bernal-Jácome, L., Díaz de León-Martínez, L., & Flores-Ramírez, R. (2020). Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of under-studied EPs, case of study -Nonylphenol-. *Science of the Total Environment*, 726. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138493>
- Vicente, M. A., Gil, A., & Bergaya, F. (2013). Pillared clays and clay minerals. En *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 523-557). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00017-1>

- Villarroel-Rocha, J., Barrera, D., Blanco, A. A. G., Eugenia, M., Jalil, R., & Sapag, K. (2013). Importance of the α -plot Method in the Characterization of Nanoporous Materials. *Adsorption Science & Technology*, 31(2/3), 165-183.
- Wang, G., Zhang, S., Wang, J., Ma, S., Lu, X., & Komarneni, S. (2016). Synthesis of porous Al pillared montmorillonite after pre-intercalation with dodecylamine: textural and thermal properties. *Journal of Porous Materials*, 23(6), 1687-1694. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0276-y>
- 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>
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>
- Wu, H., Xie, H., He, G., Guan, Y., & Zhang, Y. (2016). Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 119, 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.001>
- Yamanaka, & Hattori. (1988). Iron oxide Pillared Clay. *Catalysis Today*, 2, 261-270.
- Yamanaka, S., Doi, T., Sako, S., & Hattori, M. (1984). High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite. *Mat. Res. Bull.*, 19(2), 161-168.
- Yamanaka, S., Malla, P. B., & Komarneni, S. (1990). Water Adsorption Properties of Alumina Pillared Clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 134(1).
- Yan, L., Roth, C. B., & Low, P. F. (1996). Changes in the Si-O Vibrations of Smectite Layers Accompanying the Sorption of Interlayer Water. *Langmuir*, 12(18), 4421-4429.
- Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Tao, Q., Fan, M., Liu, Z., Zhu, J., He, H., & Chen, T. (2008). A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324(1-2), 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.076>

- Zeng, L., Wang, S., Peng, X., Geng, J., Chen, C., & Li, M. (2013). Al-Fe PILC preparation, characterization and its potential adsorption capacity for aflatoxin B1. *Applied Clay Science*, 83-84, 231-237. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.040>
- Zhao, Y., Gu, X., Li, S., Han, R., & Wang, G. (2015). Insights into tetracycline adsorption onto kaolinite and montmorillonite: experiments and modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(21), 17031-17040. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4839-2>
- Zhu, H. Y., Gao, W. H., & Vassant, E. F. (1995). The porosity and water adsorption of alumina pillared montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 171, 377-385.
- Zhu, Q., Moggridge, G. D., & D'Agostino, C. (2016). Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 2: Kinetics and diffusion analysis. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1223-1233. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.087>
- Ziarrusta, H., Mijangos, L., Irazola, M., Prieto, A., Etxebarria, N., Anakabe, E., Olivares, M., & Zuloaga, O. (2018). Ciprofloxacin by-products in seawater environment in the presence and absence of gilt-head bream. *Chemosphere*, 197, 560-568. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.069>