

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE

FACULTAD DE INGENIERÍA



PROYECTO INTEGRADOR PROFESIONAL PARA OBTENER EL TÍTULO
DE INGENIERA QUÍMICA

REMOCIÓN DE CAFEÍNA Y DICLOFENAC
UTILIZANDO MATERIALES ADSORBENTES
ARCILLOSOS REGIONALES

Julia Simonella y María Celina Somaruga

Directora: Dra. Florencia Toschi

Co-directora: Dra. Maria Eugenia Roca Jalil

2026 – Neuquén, Argentina

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer especialmente a Flor y Euge por acompañarnos, por todo lo que nos enseñaron y por compartir sus conocimientos con nosotras. Gracias por cada momento, por los mates que aliviaron cansancios y las risas, que sin dudas hicieron de esta una experiencia divertida, única y enriquecedora. Ustedes hicieron que aprender sea también un acto de alegría.

A nuestras familias, que fueron nuestro sostén incondicional, gracias por siempre acompañarnos, apoyarnos, motivarnos y celebrar cada pequeño logro.

A nuestros amigos y compañeros, que nos contuvieron y acompañaron, con quienes compartimos extensas jornadas de estudio donde las palabras de aliento nos ayudaron y empujaron a seguir adelante.

A la Universidad Nacional del Comahue y la educación pública, por brindarnos las herramientas y oportunidades para desarrollar nuestra carrera profesional.

Sin todos ustedes hoy no estaríamos acá.

Julia y Celina.

RESUMEN

Estudios recientes han evidenciado una creciente presencia de contaminantes emergentes en medios acuáticos, particularmente productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs), los cuales han adquirido particular relevancia debido a su uso extendido, persistencia ambiental y potencial impacto ecotoxicológico. Estos compuestos ingresan al ambiente acuático principalmente a través de efluentes urbanos, industriales y agropecuarios, debido a la limitada eficiencia de los tratamientos convencionales. Sus principales fuentes incluyen el uso de fármacos en la producción agropecuaria, la excreción humana y animal, y los residuos de productos sanitarios y domésticos.

Con el propósito de aportar al abordaje de una problemática ambiental que, a pesar de su creciente relevancia, continúa siendo escasamente considerada tanto en la investigación científica como en los marcos regulatorios vigentes, el presente trabajo se enfoca en el tratamiento de dos contaminantes emergentes, la cafeína y el diclofenac, mediante procesos de adsorción empleando materiales arcillosos. La elección de esta tecnología se debe a su bajo costo, facilidad de implementación y amplia disponibilidad, lo que la posiciona como una alternativa prometedora frente a métodos convencionales que suelen implicar mayores requerimientos técnicos y económicos.

Para el desarrollo experimental se seleccionó la arcilla natural RHF, debido a su alta disponibilidad regional, bajo costo y adecuadas propiedades fisicoquímicas para procesos de adsorción. Con el objetivo de optimizar su desempeño, la RHF fue sometida a diversas modificaciones fisicoquímicas, incluyendo tratamiento ácido (RHF H⁺), pilarización con hierro (FePILC) y silanización (RHF S), de forma tal de incrementar su acidez superficial, su área específica y el grado de funcionalización química de sus sitios activos.

Los resultados obtenidos evidenciaron para la adsorción de diclofenac (DCF), que las arcillas modificadas FePILC y RHF H⁺ presentaron los mayores valores de capacidad adsorbente, alcanzando 39,17 mg/g y 34,14 mg/g, respectivamente. En el caso de la cafeína (CF), la arcilla RHF H⁺ mostró el mejor rendimiento, con una capacidad de 29,07 mg/g, mientras que la FePILC registró un valor notablemente menor (17,89 mg/g). Además, se observó que los tratamientos fisicoquímicos implementados modifican de manera diferencial la afinidad de la arcilla hacia cada uno de los fármacos evaluados, destacándose la RHF H⁺ por su desempeño global y la FePILC por su elevada eficiencia específica frente al DCF.

Palabras clave: adsorción, arcillas modificadas, diclofenac, cafeína

ABSTRACT

Recent studies have demonstrated an increasing presence of emerging contaminants in aquatic environments, particularly pharmaceutical and personal care products (PPCPs), which have gained significant relevance due to their widespread use, environmental persistence, and potential ecotoxicological impact. These compounds enter aquatic systems primarily through urban, industrial, and agricultural effluents, owing to the limited efficiency of conventional treatment processes. Their main sources include the use of pharmaceuticals in agricultural production, human and animal excretion, and residues from domestic and sanitary products.

With the aim of contributing to the understanding of an environmental issue that, despite its growing importance, remains insufficiently addressed in both scientific research and current regulatory frameworks, the present study focuses on the treatment of two emerging contaminants—caffeine and diclofenac—through adsorption processes employing clay-based materials. The choice of this technology is based on its low cost, ease of implementation, and widespread availability, positioning it as a promising alternative to conventional methods that typically entail greater technical and economic requirements.

For the experimental development, the natural RHF clay was selected due to its high regional availability, low cost, and suitable physicochemical properties for adsorption processes. In order to optimize its performance, the RHF clay underwent various physicochemical modifications, including acid treatment (RHF H⁺), iron pillaring (FePILC), and silanization, with the objective of enhancing its surface acidity, specific surface area, and the degree of chemical functionalization of its active sites.

The results obtained showed that, for diclofenac (DCF) adsorption, the modified clays FePILC and RHF H⁺ exhibited the highest adsorption capacities, reaching 39,17 mg/g and 34,14 mg/g, respectively. In the case of caffeine (CF), the RHF H⁺ clay demonstrated the best performance, with an adsorption capacity of 29,07 mg/g, whereas the FePILC recorded a notably lower value (17,89 mg/g). Additionally, the physicochemical treatments applied were found to differentially modify the affinity of the clay toward each of the evaluated pharmaceuticals, with RHF H⁺ standing out for its overall performance and FePILC for its high specific efficiency in the removal of DCF.

Keywords: adsorption, modified clays, diclofenac, caffeine

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
2	OBJETIVOS	9
2.1	Objetivos Generales	9
2.2	Objetivos Particulares	9
3	MATERIALES Y MÉTODOS	10
3.1	Materiales	10
3.1.1	Cafeína (adsorbato).....	10
3.1.2	Diclofenac (adsorbato).....	13
3.1.3	Arcillas (Adsorbentes)	17
3.2	Técnicas de caracterización	29
3.2.1	Espectroscopia infrarroja (FTIR)	29
3.3	Técnicas de cuantificación	30
3.3.1	Espectroscopía de absorción ultravioleta (UV).....	30
3.4	Adsorción	32
3.4.1	Curva de calibración	35
3.4.2	Cinéticas de adsorción	36
3.4.3	Isotermas de adsorción.....	38
4	RESULTADOS	42
4.1	Caracterización de arcillas	42
4.1.1	Arcilla Natural (RHF)	42
4.1.2	Arcilla Ácida (RHF H ⁺)	42
4.1.3	Arcilla Silanizada (RHF S)	42
4.1.4	Arcilla Pilareada (FePILC)	42
4.1.5	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	42
4.2	Caracterización y método de cuantificación de los adsorbatos	44
4.2.1	Cafeína (CF).....	44
4.2.2	Diclofenac (DCF).....	46
4.3	Análisis de Adsorción	47
4.3.1	Pruebas de adsorción de los adsorbentes	47
4.3.2	Cinéticas de Adsorción	49
4.3.3	Isotermas de adsorción.....	53
4.3.4	Análisis de complejos	57
5	CONCLUSIONES	59
6	BIBLIOGRAFÍA	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Ruta y origen de los contaminantes emergentes en cuerpos de agua (Adaptado de Gogoi et al., 2018).	4
Figura 1.2: Principales depósitos de la cuenca sedimentaria neuquina (extraído de Lombardi, 2004).	7
Figura 3.1: Diagrama de distribución de especies de la Cafeína a 24°C.	12
Figura 3.2: Estructura de las especies del diclofenac (Extraído de Balmaceda Aquino, 2021).	16
Figura 3.3: Diagrama distribución de especies del diclofenac a 24°C.	16
Figura 3.4: Representación esquemática de las capas tetraédricas (superior) y octaédrica (inferior) (Extraído de Picasso & Sun Kou, 2008).	18
Figura 3.5: Representación de la unión entre tetraedro y el octaedro a través de oxígenos comunes (Adaptado de Vargas Rodríguez, 2008).	19
Figura 3.6: A- Capa de mineral arcilloso. B- Partícula formadas por apilamiento, translación y deformación de capas. C- Agregado de partículas. D- Arreglo de agregados que generan poros (Extraído de Bergaya et al., 2006).	20
Figura 3.7: Estructura de la montmorillonita (Adaptado de Kaur & Datta, 2014).	24
Figura 3.8: Estructura viniltrimetoxisilano (VTMS).	26
Figura 3.9: Representación esquemática de una posible unión covalente entre moléculas de aminosilano y grupos OH de la superficie de la montmorillonita (Extraído de Huskić et al., 2013).	26
Figura 3.10: Esquema de arcillas pilareadas a partir de una montmorillonita (Extraído de Balmaceda Aquino, 2021).	28
Figura 3.11: Diagrama esquemático de un interferómetro en un espectrómetro IR (Extraído de Wade, 2012).	30
Figura 3.12: Espectro electromagnético.	31
Figura 3.13: Diagrama esquemático de un espectrofotómetro ultravioleta (Extraído de Wade, 2012).	32
Figura 3.14: Esquema fenómeno de adsorción.	33
Figura 3.15: Tipos de isothermas.	38
Figura 4.1: Espectro IR de arcillas RHF, RHF H ⁺ y FePILC.	43
Figura 4.2: Espectro FTIR de la CF.	45
Figura 4.3: Espectro de absorción de CF a distintas concentraciones y su curva de calibración.	45
Figura 4.4: Espectro FTIR del DCF.	46

- Figura 4.5:** Espectro de absorción de DCF a distintas concentraciones y su curva de calibración. 47
- Figura 4.6:** Cantidades adsorbidas de CF (Izquierda) y DCF (Derecha) sobre los materiales estudiados. 48
- Figura 4.7:** Cinéticas de adsorción de CF con RHF H⁺ (Izquierda) y con FePILC (Derecha). 49
- Figura 4.8:** Ajustes cinética de adsorción al Modelo Intra-partícula para CF con RHF H⁺ (Izquierda) y FePILC (Derecha). 50
- Figura 4.9:** Cinéticas de adsorción de DCF con RHF H⁺ (Izquierda) y FePILC (Derecha). 51
- Figura 4.10:** Ajustes cinética de adsorción al Modelo Intra-partícula para DCF con RHF H⁺ (Izquierda) y FePILC (Derecha). 52
- Figura 4.11:** Isoterma de adsorción de CF con RHF H⁺ (Izquierda) y FePILC (Derecha). 54
- Figura 4.12:** Isoterma de adsorción de DCF con RHF H⁺ (Izquierda) y FePILC (Derecha). 56
- Figura 4.13:** Espectros FTIR de la CF, arcillas RHF H⁺ y FePILC y sus respectivos complejos de adsorción. 58
- Figura 4.14:** Espectros FTIR del DCF, arcillas RHF H⁺ y FePILC y sus respectivos complejos de adsorción. 59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1: Estructura molecular y propiedades de la cafeína.	11
Tabla 3.2: Tipos de enlaces de la CF.	13
Tabla 3.3: Estructura molecular y propiedades del diclofenac.	14
Tabla 3.4: Tipos de enlaces del DCF.	15
Tabla 3.5: Clasificación para filosilicatos.	21
Tabla 4.1: Parámetros modelo de difusión intra-partícula para la CF.	51
Tabla 4.2: Parámetros modelo de difusión intra-partícula para el DCF.	52
Tabla 4.3: Parámetros de los modelos de isothermas para la CF.	54
Tabla 4.4: Parámetros de los modelos de isothermas para el DCF.	57

1 INTRODUCCIÓN

Como consecuencia del rápido crecimiento de urbanizaciones, el aumento de actividades antropogénicas y del creciente consumo de sustancias utilizadas para mejorar la salud y la calidad de vida de la sociedad moderna, se introducen constantemente sustancias contaminantes al medio ambiente. Si a esto se suma el escaso monitoreo, control, regulación y planificación ambiental, es de esperar que estas sustancias afecten específicamente a las aguas subterráneas y superficiales, comprometiendo a este recurso natural esencial para el ser humano y los ecosistemas (Geissen et al., 2015; UNESCO, 2019; Abdulrazaq et al., 2020).

En los últimos años, estudios realizados sobre agua potable, aguas residuales, superficiales y subterráneas, así como en plantas de tratamiento, han mostrado la presencia de nuevas sustancias antropogénicas (Cabeza et al., 2012; Samaras et al., 2013; Valdez-Carrillo et al., 2020). Estas sustancias, generadas directa o indirectamente por la actividad humana, se denominan *contaminantes emergentes*. El término emergente hace referencia a contaminantes cuya aparición es reciente o cuyo impacto ambiental aún no ha sido completamente evaluado, lo que implica que sus consecuencias son impredecibles. Sin embargo, la detección de trazas en fuentes hídricas a nivel global ha despertado una creciente preocupación (Chinnaiyan et al., 2018), ya que en muchos países aún no se encuentran reguladas (Sauvé & Desrosiers, 2014).

Diversos estudios han evidenciado que estas sustancias pueden permanecer en el ambiente durante largos períodos. Esto se debe a que pueden sufrir modificaciones estructurales mediante procesos bióticos y abióticos, como la fotólisis, hidrólisis y biotransformación. Además, pueden generar metabolitos o subproductos que, en algunos casos, resultan más tóxicos o con mayor capacidad de bioacumulación que los compuestos originales (Montes-Grajales et al., 2017; Martín Escobar, 2019).

Países como USA, Japón, Reino Unido, Finlandia, España y Argentina han documentado la presencia de contaminantes emergentes en distintos cuerpos de agua con concentraciones en el rango de ng/L o µg/L (Carballa et al., 2004; Gogoi et al., 2018; Beamud et al., 2024; Sandoval et al., 2024), niveles suficientes para provocar efectos adversos y riesgos en la salud humana, la fauna y la flora (Marasco Júnior et al., 2019). En suelos y sedimentos, se han reportado concentraciones de hasta g/kg (Hernando et al., 2006; Barceló & López de Alda, 2008). En

respuesta a esta problemática, algunos países han establecido organismos especializados para el monitoreo y regulación del descarte de estas sustancias, como, por ejemplo, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) en Estados Unidos (Marasco Júnior et al., 2019).

Los contaminantes emergentes (CEs) pueden ser clasificados en farmacéuticos (medicamentos prescritos e ilegales), productos de cuidado personal, tales como cosméticos, desinfectantes y cafeína, productos químicos industriales, productos de desinfección, toxinas de algas y biocidas y sus metabolitos (pesticidas) (Abdulrazaq et al., 2020). Entre estos, los productos farmacéuticos y de cuidado personal, conocidos como PPCPs por sus siglas en inglés (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*), revisten particular interés. Algunos ejemplos son los analgésicos, antiinflamatorios y antibióticos, incluidos el ibuprofeno y el diclofenac, así como otras sustancias tales como la cafeína, que han sido detectadas en aguas potables, residuales y en algunos casos en las salidas de plantas de tratamiento, como se evidenció en un estudio realizado en la ciudad de Bariloche, en el cual se detectó una concentración de cafeína de 41728 ng.L⁻¹ y 1500 ng.L⁻¹ aproximadamente de diclofenac. Esta presencia se debe principalmente a la ineficiencia de los procesos convencionales de remoción en las plantas de tratamiento (Hernando et al., 2006; Barceló & López de Alda, 2008; Marasco Júnior et al., 2019; Beamud et al., 2024).

La cafeína (CF) es un alcaloide psicoactivo de consumo masivo que se encuentra en numerosos productos farmacéuticos, bebidas, alimentos y cosméticos. Su producción mundial ha llegado a casi nueve millones de toneladas anuales, lo que representa un incremento de un millón de toneladas en la última década según lo reportado por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, 2015). Se estima que aproximadamente el 80% de la población mundial consume a diario productos que contienen cafeína (Samoggia & Rezzaghi, 2021). Además, este compuesto es adicionado a diversos analgésicos y antipiréticos para potenciar el efecto de alivio del dolor. Si bien solamente entre el 1% y el 5% de la cafeína ingerida es eliminada del organismo sin metabolizar a través de la orina, su presencia en cuerpos de agua es significativa, particularmente en aguas residuales, en las que se han reportado concentraciones de hasta 1500 ng/L, mostrando un crecimiento en las últimas dos décadas (Daneshvar et al., 2012; Sauvé et al., 2012; Ramírez & Rivera, 2017; Marasco Júnior et al., 2019; Korekar et al., 2020). Este fenómeno ocurre tanto en países productores de café como en aquellos que no lo cultivan, pero que presentan un alto consumo poblacional (Cruz et

al., 2016; Vieira et al., 2022). Según lo reportado por diversos autores, la cafeína es el CE con mayor presencia en aguas subterráneas y superficiales en comparación con otros PPCPs. Al tener su origen en el sector urbano, su presencia es casi exclusivamente debida al consumo humano y por ello, puede ser utilizado como un indicador de contaminación antropogénica en el ambiente (Álvarez Torrellas, 2014; Sui et al., 2015; Toniciolli Rigueto et al., 2020; Cabrera Silva, 2020).

El diclofenac sódico (DCFS) se elimina del organismo a través de la excreción urinaria y biliar. Se estima que aproximadamente el 35% de la dosis administrada se elimina por vía biliar, mientras que el 65% restante se excreta por la orina (Ulubay et al., 2018). A pesar de su alta tasa de metabolización, el diclofenac (DCF) ha sido detectado en diversos cuerpos de agua, ya que tanto el fármaco sin metabolizar como sus productos de transformación pueden persistir en el ambiente aún en pequeñas concentraciones, debido a su baja biodegradabilidad y resistencia a los tratamientos convencionales de depuración de plantas de aguas residuales. Por lo tanto, su presencia es recurrente en aguas residuales procedentes de la industria farmacéutica, efluentes hospitalarios y, en menor medida, en descargas domésticas, lo que contribuye a su acumulación en ecosistemas acuáticos.

Aunque aún hay incertidumbre acerca de la presencia e impacto de estos compuestos en el medio ambiente, la flora, fauna, y en la salud humana, representan un riesgo ecotoxicológico significativo (Roig Bondia, 2014; Bhadra et al., 2016; Martínez-Costa et al., 2018; Maia et al., 2019; Ighalo & Adeniyi, 2020). Se ha demostrado que, en concentraciones relevantes, los PPCPs presentan efectos negativos para el medio ambiente. Estos compuestos afectan tanto a especies acuáticas como a insectos terrestres, provocando consecuencias como mortalidad, disminución de la capacidad general de respuesta al estrés, inducción de estrés oxidativo y peroxidación lipídica, alteración de las reservas energéticas y de la actividad metabólica, así como efectos neurotóxicos. Además, puede causar alteraciones en los procesos de reproducción y desarrollo, modificar procesos e interacciones ecológicas y las relaciones entre organismos y alterar el sistema endocrino, afectando las funciones hormonales. Esta disrupción puede provocar la feminización, hermafroditismo, disminución de la fertilidad y de la eficacia del apareamiento, y también puede aumentar el riesgo de desarrollar diferentes tipos de cáncer (Martín Escobar, 2019). También se evidenció que estos compuestos afectan negativamente a la actividad microbiana y a funciones ecológicas clave. Por ejemplo, se ha reportado la

reducción en la respiración microbiana cuando son expuestos compuestos como cafeína (53%), ciprofloxacina (91%), cimetidina (51%) y difenhidramina (63%), así como una supresión casi total de la fotosíntesis (99%), lo que compromete la producción primaria y el equilibrio trófico en los ecosistemas acuáticos (Richmond et al., 2017).

Las principales rutas de ingreso de estos contaminantes a los medios acuáticos son las aguas residuales, que incluyen las urbanas (domésticas y hospitales), las industriales y las de origen agrícola o ganadero (Barceló & López de Alda, 2008). Estas aguas, una vez generadas, son tratadas en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) o, en algunos casos, son directamente descargadas en cuerpos de agua. En América Latina, solo el 30% de las aguas residuales son tratadas antes de ser vertidas nuevamente a los ríos. En el caso de Argentina, menos del 20% de las aguas residuales reciben algún tipo de tratamiento previo a su descarga (Yee-Batista, 2013). Entre las fuentes más comunes se encuentran la administración de medicamentos a animales de producción y cultivos, así como la orina y materia fecal de animales y seres humanos que han ingerido o se les ha administrado por algún tratamiento, además del descarte de medicamentos, insumos o alimentos no utilizados, que pueden o no estar vencidos (Figura 1.1).



Figura 1.1: Ruta y origen de los contaminantes emergentes en cuerpos de agua (Adaptado de Gogoi et al., 2018).

No obstante, las plantas convencionales de tratamiento de agua, aunque son capaces de remover algunos CE, no son eficientes cuando estos están presentes en bajas concentraciones, lo que limita su capacidad de eliminación (Rout et al., 2021).

Por lo tanto, es de crucial importancia investigar y analizar posibles tratamientos de agua que permitan reducir o eliminar la presencia de estos compuestos, garantizando así el acceso a agua potable de calidad. Existen diversas tecnologías estudiadas para el tratamiento de aguas residuales, que incluyen procesos físico-químicos, oxidación avanzada, tratamientos biológicos y tratamientos combinados, entre otros. Entre las opciones más comunes se encuentran los procesos de radiación UV o de cloración, que generalmente se emplean para la desinfección de las aguas en los sistemas de tratamiento, sin embargo, en la actualidad se los ha tenido en cuenta como una posible solución para la remoción de los CE (Sauvé & Desrosiers, 2014; Delgado Espinosa, 2019).

Sin embargo, estos métodos presentan la desventaja de la posible generación de subproductos tóxicos, que resultan de la interacción de los reactivos con los compuestos objetivo y pueden ser más dañinos que la sustancia original (Sauvé & Desrosiers, 2014). Como es el caso de la carbamazepina (Cbz), la cual al oxidarse con cloro y bajo radiación UV, genera acridina como subproducto, una sustancia con mayor toxicidad que la propia Cbz (Gauthier, 2008; Delgado Espinosa, 2019).

Para evitar esto, frecuentemente se utilizan lodos activados, que son empleados en todo el mundo. Sin embargo, esta tecnología no logra su objetivo completamente, ya que presenta limitaciones para eliminar ciertos compuestos, como el diclofenac, que son resistentes a la biodegradación (Gogoi et al., 2018).

Los procesos de adsorción se destacan debido a su simple aplicación, costo relativamente bajo, flexibilidad y a la posibilidad de reciclar el adsorbente una vez utilizado (Rodríguez-Narvaez et al., 2017; Martín et al., 2018; Senthil Rathi et al., 2020). La adsorción con carbón activado es uno de los métodos más eficaces y fiables debido a que es un material con una alta porosidad y área específica. Se ha demostrado su capacidad de eliminar más del 90% de una gran variedad de sustancias químicas sintéticas y se comprobó que elimina selectivamente algunos CE en el agua (Grover, et al., 2011; Baccar et al., 2012; Rodríguez-Narvaez et al., 2017). No obstante,

la presencia de materia orgánica disuelta en aguas naturales (moléculas relativamente pequeñas como proteínas, lípidos e hidratos de carbono y moléculas mucho más grandes y estables), genera dificultades metodológicas ya que estas sustancias disueltas compiten con las sustancias químicas sintéticas por los sitios normales de adsorción (Bravo, 2004; Sotelo et al., 2012; Rivera-Utrilla et al., 2013). Además, el carbón activado cuenta con una cinética de adsorción lenta, alto costo de regeneración y aproximadamente sólo el 40% del carbón puede ser reutilizado luego del proceso de adsorción (Pandey & Ramontja, 2016; Martín et al., 2018).

Otros adsorbentes estudiados incluyen los polímeros, zeolitas, óxidos de aluminio, óxidos de grafeno y minerales arcillosos. Para mejorar la calidad del agua, los minerales arcillosos, componentes principales de los suelos, ofrecen ventajas considerables frente a otras alternativas, debido a su amplia disponibilidad y abundancia, su bajo costo y elevada capacidad de adsorción de compuestos farmacéuticos (Parolo, 2010; Roca Jalil et al., 2015). Además, en muchos casos estos materiales son considerados como desecho por diversas industrias, lo que reduce el costo de inversión. La elevada área específica de las arcillas favorece una interacción eficiente entre el sólido y el fluido, otorgando gran capacidad de adsorción dependiendo de la naturaleza del contaminante que se desea tratar.

Entre estos minerales, las bentonitas son las más utilizadas debido a su composición y propiedades específicas (Yanquin, 2019). En Argentina, las principales provincias productoras de bentonita son La Pampa, San Juan, Neuquén, Mendoza y Río Negro. Esta última, se destaca por ser la mayor productora a nivel nacional, concentrando más de dos tercios de la producción total (Johanis et al., 2022; SEGEMAR - UNSAM, 2007). En la provincia de Río Negro, las zonas más relevantes en términos de extracción son el área del Lago Pellegrini y el departamento de Añelo. En la provincia de Neuquén, la principal zona productora se encuentra en los yacimientos del departamento Zapala, en las proximidades de la meseta de la Barda Negra y de los cerros del Portezuelo y Bandera (**Figura 1.2**) (Impiccini & Vallés, 2002). Según la Dirección Provincial de Minería, en el año 2017 la extracción alcanzó un total de 27752 toneladas de bentonita.

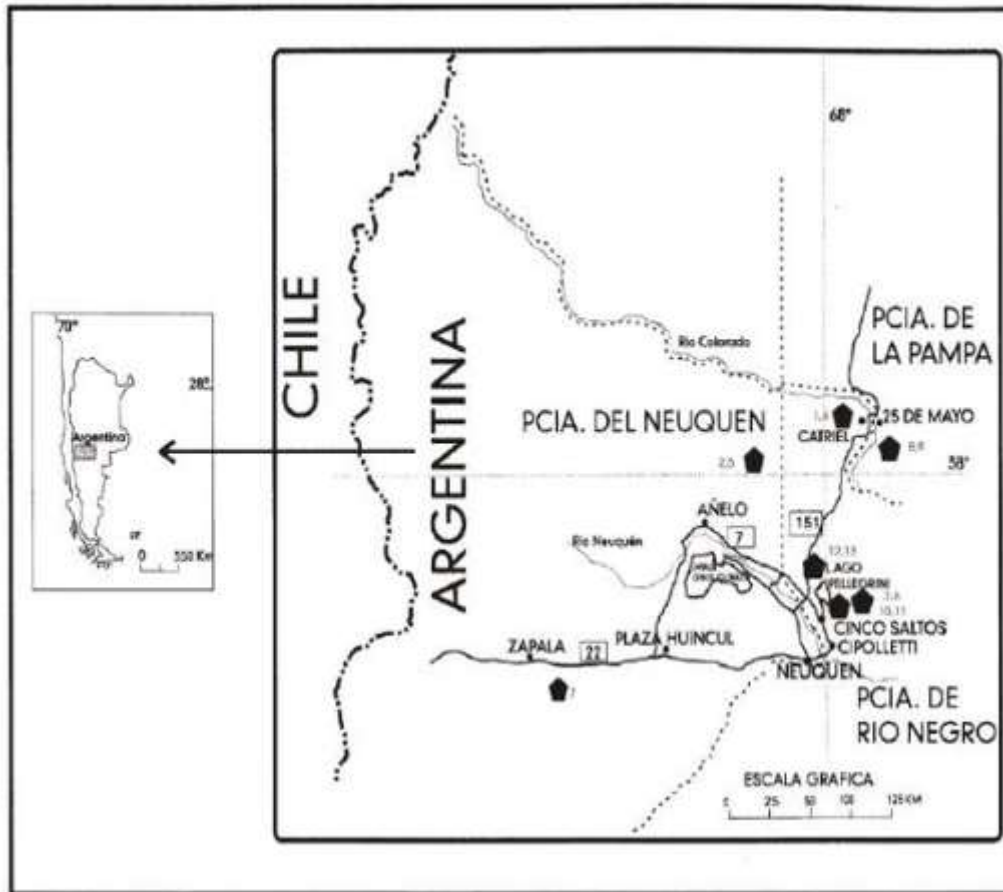


Figura 1.2: Principales depósitos de la cuenca sedimentaria neuquina (extraído de [Lombardi, 2004](#)).

No obstante, en medios acuosos, la capacidad de adsorción de la bentonita se ve limitada debido a sus propiedades coloidales. A altas concentraciones, el mineral tiende a flocular, lo que reduce la cantidad de sitios superficiales disponibles. Por otro lado, a concentraciones bajas puede ocurrir una delaminación, lo que dificulta su separación del medio de adsorción. Como resultado, la aplicación de estos materiales naturales no siempre es efectiva.

Para mejorar tanto la capacidad de adsorción como su posterior separación, se puede realizar una modificación a la arcilla natural. Diversos estudios han demostrado que, entre las posibles síntesis para mejorar dichas propiedades, se encuentran la obtención de arcillas pilareadas, PILC (*Pillared Interlayer Clays*, por sus siglas en inglés), el ataque con ácidos minerales (RHF H^+) y la silanización (RHF S) ([Parolo 2010](#); [Fernández, 2015](#); [Roca Jalil et al., 2017](#); [Maggio et al., 2022](#); [Verrocchi & Medina, 2023](#)).

Debido a la necesidad de gestionar y tratar aguas grises, tanto para mitigar el impacto ambiental como para garantizar el acceso seguro a agua potable, numerosos estudios han explorado

diferentes alternativas de tratamiento. Es por ello, que en el presente trabajo se evalúa la viabilidad de emplear materiales accesibles que, además de ser económicos y abundantes, presentan una alta capacidad de adsorción y selectividad frente a posibles interferencias. Con este fin, se propone el uso de arcillas naturales como adsorbentes para la remoción de dos contaminantes emergentes de relevancia ambiental: el diclofenac y la cafeína, compuestos frecuentemente detectados en cuerpos de agua debido a su alto consumo y persistencia ambiental. De esta manera, se busca no solo contribuir a la reducción de la contaminación hídrica, sino también otorgar un valor agregado a un recurso natural como las arcillas, siendo estas una alternativa sostenible y eficaz en el tratamiento de aguas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Generales

Integrar los tópicos de procesos de separación físicos y químicos, abordados durante la carrera, para resolver un problema de tratamiento de agua. En este trabajo se evaluará la factibilidad de remover diclofenac (DCF) y cafeína (CF) como contaminantes modelo desde una matriz acuosa, utilizando arcillas naturales y modificadas (en estudios previos).

2.2 Objetivos Particulares

- I. Analizar comparativamente las características de las distintas arcillas a utilizar.
- II. Realizar un *screening* de arcillas para el tratamiento planteado de remoción de CF y DCF del agua, proponiendo dosaje, tiempo de contacto y decantación.
- III. Analizar estudios cinéticos de ambos contaminantes modelo sobre los materiales seleccionados.
- IV. Evaluar la capacidad de remoción de DCF y CF de los materiales seleccionados mediante la obtención de isothermas de adsorción en batch.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

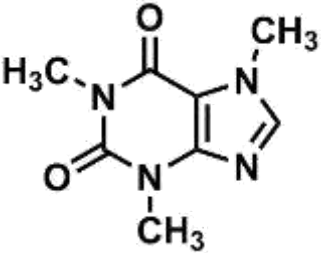
3.1.1 Cafeína (adsorbato)

La cafeína (CF) es de origen natural y se presenta en más de 60 especies de plantas, como *Coffea arabica*, *Camellia sinensis*, *Theobroma cacao*, *Ilex paraguariensis* y *Paullinia cupana*. Es consumida a nivel global a través de bebidas como el café, té, cacao, mate, guaraná, bebidas gaseosas y energizantes, así como en alimentos procesados tales como chocolates, caramelos y helados. Además, se emplea como principio activo en diversas formulaciones farmacéuticas por sus efectos psicoestimulantes, analgésicos adyuvantes y broncodilatadores (Quintero Jaramillo, 2024). Estas fuentes de cafeína son consumidas regularmente por personas de todas las edades, incluidos adultos, adolescentes y niños, con un consumo diario por persona estimado de 70 mg y de 227 mg para adultos consumidores de café, lo que ha despertado un creciente interés por sus efectos fisiológicos y potenciales riesgos para la salud (Knight et al., 2004; Heckman et al., 2010; Bardoni et al., 2015; Li et al., 2020).

A nivel fisiológico, actúa como un estimulante del sistema nervioso central, incrementando el estado de alerta, reduciendo la sensación de fatiga y mejorando temporalmente el rendimiento cognitivo y físico. También ejerce efectos sobre el sistema cardiovascular y respiratorio, promoviendo la estimulación de los músculos cardíacos y la relajación del músculo liso bronquial (Lunelli Bachmann et al., 2021; Heckman et al., 2010; Melgar Mesa, 2015).

La 1,3,7-trimetilxantina, comúnmente conocida como cafeína, con fórmula química $C_8H_{10}N_4O_2$, es un alcaloide perteneciente a la familia de las metilxantinas cuyos metabolitos incluyen los compuestos teofilina y teobromina. Su estructura consiste en un anillo purínico, formado por la fusión de un anillo imidazol y uno pirimidínico, dos grupos cetona (C=O) en las posiciones 2 y 6 del anillo y está metilada en las posiciones 1, 3 y 7 (Tabla 3.1). En estado puro es un sólido blanco muy amargo, sin olor y dependiendo del tipo de solvente presenta un momento dipolar entre 3,6 y 3,7 D (Uppat Zubair et al., 1986; Tavagnacco et al., 2011).

Tabla 3.1: Estructura molecular y propiedades de la cafeína.

<i>Estructura</i>	<i>Propiedades</i>	
	Punto de fusión	238°C
	Punto de ebullición	178°C
	pKa	14 (24°C)
	Peso molecular	194,19 g/mol

Al carecer de grupos funcionales con alta capacidad de ionización en el rango de pH ambiental (dado su pKa aproximado de 14), mantiene su forma neutra en un amplio intervalo de pH. Esta particularidad influye directamente en su comportamiento como adsorbato. Su naturaleza polar y su estructura molecular rígida y plana, le permiten participar en distintos mecanismos de adsorción. A diferencia de otros contaminantes iónicos, el efecto del pH sobre la adsorción de la cafeína es relativamente bajo en un rango de pH de 5-8. No obstante, el pH puede ejercer una influencia indirecta al alterar la carga superficial del material adsorbente, lo que a su vez modifica el grado de afinidad con la cafeína. En la **Figura 3.1** se presenta el diagrama de distribución de especies de la cafeína. En ella puede observarse que, a $\text{pH} > 2$, predomina la especie neutra (CF) (Lunelli Bachmann et al., 2021; Fakioglu & Kalpaklı, 2022).

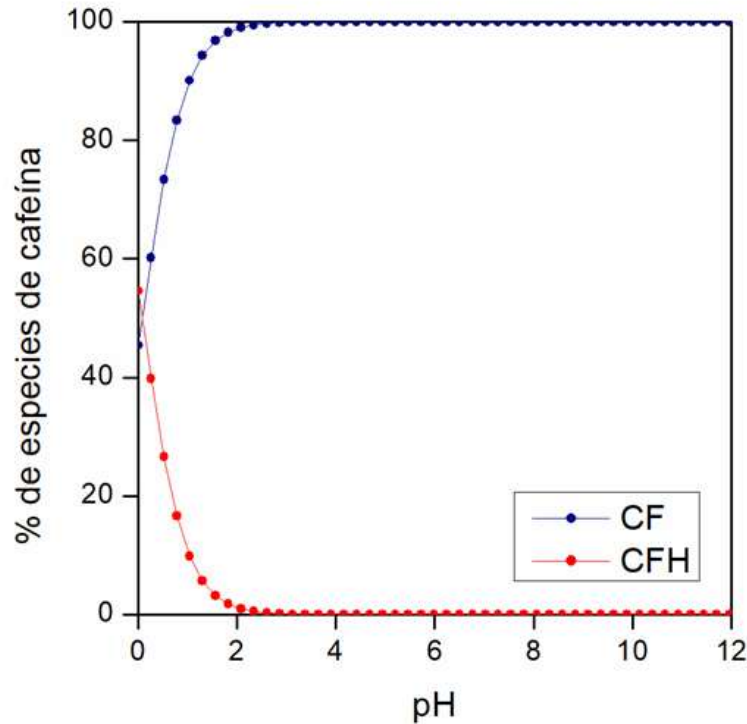


Figura 3.1: Diagrama de distribución de especies de la Cafeína a 24°C.

En cuanto a su comportamiento de solubilidad, la cafeína presenta anfipatía, es decir, posee tanto regiones hidrofóbicas como hidrofílicas. Esta dualidad impide una solubilidad óptima en medios extremadamente polares o apolares. La CF es moderadamente soluble en agua y depende de la temperatura. Esto se debe a que, por un lado, los grupos carbonilos (C=O) y los átomos de nitrógeno en los anillos con pares de electrones libres pueden actuar como aceptores de enlaces puentes hidrógeno, lo que permite establecer interacciones específicas tanto con las moléculas de agua como con grupos funcionales polares (–OH, –NH₂, –COOH) en la superficie del adsorbente, pero, por otro lado, como los anillos aromáticos y los grupos metilo (–CH₃) son de carácter hidrófobo, la interacción con el agua se ve limitada. Sin embargo, presenta afinidad significativa por ciertos disolventes orgánicos como el cloroformo (CHCl₃) y el diclorometano (CH₂Cl₂), los cuales son escasamente miscibles con agua.

La presencia de anillos aromáticos le permite participar en interacciones π – π con materiales adsorbentes. También, pueden establecerse interacciones dipolo–dipolo en superficies oxigenadas o modificadas químicamente. Mientras que, en materiales hidrofóbicos, como algunos polímeros o superficies carbonosas no funcionalizadas, se han observado también interacciones tipo Van der Waals que contribuyen a la retención de cafeína.

La cafeína puede formar dímeros o agregados en solución acuosa, estabilizados por apilamiento π - π vertical entre moléculas, lo cual también puede influir en su movilidad y en los mecanismos de adsorción en medios porosos. No obstante, su tamaño molecular moderado (0,07 nm³) puede generar limitaciones estéricas al ingresar en microporos muy estrechos, siendo más adecuada la utilización de materiales mesoporosos o con estructuras porosas jerárquicas (Sharma, 2016; Toniciolli Rigueto et al., 2020; Lunelli Bachmann et al., 2021; Fakioglu & Kalpaklı; 2022). En la **Tabla 3.2** se resumen los tipos de enlaces de la CF.

Tabla 3.2: Tipos de enlaces de la CF.

<i>Tipo de enlace</i>		<i>Función / Relevancia</i>
Covalente simple (σ)	C-H, C-C, C-N	Mantiene la estructura básica de la molécula
Covalente doble (π)	C=C (aromáticos), C=O	Aromaticidad, polaridad
Resonancia π	Anillo heterociclo	Estabilidad, interacciones π - π con otras moléculas
Dipolo-dipolo	Carbonilos y N del anillo	Interacciones intermoleculares con moléculas polares
Hidrofóbicas	Anillo aromático y grupo metilo	Interacciones con fases apolares, permite solubilidad limitada

3.1.2 Diclofenac (adsorbato)

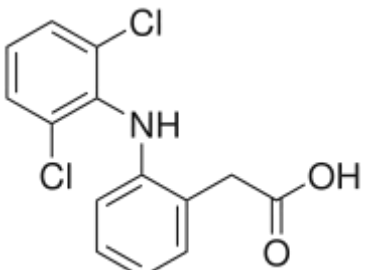
El diclofenac (DCF) es un fármaco de la familia de los antiinflamatorios no esteroideos (AINE) que actúa como inhibidor relativamente no selectivo de la enzima ciclooxigenasa.

Su eficacia terapéutica lo ha convertido en uno de los analgésicos y antiinflamatorios más utilizados en el tratamiento de dolor agudo, artritis, enfermedades reumáticas y otras afecciones musculoesqueléticas. Es considerado como uno de los medicamentos más populares, ya que a nivel mundial se consumen aproximadamente 940 toneladas cada año, y en algunos países el consumo por persona data de entre 50 a 150 g. No obstante, su uso prolongado puede asociarse

a efectos adversos gastrointestinales, renales y cardiovasculares (Onwuka et al., 2024; Ulubay et al., 2018; Ryzhkina et al., 2020).

El diclofenac, con fórmula molecular $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, es un polvo inodoro de color blanco. La estructura molecular del diclofenac, la cual se encuentra en la **Tabla 3.3**, está constituida por dos anillos bencénicos, uno con dos átomos de cloro sustituyentes en las posiciones orto (2,6) unido al otro anillo a través de un enlace amina (-NH-), y por un grupo carboxilo (-COOH) en la cadena lateral, que le confiere acidez. Si se considera la adsorción de DCF sobre sólidos, como por ejemplo carbonos activados, estos grupos aceptores de electrones disminuyen la densidad electrónica del anillo aromático, confiriéndole un carácter aceptor π , lo que favorece la formación de fuertes interacciones π - π con la superficie carbonosa, incrementando así la energía de adsorción. Asimismo, las interacciones electrostáticas y de carácter hidrófobo con los grupos funcionales presentes en la estructura carbonosa juegan un papel importante en el proceso de adsorción de microcontaminantes.

Tabla 3.3: Estructura molecular y propiedades del diclofenac.

<i>Estructura</i>	<i>Propiedades</i>	
	Punto de fusión	283 a 285°C
	Punto de ebullición	412°C
	pKa	4,15
	Peso molecular	296,16 g/mol

Además de estas interacciones, también pueden establecerse interacciones polares específicas, que se consideran como mecanismos relevantes en el proceso de adsorción. No obstante, el mecanismo predominante es la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre el DCF y los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente (Álvarez Torrellas, 2014; Lach & Szymonik, 2020).

Por otro lado, un gran condicionante en la adsorción es el efecto de exclusión por parte del tamaño molecular ($0,38 \text{ nm}^3$) o su orientación. Este impedimento estérico podría limitar la difusión de la molécula de diclofenac en los poros más internos del adsorbente, reduciendo así la eficiencia del proceso. En la **Tabla 3.4** se detallan los distintos tipos de interacciones posibles para la molécula de DCF.

Tabla 3.4: Tipos de enlaces del DCF.

<i>Tipo de enlace</i>		<i>Función / Relevancia</i>
Covalente simple (σ)	C-H, C-C, C-N, C-Cl, C-O	Mantiene la estructura básica
Covalente doble (π)	C=C (aromáticos), C=O	Aromaticidad, polaridad
Resonancia π	Anillos aromáticos	Estabilidad, interacciones π - π
Puentes de hidrógeno	-COOH, -N-H	Adsorción, solubilidad
Dipolo-dipolo	Grupos polares	Interacciones intermoleculares
Hidrofóbicas	Anillos aromáticos	Interacciones con fases apolares
Electroestáticas	Forma iónica del -COOH	Adsorción, comportamiento en agua

Desde el punto de vista ácido-base, el DCF se comporta como un ácido débil, con un valor de pKa aproximado de 4. Esta propiedad implica que su grado de ionización en solución acuosa está fuertemente influenciado por el pH del medio (Torrellas, 2014; Balmaceda Aquino, 2021). A pH ácido (inferior a su pKa), el compuesto se encuentra mayoritariamente en su forma neutra (protonada), mientras que a pH básico predomina su forma aniónica (desprotonada) (**Figura 3.2**).

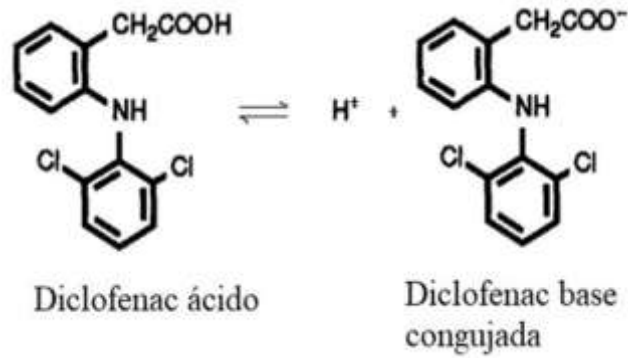


Figura 3.2: Estructura de las especies del diclofenac (Extraído de [Balmaceda Aquino, 2021](#)).

En la **Figura 3.3** se presenta el diagrama de distribución de especies del diclofenac, en este puede observarse, como se mencionó anteriormente, que a $pH > 4$ predomina la especie aniónica mientras que a $pH < 4$ predomina la especie neutra.

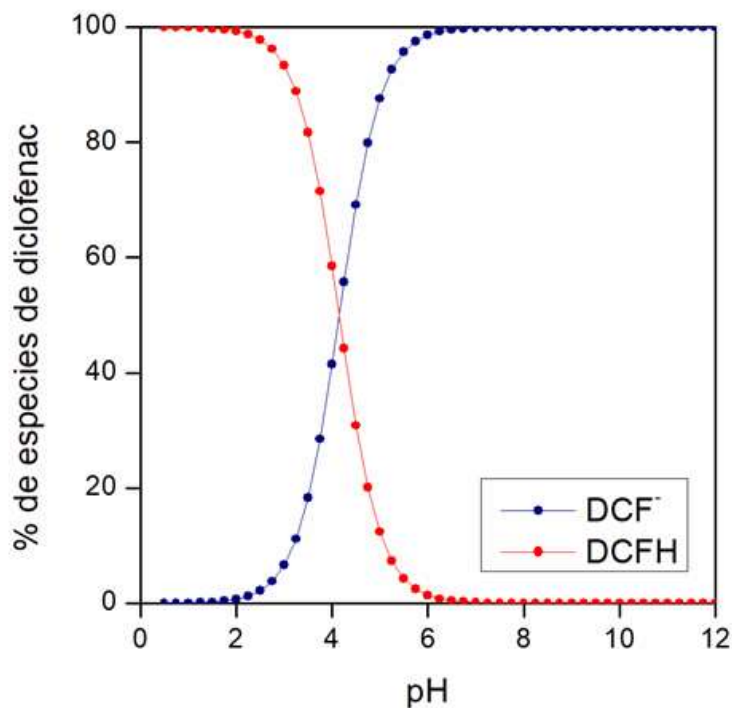


Figura 3.3: Diagrama distribución de especies del Diclofenac a 24°C.

La baja solubilidad del diclofenac en agua se atribuye principalmente a su carácter hidrofóbico, derivado de los anillos aromáticos sustituidos con grupos cloro, y a la limitada capacidad del sistema para establecer interacciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno con las moléculas del solvente. No obstante, su solubilidad puede incrementarse en medios con pH elevado debido a la ionización del grupo carboxilo, lo cual mejora su interacción con el agua por medio

de enlaces de hidrógeno y fuerzas electrostáticas. Estas características fisicoquímicas son determinantes tanto en su formulación farmacéutica, como en su comportamiento en el medio ambiente.

Debido a esta solubilidad limitada, este compuesto se comercializa comúnmente en forma de diclofenac sódico, la sal sódica del ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino]-bencenoacético. A diferencia del DCF, su estructura está compuesta por un grupo acetato ($-\text{CH}_2\text{COO}^-$) asociado a un catión sodio (Na^+). Este compuesto se presenta como un sólido cristalino blanco, prácticamente inodoro, y con propiedades ligeramente higroscópicas (Onwuka et al., 2020; Adeyeye & Li, 1990).

3.1.3 Arcillas (Adsorbentes)

La Asociación Internacional para el Estudio de Arcillas (AIPEA) define *arcillas* como materiales naturales compuestos principalmente por minerales de grano fino que, con un contenido de agua adecuado, presentan un comportamiento plástico y que al secarse o cocerse se endurecen, adquiriendo un comportamiento quebradizo.

Las arcillas presentan una granulometría menor a $2\ \mu\text{m}$ y son constituyentes esenciales de los suelos y sedimentos debido a que son mayoritariamente productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, se hidrolizan en el medio exógeno (Bravo, 2004). Estos minerales se forman cuando el aire o el agua descomponen las rocas y la materia orgánica. Los principales elementos químicos presentes en los minerales arcillosos son Silicio (Si), Hidrógeno (H), Aluminio (Al) y Oxígeno (O). En menor proporción contienen Sodio (Na), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Hierro (Fe), entre otros.

Se acumulan en depósitos denominados según su ambiente de formación: aluviales (cerca de agua en movimiento), marinos (cerca del mar), lacustres (cerca de lagos), primarios (cerca de la roca madre) y glaciares.

En cuanto a su estructura, en estado natural es una fracción heterogénea constituida por aluminosilicatos, cristalinos o amorfos, definidos como minerales propios de la arcilla, y minerales no arcillosos o acompañantes como por ejemplo silicatos, óxidos, geles, entre otros (Besoain, 1985; Parolo, 2010).

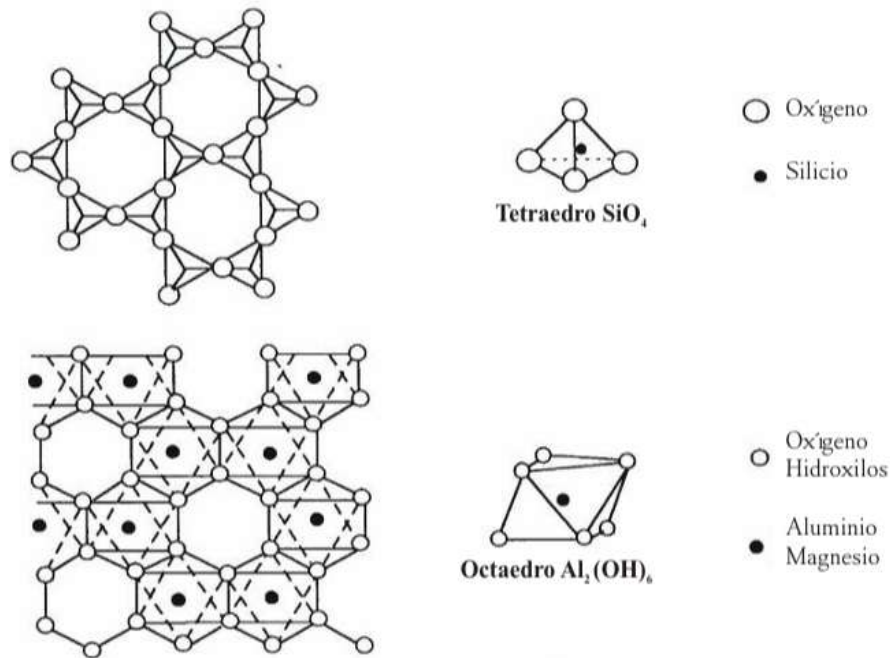


Figura 3.4: Representación esquemática de las capas tetraédricas (superior) y octaédrica (inferior) (Extraído de Picasso & Sun Kou, 2008).

Los minerales arcillosos pertenecen al grupo de los filossilicatos y se caracterizan por presentar estructuras laminares que contienen unidades de SiO_4^{4-} tetraédricas (T), cuyo componente básico es un catión rodeado por cuatro átomos de oxígeno y se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ (unidad fundamental). Estos tetraedros se distribuyen formando hexágonos, en donde los átomos que se entrelazan entre sí se llaman basales y los oxígenos que se encuentran en el extremo opuesto se denominan apicales.

Estos oxígenos apicales de los tetraedros, a su vez, forman parte de una lámina octaédrica (O) adyacente de alúmina, donde el componente básico es un catión rodeado por seis átomos de oxígeno o un grupo hidroxilo, en determinada proporción y que, según su arreglo, pueden formar estructuras únicas con diversas morfologías (placas hexagonales, tubos, tablas y fibras) (**Figuras 3.4 y 3.5**). El plano de unión entre las capas octaédricas y tetraédricas está formado por los oxígenos apicales y por grupos OH de la capa octaédrica, donde un grupo OH queda en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales (**Figura 3.5**) (Bravo, 2004).

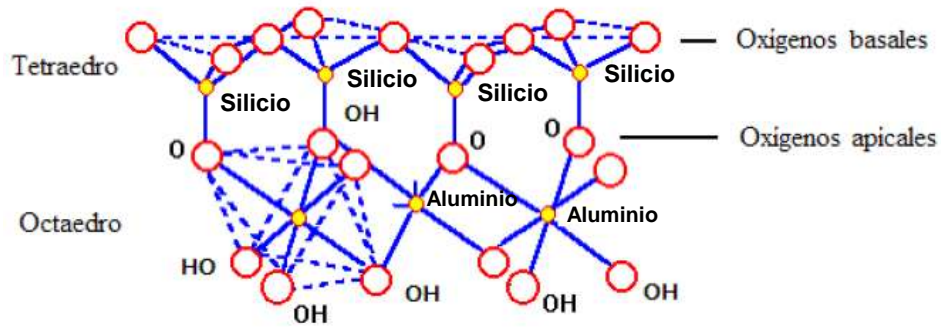


Figura 3.5: Representación de la unión entre tetraedro y el octaedro a través de oxígenos comunes (Adaptado de Vargas Rodríguez, 2008).

Como puede observarse en la **Figura 3.5**, los tetraedros solo contienen oxígeno mientras que los octaedros contienen oxígeno e hidroxilos.

Los cationes octaédricos usualmente pueden estar representados por Mg^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} , pero también pueden existir en combinación con otros cationes de tamaño medio como el Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , entre otros, y en los tetraedros los cationes, el silicio puede estar sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} (Bravo, 2004).

En la superficie opuesta de la capa octaédrica puede ocurrir una unión similar, formando una lámina conformada por la combinación de las capas tetraédricas y octaédricas. Estas uniones pueden ser 1:1 o TO (una capa tetraédrica y una octaédrica) con un grosor de capa de aproximadamente 0,7 nm, denominadas bilaminares, 2:1 o TOT (una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas), con un grosor de de 1 nm aproximadamente, denominadas trilaminares. O también, puede ser una unión de tipo 2:1:1, dependiendo del número de arreglos de capas tetraédricas y octaédricas en la estructura (Bravo, 2004; Bergaya et al., 2006). Aproximadamente el 40% de los átomos que contienen los minerales arcillosos se encuentran localizados en la superficie debido a que las capas que los constituyen son muy delgadas.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica (Mg^{2+} dominante en la capa octaédrica). Si sólo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el Al^{3+} es el catión octaédrico dominante) (Bravo, 2004).

Las láminas, debido a las sustituciones isomórficas, no son eléctricamente neutras, sino que tienen cargas negativas que son compensadas por cationes hidratados o grupos hidroxilo en el espacio interlamina para mantener el balance de carga.

La disposición espacial que las partículas (conjunto de capas) o agregados (unión de varias partículas) pueden tomar, le otorga diferentes morfologías al material, determinando muchas de sus propiedades superficiales y coloidales (**Figura 3.6**) (Bergaya et al., 2006; Quintero Jaramillo, 2024). Los enlaces involucrados en la unión entre estas capas y las láminas son intermedios entre covalentes e iónicos (Vargas Rodríguez, 2008; Parolo, 2010).

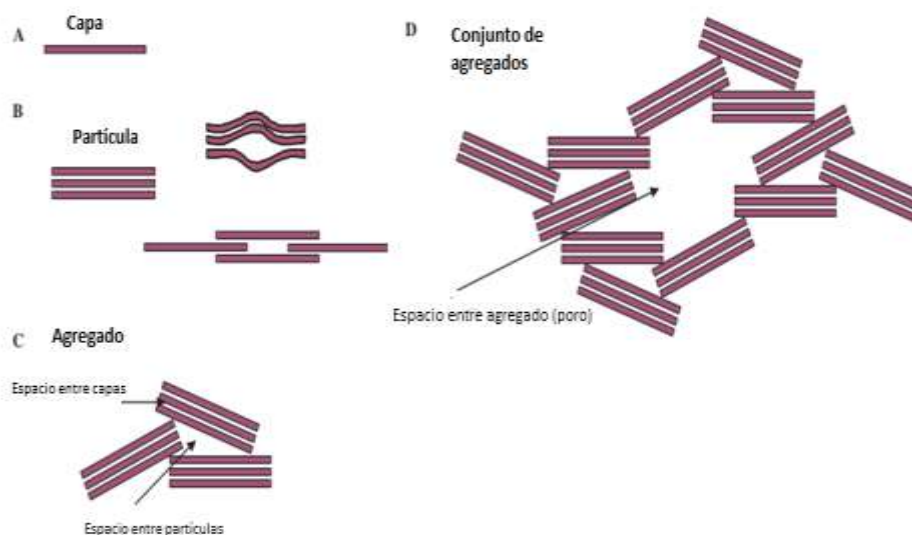


Figura 3.6: A- Capa de mineral arcilloso. B- Partícula formadas por apilamiento, translación y deformación de capas. C- Agregado de partículas. D- Arreglo de agregados que generan poros (Extraído de Bergaya et al., 2006).

La clasificación de los minerales arcillosos se basa en los tres criterios fundamentales que los definen: (1) el espesor de la unidad estructural, (2) su composición química y contenido iónico, y (3) su orden y simetría, que son consecuencia de su origen y de los procesos de metamorfismo posteriores a los que estuvieron sometidos. De esta forma, estos compuestos pueden clasificarse en 5 grupos en función de la composición química y la estructura atómica, las cuales difieren en el arreglo de las capas que forman las láminas y en la carga neta: caolinitas-serpentina, micas, esmécticas, vermiculitas y cloritas (**Tabla 3.5**) (Parolo, 2010; Quintero Jaramillo, 2024).

Tabla 3.5: Clasificación para filosilicatos.

<i>Tipo de lámina</i>	<i>Grupo</i>	<i>Subgrupo</i>	<i>Carga</i>
1:1 (TO)	Caolinita-Serpentina	Caolinita-Serpentina	x~0
		Esmectita	Esmectita dioctaédrica Esmectita trioctaédrica
	Vermiculitas	Vermiculita dioctaédrica	x~0.6-0.9
		Vermiculita trioctaédrica	
2:1 (TOT)	Mica	Mica dioctaédrica	x~1
		Mica trioctaédrica	
	Mica Quebradiza	Mica brillante dioctaédrica	x~2
		Mica brillante trioctaédrica	
	Clorita	Clorita dioctaédrica	x variable
		Clorita di, trioctaédrica	
		Clorita trioctaédrica	

Las cargas eléctricas que caracterizan a los minerales arcillosos son generalmente negativas y se deben a sustituciones isomórficas y a cargas no compensadas. La carga debido a sustituciones isomórficas, denominada carga estructural, es independiente del pH del medio. Las sustituciones pueden ser: Al^{3+} por Si^{4+} en las láminas tetraédricas, y Mg^{2+} por Al^{3+} en las octaédricas, siempre y cuando tengan un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura, es decir que presenten tamaño similar y diferente carga.

En los bordes aparecen cargas no compensadas, denominadas bordes rotos, donde se desarrolla una superficie adicional con carga variable debido a la ruptura de los enlaces Si–O–Si y Al–O–Al, dando lugar a grupos funcionales Si–OH (grupo silanol) y Al–OH (grupo aluminol) que pueden ionizarse (ganar o perder protones) en función del pH del medio, contribuyendo a la carga variable mencionada (Quintero Jaramillo, 2024). Debido a estas cargas eléctricas presentes en las arcillas, al ser contactadas con una solución saturada de otros cationes se puede

facilitar el intercambio de los cationes del espacio interlaminar, propiedad conocida como capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Estas sustituciones isomórficas dentro de la estructura suponen un 80% de la carga neta y el 20% de carga restante corresponde a enlaces insaturados en los bordes y superficies externas y a la disociación de los grupos hidroxilo accesibles ([González Rodríguez, 2018](#)).

Estos factores, junto a su estructura de pequeños cristales y composición química, son determinantes en propiedades fisicoquímicas tales como: una gran área específica superficial (entre 80 y 300 m²/g), tanto interna como externa, que les permite adsorber distintas sustancias en interfases tanto sólido-líquido como sólido-gas, una alta capacidad de intercambio catiónico (entre 80 y 200 meq/100 g) debido a la débil unión entre las capas octaédricas y el catión de intercambio, el hinchamiento debido al agua adsorbida en los espacios interlaminares que genera la separación de las láminas, una elevada capacidad adsorción, la cual depende de la superficie y la porosidad de la arcilla que se utilice y por último, la plasticidad debido a que el agua forma una película sobre las partículas laminares, generando un efecto lubricante que facilita el deslizamiento entre ellas al aplicarse una fuerza.

La alta plasticidad de los minerales arcillosos es consecuencia de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y notable capacidad de hinchamiento. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material ([Bravo, 2004](#); [Parolo et al., 2014](#); [Alexander et al., 2018](#); [Nieto et al., 2022](#); [Quintero Jaramillo, 2024](#)).

Los minerales arcillosos cuentan una variedad de características interesantes, sin embargo, su capacidad para hincharse en medios polares y junto a su capacidad de intercambio catiónico hacen que sean aptos como materias primas para su modificación mediante métodos de química suave e intercalación ([Muñoz et al., 2017](#)).

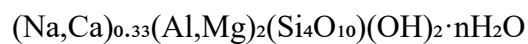
3.1.3.1 Arcilla natural

La empresa Bentonita del Lago SRL se dedica a la extracción, producción y exportación de bentonita sódica natural (nombre comercial) en la región patagónica. Al procesar este mineral arcilloso en hornos de secado a 60°C, se obtiene el llamado residuo de horno fino (RHF) ([Maggio, 2023](#)). Con la finalidad de darle un valor agregado y aprovechar este material de bajo

costo y de alta disponibilidad, se han realizado numerosos estudios que exploran su aplicación en la remoción de contaminantes en medios acuáticos (Jaques, 2020; Balmaceda Aquino, 2021; Maggio, 2023; Verrocchi & Medina, 2023). En este mismo marco, esta arcilla, caracterizada por el grupo de trabajo en el que se realizó este PIP, se utilizó como arcilla natural.

La bentonita es una roca compuesta principalmente por montmorillonita (una esmectita dioctaédrica), acompañada por otros minerales no arcillosos. Se trata de un recurso sumamente abundante en la región y de bajo costo, tal es así, que su precio actual de mercado es 20 veces menor que el de carbón activado comercial.

La montmorillonita pertenece al grupo de los filosilicatos (silicatos laminares) y presenta una estructura laminar del tipo 2:1 (TOT), compuesta por dos láminas tetraédricas de sílice que envuelven una lámina octaédrica. Según la composición de la hoja octaédrica se la puede clasificar como dioctaédrica, ya que los cationes centrales de las posiciones octaédricas son trivalentes como Al^{3+} o Fe^{3+} y tendrán solo dos de cada tres posiciones ocupadas. Además, como se mencionó anteriormente, la sustitución isomórfica principalmente ocurre en la hoja octaédrica (por ejemplo, de Mg^{2+} o Fe^{2+} por Al^{3+}) siendo responsable de la carga negativa estructural y dando como resultado una fórmula general:



La sustitución isomórfica presente genera en las montmorillonitas una carga estructural entre 0,2 y 0,6 por media celda elemental generando una capacidad de intercambio catiónico de entre 66-123 en meq/100 g (Vargas Rodríguez, 2008). La carga estructural negativa de estos materiales es la principal responsable de la posibilidad de ingreso de moléculas de agua entre las capas, hidratando a los cationes de interlámina presentes y provocando el hinchamiento (**Figura 3.7**). Este material exhibe una buena estabilidad química, térmica y mecánica. Asimismo, la presencia de cationes de cambio en la interlámina es lo que permite la modificación estructural de esta especie de minerales arcillosos.

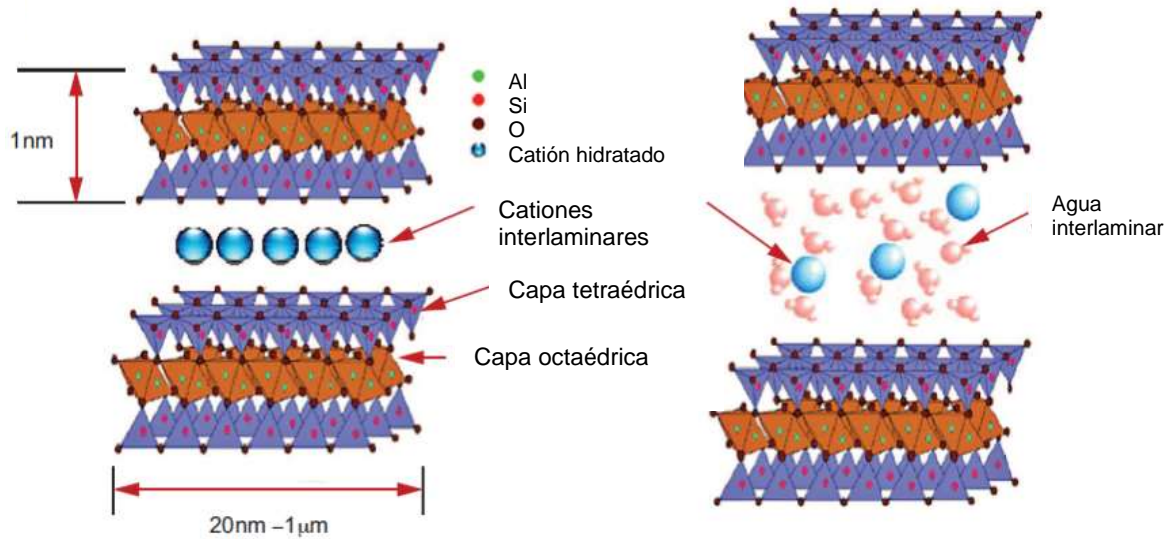


Figura 3.7: Estructura de la montmorillonita (Adaptado de [Kaur & Datta, 2014](#)).

El efecto de hinchamiento, que define a las arcillas del tipo esmectita, ocurre porque la carga electrostática de las láminas de montmorillonita es muy baja y no implica una presencia masiva de cargas positivas para ser equilibrada. Esto es gracias a la importante contribución de las sustituciones en los sitios octaédricos. Durante este proceso se alcanza un cierto contenido de agua en el espacio interlaminares provocando que el potencial químico del agua sea suficiente para romper los enlaces de baja energía entre las capas y, por lo tanto, la distancia interlaminares aumenta. En consecuencia, el área superficial disponible para la adsorción varía y puede incrementarse. Este comportamiento influye considerablemente en la capacidad de adsorción de estos minerales cuando son utilizados en su forma natural dado que a mayor hinchamiento de los mismos (bajas relaciones arcilla/solución) mayor proporción de sitios superficiales disponibles para la adsorción. De la misma manera, a altas concentración de mineral arcillosos, menor proporción de sitios de adsorción disponibles y, por tanto, menor capacidad de adsorción.

La hidratación de los cationes inorgánicos en los sitios de intercambio transforma su superficie en hidrofílica, confiriéndole las propiedades necesarias para funcionar como un adsorbente natural de diversos contaminantes en el tratamiento de aguas residuales ([Mellah & Chegrouche, 1997](#); [Parolo et al., 2014](#); [Alexander et al., 2018](#)). Sin embargo, esta superficie hidrofílica le otorga una baja afinidad por líquidos no polares, reduciendo la atracción de grandes especies orgánicas ([Alexander et al., 2018](#)). Por lo tanto, en medios acuosos, la eliminación de contaminantes se ve limitada, es por ello que, para mejorar la aplicabilidad, eficiencia y

capacidad de adsorción de este mineral arcilloso, se los modifica mediante técnicas como el intercambio iónico con cationes y el injerto con compuestos orgánicos, dando lugar a un material estructural inorgánico/orgánico bien organizado (Parolo et al., 2014; Pandey & Ramontja, 2016; Roca Jalil et al., 2017; Martín et al., 2018).

3.1.3.2 Arcilla Ácida (RHF H⁺)

La activación ácida provoca un aumento de la acidez debido al exceso de protones adsorbidos en la bentonita y a la remoción de iones de la capa octaédrica (Mg²⁺ y Al³⁺), provocando la funcionalización de la superficie del mineral arcilloso y pudiendo favorecer la adsorción de contaminantes aniónicos mediante interacciones ion-dipolo o formación de complejos superficiales (Zhu et al., 2016). Además, este proceso incrementa el área superficial y la porosidad, impactando en propiedades como el grado de hinchamiento, plasticidad y capacidad de intercambio catiónico.

La activación ácida puede realizarse poniendo en contacto el mineral arcilloso con una solución acuosa de ácido, las cuales pueden ser HCl o H₂SO₄, a determinada temperatura. Durante este proceso los protones reemplazan a los cationes intercambiables. Esto ocurre cuando los protones penetran las capas del mineral y atacan los grupos OH estructurales, generando una deshidroxilación y la liberación de átomos centrales de las hojas octaédricas, junto con la extracción de Al de las láminas tetraédricas, dejando intactos los grupos SiO₄⁴⁻. Este intercambio depende de dos factores: el contacto entre el ácido y la bentonita y de la cantidad de protones disponibles. El tratamiento puede producir modificaciones estructurales, ya que la composición mineralógica y química puede alterarse debido a la eliminación de posibles impurezas. Sin embargo, este cambio no siempre resulta beneficioso para la remoción de contaminantes del agua (Vargas Rodríguez, 2008; Steudel et al., 2009; Huskić et al., 2013; Alexander et al., 2018; Jaques, 2020).

En el presente trabajo se utilizó la arcilla sintetizada por Jaques (2020) en el marco de su Proyecto Integrador Profesional (PIP), aportada por el Laboratorio de Agua y Arcillas del Departamento de Química-FaIn, PROBIEN-UNCo (LAR). Para su síntesis se trató la bentonita RHF con ácido sulfúrico y la modificación se realizó mediante una adaptación del método de Özcan y Özcan (2004).

3.1.3.3 Arcilla Silanizada (RHF S)

De la misma manera que para el material anterior, la arcilla RHF natural fue modificada mediante el proceso de silanización, durante el cual se le injertan grupos silano a la arcilla. En el presente trabajo se utilizó la arcilla modificada con viniltrimetoxisilano (VTMS), cuyo proceso fue realizado por Verrocchi y Medina, también en el marco de su PIP, aportada por el LAR (Verrocchi & Medina, 2023). Esta transformación, permite la remoción de moléculas orgánicas de efluentes acuosos, mejorar las interfases en matrices compuestas (polímero-arcilla) y proporcionar una mayor estabilidad térmica.

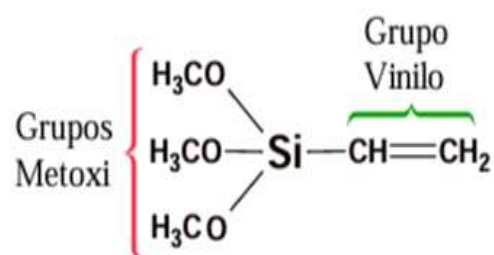


Figura 3.8: Estructura viniltrimetoxisilano (VTMS).

La estructura del viniltrimetoxisilano ($C_5H_{12}O_3Si$) (**Figura 3.8**) se compone de un grupo vinilo ($-CH=CH_2$), unido a un átomo de silicio (Si), el cual, a su vez, está enlazado con tres grupos metoxi ($R-O-CH_3$). El grupo vinilo le otorga hidrofobicidad, mientras que los metoxi actúan como sitios activos capaces de reaccionar con grupos hidroxilo ($-OH$) presentes en la superficie de la arcilla (**Figura 3.9**). A través de esta interacción, se forman enlaces covalentes fuertes entre el silano y la arcilla, lo que da lugar a una superficie modificada, mejorando las propiedades de la arcilla y la compatibilidad con otras sustancias orgánicas, favoreciendo así una mejor interacción con compuestos orgánicos (Fernández et al., 2009; Fernández et al., 2015; Asgari et al., 2017).

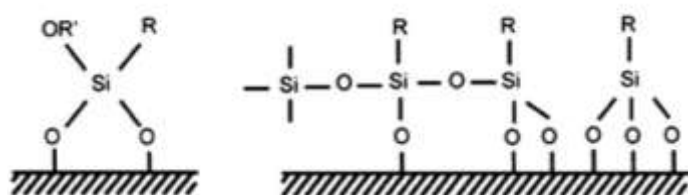


Figura 3.9: Representación esquemática de una posible unión covalente entre moléculas de aminosilano y grupos OH de la superficie de la montmorillonita (Extraído de Huskić et al., 2013).

La reacción de silanización ocurre entre los agentes acoplantes de silano y los grupos silanol (o aluminol) reactivos ubicados en los bordes rotos de las capas de la arcilla, en defectos estructurales del espacio interlaminar y en las superficies externas. La eficiencia de la reacción depende de varios factores: el método empleado para el proceso, la naturaleza del mineral arcilloso, el número de sitios reactivos disponibles en los bordes rotos, el espacio interlaminar o la superficie externa de la arcilla, la temperatura de injerto, la longitud de cadena de los grupos funcionales del silano y su cantidad y tipo de disolvente (Sharma et al., 2017).

Diversos estudios han mostrado que estas arcillas injertadas con silanos mejoran sus propiedades de adsorción para ciertos contaminantes como la anilina (Shen et al., 2007; Parolo et al., 2014) y los hidrocarburos (Ontivero, 2010).

3.1.3.4 Arcilla Pilareada (FePILC)

La pilarización, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), es el proceso mediante el cual un compuesto laminar se transforma en un material micro y/o mesoporoso, térmicamente estable, conservando su estructura laminar.

Durante las últimas dos décadas, esta técnica se ha consolidado como una de las más empleadas para la modificación estructural de arcillas y consiste en compensar la carga interlaminar con grandes hidroxilaciones poliméricas y oligoméricas formados por la hidrólisis de sales metálicas, como por ejemplo Al, Zr, Cr, entre otros (Muñoz et al., 2017).

A partir de la Bentonita se puede obtener arcillas pilareadas con hierro al insertar en la misma, policationes voluminosos de hierro (Fe^{3+} o combinaciones $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) en el espacio interlaminar, lo que provoca un aumento considerable del mismo. Tras un tratamiento térmico (calcinación), se convierten en especies térmicamente estables y en las que los óxidos de hierro formados (generalmente Fe_2O_3 o Fe_3O_4) se unen a las láminas mediante enlaces y actúan como pilares rígidos (clusters de oxihidroximetales) entre las mismas, manteniéndolas separadas e impidiendo el colapso de la estructura (**Figura 3.10**). Estos materiales son caracterizados por presentar una gran área superficial específica, una estructura micro-mesoporosa permanente y mayor hidrofobicidad que la arcilla natural (Gil et al., 2011; Roca Jalil et al., 2017).

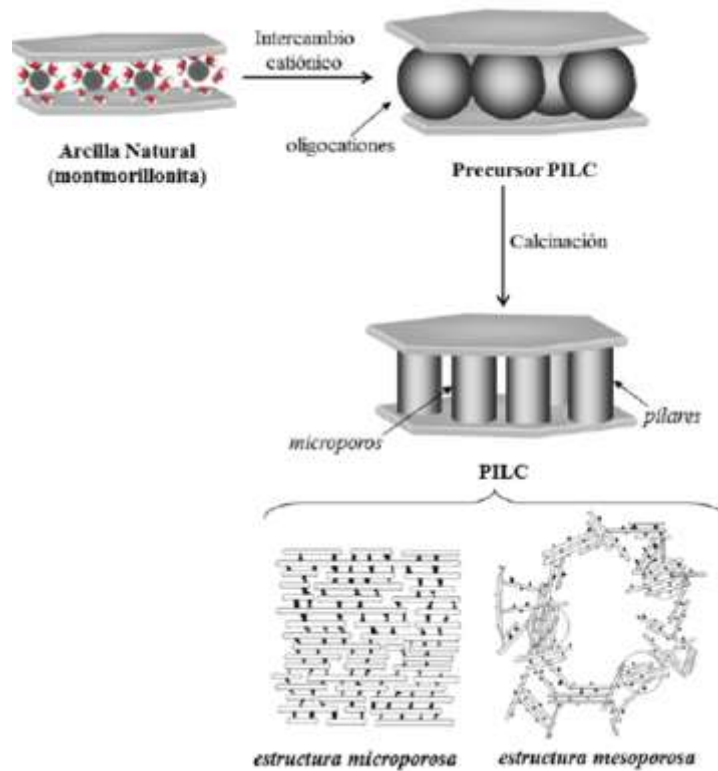


Figura 3.10: Esquema de arcillas pilareadas a partir de una montmorillonita (Extraído de [Balmaceda Aquino, 2021](#)).

La efectividad de las arcillas pilareadas o PILC (*Pillared Interlayer Clays*) depende en gran medida de los factores físicos y químicos del mineral de partida como la capacidad de hinchamiento, el contenido neto de minerales de arcilla expandibles, la capacidad de intercambio catiónico y la naturaleza química de los cationes presentes (en particular su radio de hidratación). Asimismo, el grado de sustitución isomórfica en las láminas tetraédricas y octaédricas, y la cristalinidad de las fases esmectíticas, entre otras, influyen significativamente en la síntesis de las PILC ([Muñoz et al., 2017](#)).

Estos materiales pilareados han demostrado ser adsorbentes efectivos de diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos ([Parolo et al., 2014](#)), son térmicamente estables a temperaturas de 500°C. Las arcillas orgánicas pilareadas sirven como adsorbentes selectivos ([Vicente et al., 2013](#)). Este material también se sintetizó en el LAR por la doctoranda Andrea Maggio y se caracterizó en el PIP llevado a cabo por Verrocchi y Medina ([Verrocchi & Medina, 2023](#)).

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La FTIR es una técnica de espectroscopía IR que permite medir simultáneamente todas las frecuencias de absorción infrarroja de una muestra. Luego, mediante el uso de la transformada de Fourier, convierte la señal obtenida en un espectro. Esta técnica se aplica al análisis de sólidos, líquidos y gases, proporcionando información detallada sobre la composición química, la identificación de grupos funcionales y caracterización de los tipos de enlaces químicos en las moléculas analizadas.

A diferencia de la espectroscopía infrarroja tradicional, que utiliza un haz monocromático, es decir, una sola longitud de onda y lo barre secuencialmente sobre la muestra, la FTIR emplea un haz de luz de banda ancha, que contiene simultáneamente una amplia gama de frecuencias. La muestra absorbe ciertas frecuencias de este haz de acuerdo con sus características moleculares. Luego, se modifica el haz para cambiar la combinación de frecuencias, generando múltiples puntos de datos a lo largo del tiempo. Este proceso ocurre rápidamente, permitiendo obtener una gran cantidad de datos en pocos segundos.

La radiación infrarroja se genera a partir de una fuente de luz de amplio espectro, que es dirigida hacia un interferómetro, el componente central de un espectrómetro FTIR. Este dispositivo está compuesto por un divisor de haz y dos espejos, uno de los cuales es móvil. A medida que el espejo se desplaza, las ondas reflejadas interfieren entre sí, modulando la intensidad de cada longitud de onda de forma periódica (**Figura 3.11**). Como resultado, se obtiene una señal compleja que contiene información de todas las frecuencias: el interferograma. Este representa la intensidad de la radiación infrarroja detectada en función del desplazamiento del espejo móvil. Sin embargo, esta señal no se puede interpretar directamente como un espectro. Por ello, se aplica una transformada de Fourier, que convierte los datos del dominio del tiempo o espacio (es decir, posición del espejo en centímetros) al dominio de la frecuencia (número de onda en cm^{-1}). El resultado es un espectro infrarrojo que muestra la absorción característica de la muestra en función de la frecuencia. La imagen óptica generada permite delimitar un área de estudio y se usa la radiación del infrarrojo medio ($2,5$ a $15 \mu\text{m}$ / 4000 a 650cm^{-1}) para detectar los movimientos vibracionales característicos de los grupos moleculares presentes. Mediante este método también se determina si los compuestos analizados son distintos o iguales ([Wade, 2012](#); [Barraza-Garza et al., 2013](#)).

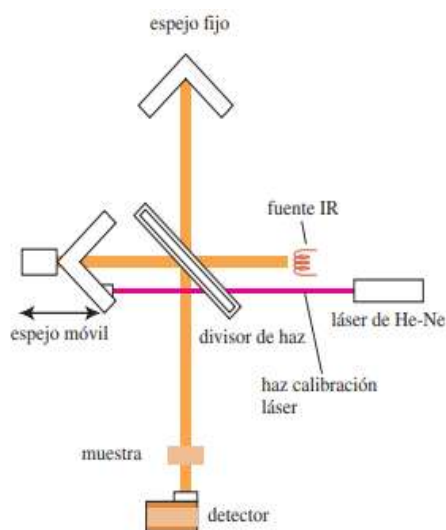


Figura 3.11: Diagrama esquemático de un interferómetro en un espectrómetro IR (Extraído de [Wade, 2012](#)).

En este trabajo, las muestras se prepararon en forma de pastilla soportadas en KBr. Para ello, se pesaron 3 mg de cada arcilla y se mezclaron con 300 mg de KBr previamente secados en estufa, dado que esta sal es transparente a las principales frecuencias de la luz infrarroja, y triturados. Luego, la mezcla se comprimió a 140 bar durante 5 minutos en un molde obteniendo así la pastilla antes mencionada.

3.3 Técnicas de cuantificación

3.3.1 Espectroscopía de absorción ultravioleta (UV)

La espectroscopía de absorción en el ultravioleta-visible permite determinar la absorción de las radiaciones electromagnéticas de una sustancia dentro de un intervalo espectral que abarca desde los 200 a 400 nm en la región ultravioleta, y de 400 a 700 nm para el visible (**Figura 3.12**).

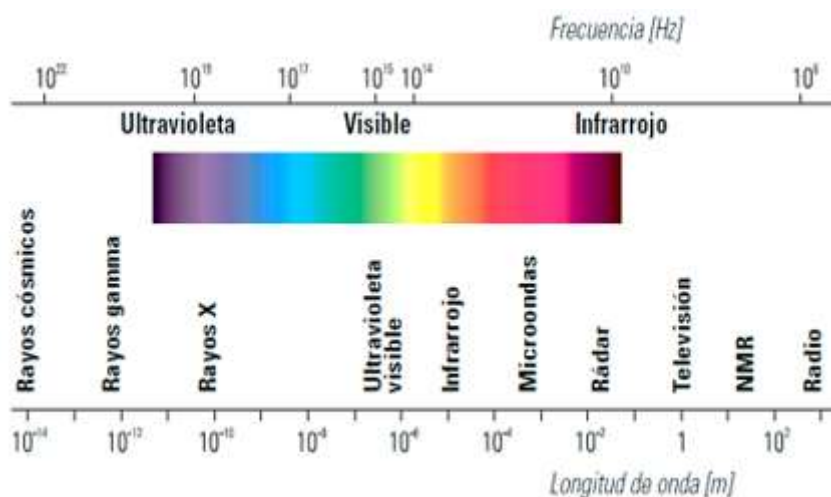


Figura 3.12: Espectro electromagnético.

Las energías de esta región corresponden a las transiciones electrónicas, es decir al paso de electrones desde un orbital molecular de menor energía a otro de mayor energía. Las longitudes de onda específicas, que una molécula absorbe, dependen de las diferencias de energía entre sus orbitales electrónicos.

La espectroscopía ultravioleta de un compuesto se realiza disolviendo la muestra en un solvente que no absorba luz por encima de los 200 nm. Esta solución se transfiere a una celda de cuarzo, mientras que una porción del disolvente se utiliza en una celda de referencia.

El espectrofotómetro UV compara la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra con la del disolvente de referencia, lo que permite compensar la absorción inherente de la celda y el disolvente. La luz emitida pasa a través de un monocromador, que emplea una red de difracción o un prisma para dispersarla y seleccionar una longitud de onda específica. Esta luz monocromática se divide en dos haces: uno se dirige a la celda de la muestra y el otro a la celda de referencia (con disolvente).

La relación de intensidades entre el haz de referencia (I_r) y el de la muestra (I_m) es monitoreada de forma continua por un detector. Durante el escaneo de longitudes de onda en la región UV-Vis, el espectrofotómetro genera un gráfico que muestra la variación de la absorbancia de la muestra en función de la longitud de onda (**Figura 3.13**) (Wade, 2012).

La absorptividad molar (ϵ) es una medida de qué tan intensa es la absorción de luz de la muestra a una longitud de onda determinada. De esta manera se pueden analizar distintos casos:

- Si $I_m < I_r$ entonces la relación $I_r/I_m > 1$ y la muestra absorbe luz a esa longitud de onda (la absorbancia es mayor a cero)
- Si $I_r/I_m = 1$ no hay absorción (la absorbancia es cero).

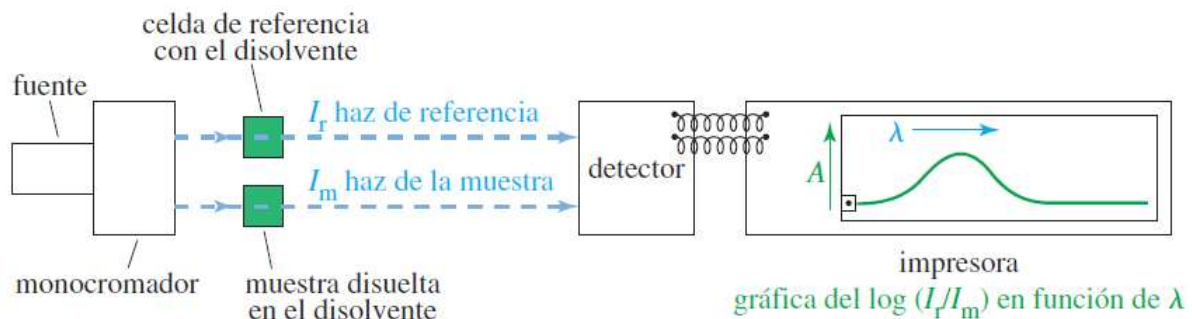


Figura 3.13: Diagrama esquemático de un espectrofotómetro ultravioleta (Extraído de [Wade, 2012](#)).

La absorbancia (A) de una muestra a una longitud de onda específica se describe mediante la Ley de Beer:

$$A = \log\left(\frac{I_r}{I_m}\right) = \epsilon cl \text{ (Ecuación 1)}$$

Donde c es la concentración de la muestra en moles por litro, l la longitud de la trayectoria de la luz a través de la celda en centímetros y ϵ es la absorptividad molar o coeficiente de extinción molar de la muestra. Y esta relación permite cuantificar especies que absorban luz UV, por lo tanto, en este trabajo esta técnica se utilizó para cuantificar la concentración de cafeína y diclofenac.

3.4 Adsorción

La IUPAC definió la adsorción como el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes en una interfase o capa interfacial, que puede ser un líquido o sólido ([Quintero Jaramillo, 2024](#); [García-Rojas et al., 2012](#)).

Este fenómeno ocurre cuando existe atracción entre las moléculas presentes en la superficie del sólido, denominado adsorbente, y las moléculas del fluido, denominadas adsorbato ([Rivero, 2023](#)). Al entrar en contacto con el sólido adsorbente se produce la adhesión de átomos, iones

o moléculas de un gas, líquido o sólido disuelto a la superficie del mismo, mediante una fuerza física, creando así, una película de adsorbato en la superficie del adsorbente (**Figura 3.14**).

En el presente trabajo los adsorbentes son las arcillas y los adsorbatos son el diclofenac y la cafeína.

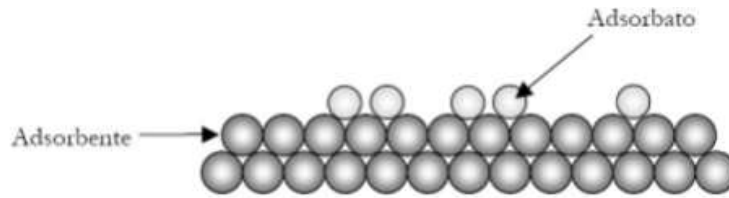


Figura 3.14: Esquema fenómeno de adsorción.

Hay dos tipos de fenómenos de adsorción:

- Adsorción física (fisisorción): es un proceso reversible resultado de las fuerzas intermoleculares (fuerzas de Van der Waals) de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. Esta adsorción física no ocurre en sitios específicos en la superficie del adsorbente, lo que les permite a las moléculas de adsorbente moverse libremente en la interfase.
- Adsorción química (quimisorción): es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida en la superficie, formando enlaces químicos y es generalmente irreversible. Este tipo de adsorción es generalmente más fuerte que la fisisorción y libera una cantidad significativa de calor, comparable al de una reacción química. Ocurre con una alta energía de activación y es específica, ya que ocurre en determinados sitios activos. En contraste, la fisisorción libera menos calor, semejante al de una condensación (Treybal, 1993).

Diversos factores influyen en el proceso de adsorción, y determinan tanto la eficiencia como la cinética del sistema, entre ellos se destacan el pH y la fuerza iónica. El pH afecta al grado de disociación del adsorbato (formación de especies iónicas) y a la carga superficial del adsorbente. Por su parte, la fuerza iónica modifica las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas entre el adsorbato y el adsorbente. Su influencia varía según el tipo de soluto y adsorbente, y depende de la carga en la superficie y de su interacción con los iones del soluto en solución acuosa. Esto afecta la competencia por los sitios activos del adsorbente.

Otros parámetros importantes que influyen son la temperatura, el tiempo de contacto, la concentración inicial de soluto, la velocidad de agitación, la cantidad de adsorbente, el tamaño de partícula (tamaño de poro) y estabilidad mecánica. En particular, un buen adsorbente además de proporcionar una alta capacidad de adsorción debe garantizar que el proceso sea rápido. Dado que la adsorción es un fenómeno superficial, el área superficial específica debe ser tenida en cuenta puesto que, como se mencionó, resulta un factor crítico y cuanto mayor es el área superficial específica del adsorbente, mayor será la retención del adsorbato.

Por lo tanto, la compatibilidad entre el adsorbente y el compuesto depende de múltiples propiedades, por lo que la selección adecuada de los rangos de operación resulta fundamental en el estudio del proceso de adsorción ([Alexander et al., 2018](#); [Martín et al., 2018](#); [Quintero Jaramillo, 2024](#)).

Múltiples estudios han destacado las ventajas económicas y operativas de la adsorción en el tratamiento de contaminantes emergentes, resaltando su eficiencia, simple aplicación, selectividad y la posibilidad de reutilizar o reciclar el adsorbente una vez finalizado el proceso ([García-Rojas et al., 2012](#); [Martín et al., 2018](#); [Quintero Jaramillo, 2024](#)).

Entre los materiales adsorbentes más destacados se encuentran la piedra pómez, los residuos agroindustriales, las arcillas y el carbón activado, siendo este último uno de los más utilizados para el tratamiento de aguas residuales ([Quintero Jaramillo, 2024](#); [Ortiz Ramos, 2024](#); [Roca Jalil et al., 2017](#)). Es por ello que este estudio se centró en analizar el uso de distintos tipos de arcillas, debido a su capacidad para adsorber y retener especies del entorno, ya sea acuoso o no. Esto depende de factores como la estructura, tamaño de la molécula, composición química, propiedades físicoquímicas del sistema, el tipo de arcilla, su capacidad de intercambio catiónico y densidad, así como también de la solubilidad relativa/hidrofobicidad. Además, la reactividad de la superficie de los minerales arcillosos se ve afectada por el área superficial, los iones interlaminares, la carga superficial y la disponibilidad de sitios iónicos vacíos en las láminas octaédricas. La región interlaminar, además de la superficie externa, también puede ofrecer sitios de adsorción, dependiendo del tipo de mineral de arcilla (expansible o no expansible). En particular, las arcillas bentoníticas exhiben un comportamiento de expansión en suspensión acuosa, lo que les confiere generalmente una mayor capacidad de adsorción de

contaminantes orgánicos en comparación con las arcillas no expansivas (Martín et al., 2018; Awad et al., 2019; Ortiz Ramos, 2024).

3.4.1 Curva de calibración

La curva de calibración es un gráfico que permite cuantificar la concentración de una sustancia en una muestra desconocida a partir de una serie de muestras de concentración conocida mediante una relación lineal entre la absorbancia (carácter medible) y la concentración (variable a determinar). Para ello, se realizan soluciones con diferentes concentraciones, luego se mide, mediante el espectrofotómetro UV-Vis, la absorbancia a $\lambda=272$ nm para la CF y $\lambda=276$ nm para el DCF (máxima absorbancia para cada sustancia). De esta forma, se obtiene la curva de calibración. Así, se puede interpolar el dato de la muestra problema hasta encontrar la concentración del analito.

En el presente estudio se llevó a cabo un análisis comparativo de la capacidad de adsorción de distintos tipos de arcillas, RHF, RHF H⁺, FePILC y RHF S, frente a dos fármacos utilizados como contaminantes emergentes modelo en medios acuosos: cafeína y diclofenac.

Para determinar la cantidad de adsorbato que un material puede retener y de esta forma seleccionar al adsorbente que mejor cumpla con el objetivo deseado es necesario cuantificar la especie presente tanto en la solución de contacto como en el sobrenadante, es decir luego del contacto con el sólido. Para ello, se utilizó la **Ecuación 2**, que permite cuantificar la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente (Q_{ads})

$$Q_{ads} = \frac{V(C_i - C_{eq})}{m} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde:

C_i : Concentración inicial del adsorbato

C_{eq} : Concentración de equilibrio del adsorbato

m : Masa del adsorbente

Luego de realizado el contacto entre el adsorbente y la solución acuosa que contiene el contaminante a remover se procede a realizar los cálculos de las cinéticas.

3.4.2 Cinéticas de adsorción

Ajustar los datos a los modelos de difusión permite obtener más información sobre los mecanismos de adsorción. Si bien hay diversos modelos cinéticos para describir la cinética de adsorción como, por ejemplo, el modelo de pseudo-primer orden (PPO), el modelo de pseudo-segundo orden (PSO), el modelo cinético de Langmuir y el modelo de Elovich, los más utilizados son el PPO y PSO.

El modelo de pseudo-primer orden (Azizian, 2004) se representa mediante la **Ecuación 3**

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

Donde q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad adsorbida de soluto por gramo de adsorbente en el equilibrio en función del tiempo t (h), q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad de adsorbida de soluto, por gramo de adsorbente, en el equilibrio y k_1 (h^{-1}) es la constante de velocidad para la reacción de pseudo-primer orden.

El modelo de pseudo-segundo orden mediante se rige bajo la **Ecuación 4** (Azizian, 2004):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

donde q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad adsorbida en un t (h), q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente y k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) es la constante asociada a la velocidad de adsorción de este modelo. Este modelo parte de las siguientes premisas:

- i) Al final del proceso de adsorción, la fracción de sitios activos ocupados del adsorbente aumenta con el tiempo;
- ii) La concentración del adsorbato en solución es baja;
- iii) La adsorción se lleva a cabo en sitios activos, siendo este el mecanismo principal y la etapa controla la velocidad global del proceso. Bajo estas condiciones, el modelo se asocia principalmente a un mecanismo de quimisorción en sitios activos del adsorbente (Guo & Wang, 2019).

Además, otro modelo que se analizó es el de difusión intra-partícula (DIP) el cual es derivado de la segunda ley de difusión de Fick, propuesto por Weber y Morris. Este modelo es

ampliamente usado para el análisis de cinética de adsorción (Wu et al., 2009), donde k_p ($\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{1/2})^{-1}$) es la constante de velocidad, t es el mayor tiempo en el cual se cuantifica la cantidad adsorbida, q_t es la concentración en fase sólida a este tiempo y C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) es una constante que da noción del grosor de la capa límite. El modelo es función de la relación entre la cantidad de adsorción inicial C y la cantidad de adsorción final (q_t), el cual varía de 0 a 1. El modelo DIP se define mediante la **Ecuación 5**:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad \text{(Ecuación 5)}$$

Se considera que la difusión intra-partícula ocurre y es la etapa determinante si la relación es lineal y la recta pasa por el origen. Sin embargo, si esto no ocurre, el mecanismo de difusión será otro.

El parámetro R_i determina el comportamiento cinético al inicio de la adsorción y se define según la **Ecuación 6** (Wu et al., 2009)

$$R_i = \frac{q_t - C}{q_t} = 1 - \frac{C}{q_t} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Para definir el tiempo que tarda el proceso de adsorción de las arcillas hasta alcanzar su punto de saturación, se realizaron los ajustes de las cinéticas de adsorción. Los parámetros se estimaron mediante regresiones no lineales de las ecuaciones de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Para dichos cálculos, se utilizó la condición de borde de que a tiempo cero, la $Q_{\text{ads}}=0$. Para el modelo de difusión intra-partícula los datos se ajustaron a una ecuación de tipo lineal.

Durante el proceso de adsorción, la superficie del adsorbente se bloquea progresivamente con las moléculas de adsorbato, quedando cubierta después de cierto tiempo. Cuando esto sucede, el adsorbente se satura y finaliza el proceso (Quintero Jaramillo, 2024). Por lo tanto, para determinar el tiempo de contacto en el cual la adsorción alcanza el equilibrio, es decir, el menor tiempo en el cual la arcilla adsorbe la mayor cantidad del analito que se desea remover, se realiza un análisis de su cinética. Este consiste en la medición de la velocidad con la que se lleva a cabo el proceso de adsorción, para el cual se requiere determinar las concentraciones del analito antes y después del tiempo de contacto (García-Rojas et al., 2012). Para ello, se pusieron en contacto, por duplicado, 20 mg de cada muestra de arcilla (RHF H^+ y FePILC) con

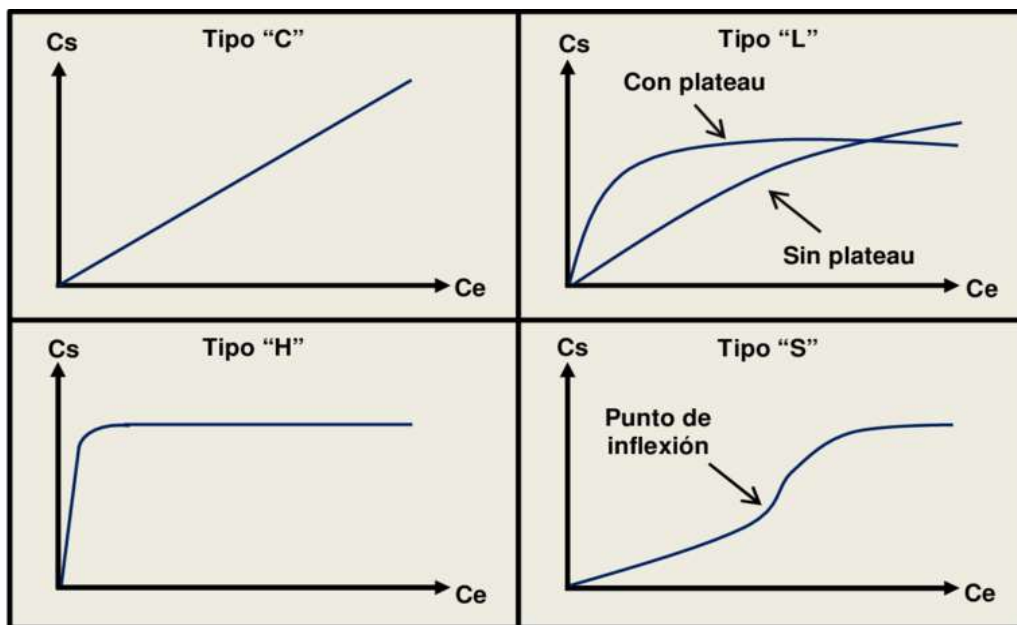
8 ml de solución de diclofenac de 100 ppm y de cafeína de 70 ppm a 20°C en un agitador en intervalos de 30 minutos, 2, 8, 16 y 24 horas.

Luego, las soluciones se centrifugaron durante 20 minutos a 8000 rpm para separar el sobrenadante y mediante el equipo de UV-Vis, se leyó el valor de la absorbancia para la cafeína y el diclofenac.

3.4.3 Isotermas de adsorción

Describe cómo el adsorbente interactúa con el adsorbato. Para determinar la cantidad máxima de contaminante que el material es capaz de retener/remove se utilizan las isotermas, las cuales representan el equilibrio de la cantidad de un material adsorbido en una superficie y la concentración o presión en la fase fluida a temperatura constante. Así, se obtienen datos de medida por medio de análisis de regresión (Atkins, 1998).

La **Figura 3.15** muestra la clasificación de isotermas de adsorción según Giles en cuatro clases, C, L, H y S según su pendiente inicial (Giles et al., 1974).



C_s : Concentración de la sustancia adsorbida en la fase sólida
 C_e : Concentración de la sustancia en la fase líquida

Figura 3.15: Tipos de isotermas.

Isotermas tipo C (constante de partición): el número de sitios disponibles para la adsorción (no necesariamente de igual energía) se mantiene constante en todo el rango de concentraciones, hasta alcanzar la saturación del adsorbente. Esto implica que, a medida que las moléculas se adsorben, la superficie disponible no cambia y por tanto la cantidad de sitios de adsorción permanece constante. Este comportamiento da lugar a isotermas lineales ya que la cantidad adsorbida varía proporcionalmente con la concentración del soluto, generando una relación lineal.

Isotermas tipo L (tipo Langmuir): este tipo de isoterma es característico de sistemas adsorbato-adsorbente con cierta afinidad en los que el solvente apenas compite con el adsorbato por la superficie. Debido a una disminución gradual de los sitios disponibles y, por tanto, la saturación progresiva de la superficie durante la adsorción, la isoterma alcanza una meseta bien definida denominada plateau. En este punto, el valor de adsorción alcanzado se considera la capacidad máxima de adsorción del sólido en las condiciones de estudio.

Isotermas tipo H (alta afinidad): representan un caso particular de las isotermas tipo L, están caracterizadas por una alta afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Se observa una rápida y pronunciada adsorción a bajas concentraciones del adsorbato, lo que refleja una fuerte interacción inicial con la superficie del sólido.

Isotermas tipo S (sigmoideal): están asociadas a sistemas con baja afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, pero con interacciones adsorbato-adsorbato significativas. En este caso, se considera que existe una adsorción cooperativa donde inicialmente la molécula presenta baja afinidad por la superficie, pero en la medida que ésta se cubre, las moléculas adsorbidas pueden funcionar como sitios de adsorción de nuevas moléculas.

Para modelar las isotermas se utilizan distintos modelos con los cuales se pueden proponer diferentes mecanismos de adsorción. Los modelos de Langmuir, Freundlich y el modelo de Sips (o modelo de Langmuir-Freundlich) son los más utilizados.

El Modelo de Langmuir considera que la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente, cada sitio puede adsorber una única molécula de adsorbato, no existen interacciones entre moléculas adsorbidas adyacentes y el calor de la

adsorción es idéntico para todos los sitios. Matemáticamente este modelo se representa por la siguiente ecuación:

$$Q_{ads} = \frac{q_m k C_{eq}}{1 + k C_{eq}} \quad \text{(Ecuación 7)}$$

Donde Q_{ads} y q_m se expresan en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y corresponden a la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente y a la cantidad máxima de adsorbato alojada en la monocapa, respectivamente; k ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) es la constante de disociación de Langmuir, relacionada con el calor de adsorción y C_{eq} es la concentración del adsorbato en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

El Modelo de Freundlich es comúnmente aplicable a sistemas líquido-sólido en los que el adsorbente presenta una superficie heterogénea desde el punto de vista energético, por lo que se considera una adsorción en multi-sitios. Es por ello, que la superficie no se satura a una determinada concentración C_{eq} y la cantidad adsorbida aumenta continuamente al aumentar la concentración, y así, la isoterma no se vuelve asintótica. Por lo tanto, este modelo empírico es consistente con una energía de adsorción en los sitios activos que no es homogénea, sino que varía de forma exponencial.

$$Q_{ads} = k_F C_{eq}^{1/n} \quad \text{(Ecuación 8)}$$

Donde Q_{ads} y C_{eq} tienen el mismo significado que en el modelo de Langmuir, k_F ($\text{mg}/\text{g}^{-1}\cdot(\text{mg}/\text{L}^{-1})^n$) es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción y n (adimensional) es una medida de la intensidad de la adsorción, altos valores de este indican una relativa uniformidad en la superficie y bajos valores sugieren una alta adsorción a bajas concentraciones en solución, por lo tanto, indican la existencia de una mayor proporción de sitios activos con alta energía (Gil et al., 2011).

Por otra parte, el Modelo de Sips es resultado de una combinación de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. Es un modelo empírico que asume una superficie heterogénea y una superficie con un número de sitios activos que interactúan con las moléculas de adsorbato sin interacciones adsorbato-adsorbato. La expresión matemática de este modelo es la siguiente:

$$Q_{ads} = q_m \frac{(b C_{eq})^{1/n}}{1 + (b C_{eq})^{1/n}} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

Donde b ($L \cdot mg^{-1}$) es un parámetro relacionado a la afinidad del adsorbato por la superficie y n (adimensional) está relacionado a la heterogeneidad del sistema.

Para obtener las isotermas de adsorción del diclofenac y la cafeína, con el uso de las arcillas FePILC y RHF H⁺, los experimentos se realizaron por duplicado. Inicialmente, se pesaron 20 mg de adsorbente en cada tubo y se contactaron con 8 ml de cada solución con concentraciones variables de 50, 100, 350, 500, 650 y 800 ppm. A dichas mezclas se las mantuvo en constante agitación a 20 °C.

Luego, estas muestras se llevaron a la centrifuga durante 20 minutos a 8000 rpm y se retiró el sobrenadante para luego ser analizado en UV-Vis, lo que permitió obtener las absorbancias para cada concentración.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterización de arcillas

4.1.1 Arcilla Natural (RHF)

La arcilla natural fue caracterizada previamente por Jaques (2020), evidenciando que este material es una bentonita sódica con un 89,3% de mineral arcilloso y con impurezas de cuarzo (2,5%), yeso (3,1%) y plagioclasa (5,1%). El mineral arcilloso corresponde a una esmectita sódica con una capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 73 meq/100 g de arcilla, valor acorde a los reportados previamente para este tipo de materiales.

4.1.2 Arcilla Ácida (RHF H⁺)

Este material fue sintetizado y caracterizado como parte de un Proyecto Integrador Profesional previo (Jaques, 2020). En dicho trabajo se demostró que la activación ácida habría inducido modificaciones en las propiedades superficiales del material natural, sin alterar de manera significativa su estructura cristalina.

4.1.3 Arcilla Silanizada (RHF S)

Este material también fue sintetizado y caracterizado como parte de un Proyecto Integrador Profesional previo (Verrocchi & Medina, 2023), en el cual se demostró que la arcilla RHF S no presenta diferencias significativas respecto del material natural. La silanización fue evidenciada mediante análisis FTIR por las bandas del componente VTMS (vinil tri-metoxi silano) presentes en el mismo.

4.1.4 Arcilla Pilareada (FePILC)

La FePILC fue caracterizada por Maggio (2023) donde se demostró un proceso de pilarización efectivo con un desarrollo de una estructura micro-meso-porosa y un aumento en la superficie específica desde 33 (material natural) hasta 182 m².g⁻¹. El material obtenido además demostró ser más hidrofóbico que el material natural, con lo cual su separación del medio acuoso es más efectiva.

4.1.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la **Figura 4.1** se presentan los FTIR obtenidos para la RHF, RHF H⁺ y para la FePILC.

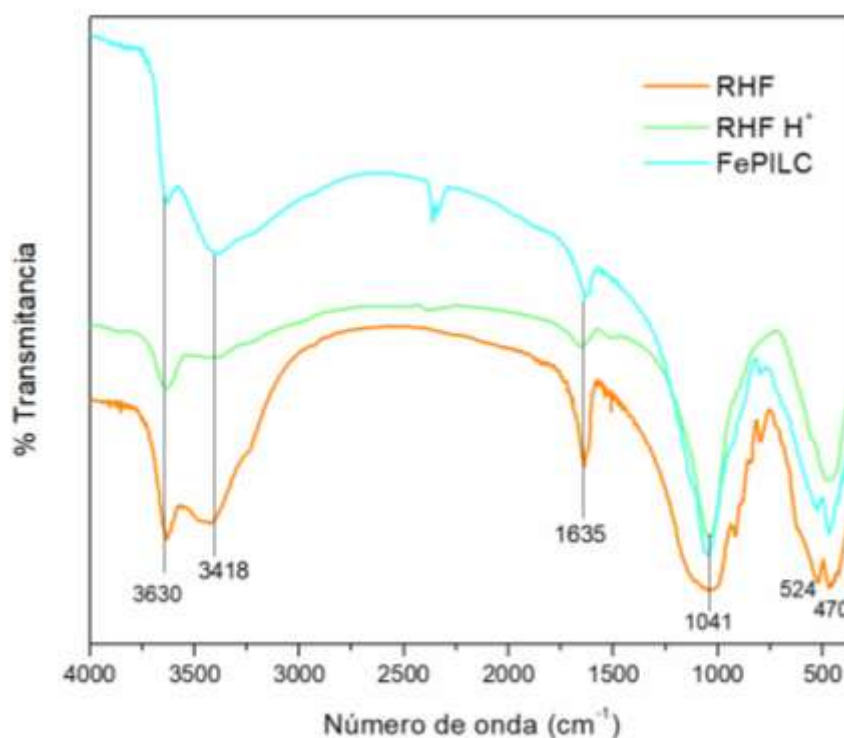


Figura 4.1: Espectro IR de arcillas RHF, RHF H⁺ y FePILC.

Al comparar los espectros, se destaca una absorción en la región cercana a 3600 cm⁻¹, la cual se asocia al estiramiento de los enlaces O-H (vibración de tensión), cuya posición y forma dependen de los cationes octaédricos a los que estos grupos se encuentren enlazados. En particular, la existencia de una absorción cercana a 3630 cm⁻¹ indica la presencia significativa de cationes aluminio en la hoja octaédrica.

La atenuación de la intensidad de la banda correspondiente a la arcilla RHF H⁺ podría indicar la remoción de átomos centrales de los octaedros (mayormente Al) y tetraedros (mayormente Si) como consecuencia del tratamiento ácido aplicado durante la síntesis de esta arcilla.

A los 3418 cm⁻¹ se observa una banda atenuada para la FePILC que, junto a la de 1635 cm⁻¹, se vinculan a la vibración de estiramiento de los grupos O-H de las moléculas de agua, asociadas a cationes y localizadas en el espacio interlamina de la arcilla. La ausencia de estas bandas en la RHF H⁺ se atribuye a una causa similar, pero, en este caso, los cationes intercambiables se reemplazan por protones. Comparando estas bandas con la de la arcilla natural se observa que en esta presenta una mayor intensidad, mientras que en los materiales

sintetizados es menor. Este comportamiento es consistente con el reemplazo de los cationes interlaminares por otros cationes no hidratables, durante los procesos de síntesis (Jaques, 2020).

Otras señales intensas son: la de 1041, 524 y 470 cm^{-1} . Para ambas arcillas modificadas, la primera banda se atribuye al estiramiento de los enlaces Si-O (estiramiento del enlace de los oxígenos basales dentro del plano). En el caso de la FePILC indicaría que se mantiene la estructura laminar, mientras que la segunda banda (524 cm^{-1}) se debe a la deformación de enlaces Si-O-Al. La banda de 470 cm^{-1} se debe a la deformación de los O basales (Si-O-Si). En cuanto a la RHF H^+ , la banda de 1041 cm^{-1} se podría deber a las vibraciones de Si-O de sílice amorfa con estructura en tres dimensiones formada durante el tratamiento ácido, esto también, podría indicar cambios en las hojas tetraédricas debido a la posición y forma del estiramiento de la banda (Jaques, 2020; Maggio 2023, Verrocchi & Medina, 2023).

4.2 Caracterización y método de cuantificación de los adsorbatos

4.2.1 Cafeína (CF)

El estudio de FTIR realizado para la CF mostró las siguientes señales asociadas a los grupos funcionales correspondientes en cada caso (**Figura 4.2**):

- 3100 cm^{-1} : enlace C-H
- 2900 cm^{-1} : grupos $-\text{CH}_3$
- 1650-1700 cm^{-1} : grupos carbonilo (C=O) y grupo imina (C=N)
- 1550 – 1480 cm^{-1} : enlaces dobles C=C
- 1200 cm^{-1} : enlace C-N

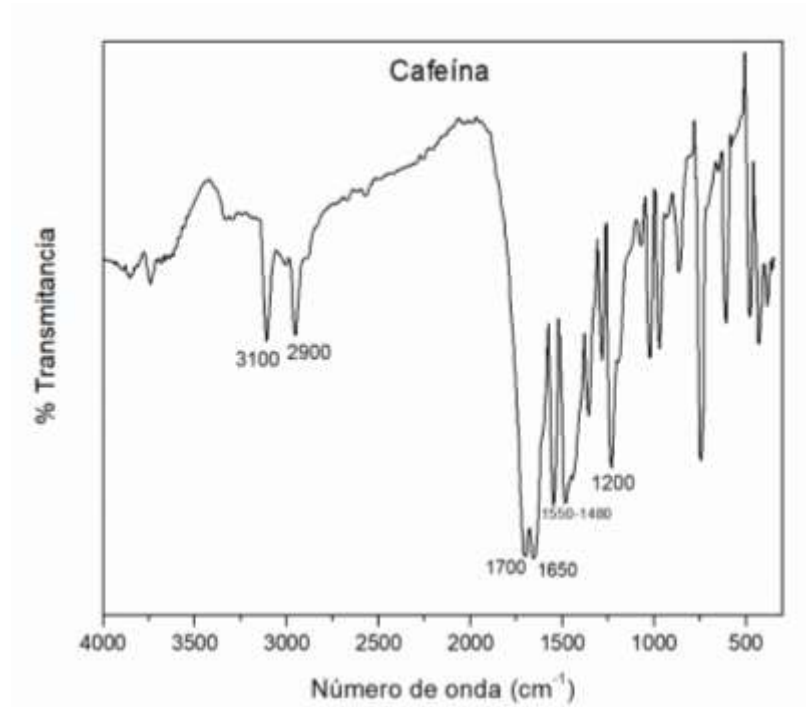


Figura 4.2: Espectro FTIR de la CF.

Los espectros de absorción de soluciones de CF a distintas concentraciones se muestran en la **Figura 4.3**, donde la longitud de onda máxima a la cual puede ser cuantificado este compuesto es $\lambda_{\max}=272$ nm. Con los valores de absorbancia obtenidos, se construyó la curva de calibración, que luego será utilizada para determinar las concentraciones de las muestras.

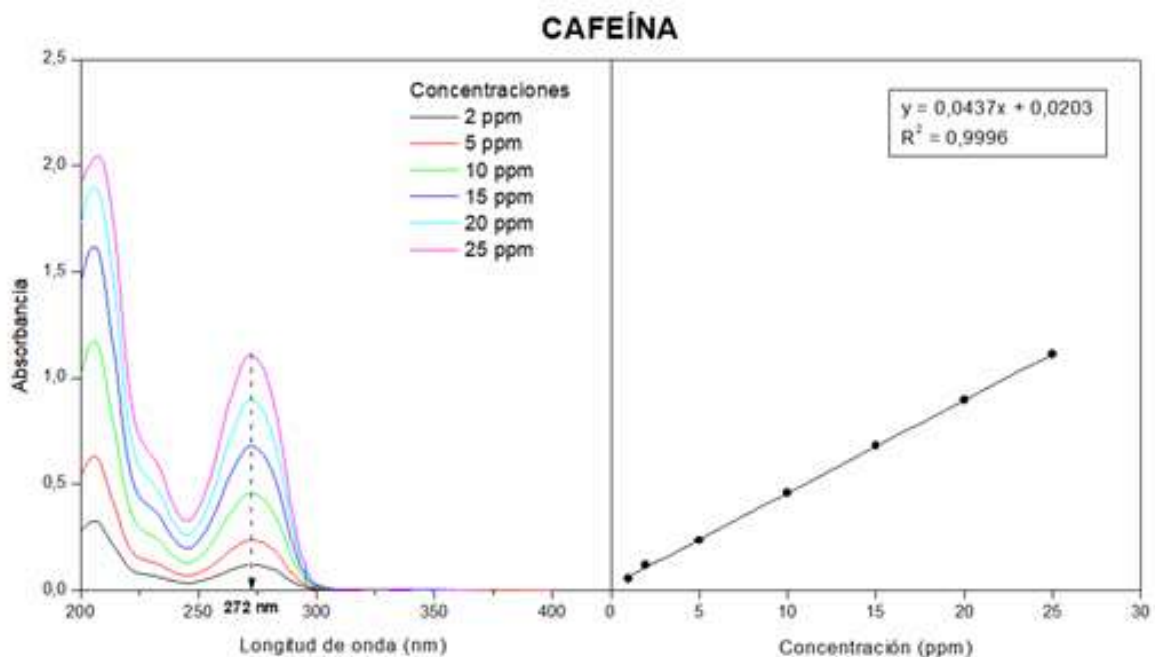


Figura 4.3: Espectro de absorción de CF a distintas concentraciones y su curva de calibración.

4.2.2 Diclofenac (DCF)

El estudio de FTIR realizado para el DCF mostró las siguientes señales asociadas a los grupos funcionales correspondientes en cada caso (**Figura 4.4**), que están en concordancia con los resultados presentados por Maggio (2023):

- 3387 cm^{-1} : grupos amino (N–H)
- 1574 cm^{-1} : grupo carbonilo (C=O)
- 3260 cm^{-1} : DCF en su forma ácida
- $1500 - 1400\text{ cm}^{-1}$: enlaces entre carbonos aromáticos ($C_{sp2} - C_{sp2}$)
- 1304 cm^{-1} : banda encontrada tanto para DCF sódico como ácido
- $900\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$: enlace $C_{aromático}-Cl$
- 754 cm^{-1} : enlace $C_{aromático}-N$.

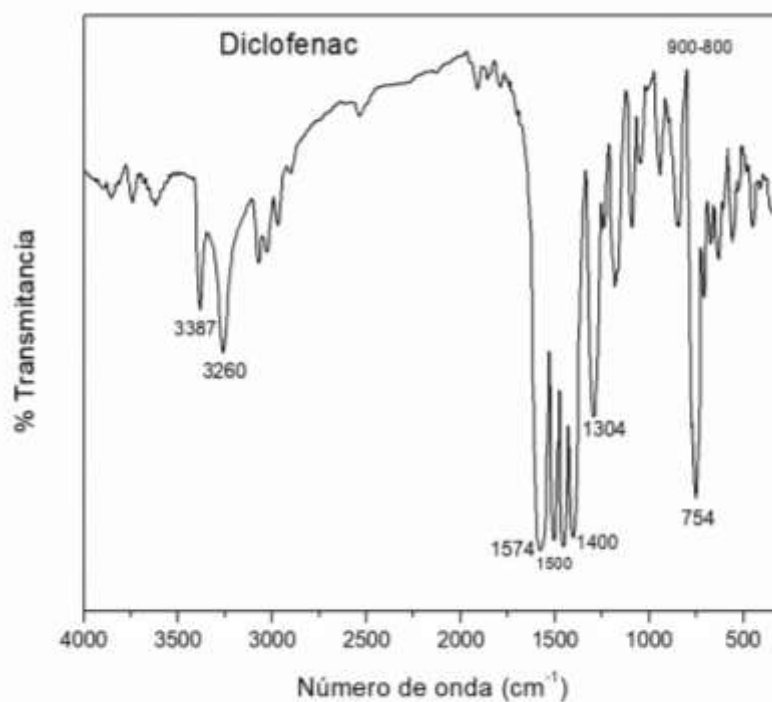


Figura 4.4: Espectro FTIR del DCF.

Los espectros de absorción de soluciones de DCF a distintas concentraciones se muestran en la **Figura 4.5**, donde la longitud de onda máxima a la cual puede ser cuantificado este compuesto es $\lambda_{max}=276\text{ nm}$. Con los valores de absorbancia obtenidos, al igual que con la CF, se construyó la curva de calibración, que luego será utilizada para determinar las concentraciones de las muestras.

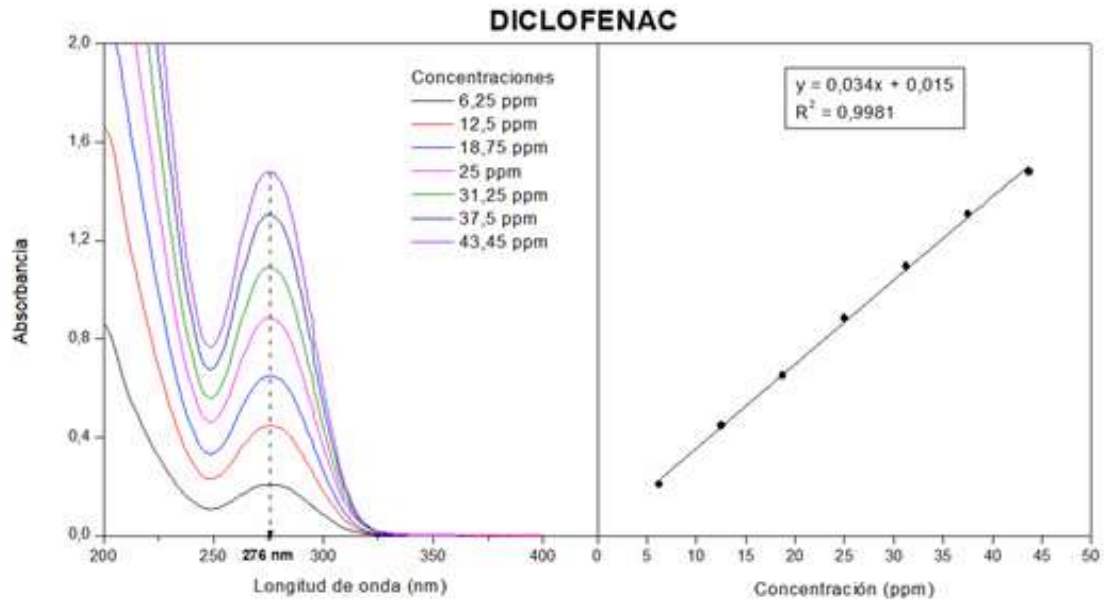


Figura 4.5: Espectro de absorción de DCF a distintas concentraciones y su curva de calibración.

4.3 Análisis de Adsorción

4.3.1 Pruebas de adsorción de los adsorbentes

Con el objetivo de identificar las arcillas que presentan mayor afinidad con cada contaminante y, por ende, con mayor capacidad de adsorción, se evaluó el Q_{ads} . Para ello, se contactaron soluciones de CF y DCF con cada una de las arcillas bajo estudio y se mantuvieron en agitación durante 24 h. Todos los ensayos se realizaron por duplicado a 20°C. Luego, estas muestras se llevaron a la centrifuga durante 20 minutos a 8000 rpm y se retiró el sobrenadante para luego ser analizado en UV-Vis, lo que permitió obtener las absorbancias para cada concentración.

En el siguiente gráfico (**Figura 4.6**) se presenta una comparativa del Q_{ads} de las distintas arcillas para cada contaminante.

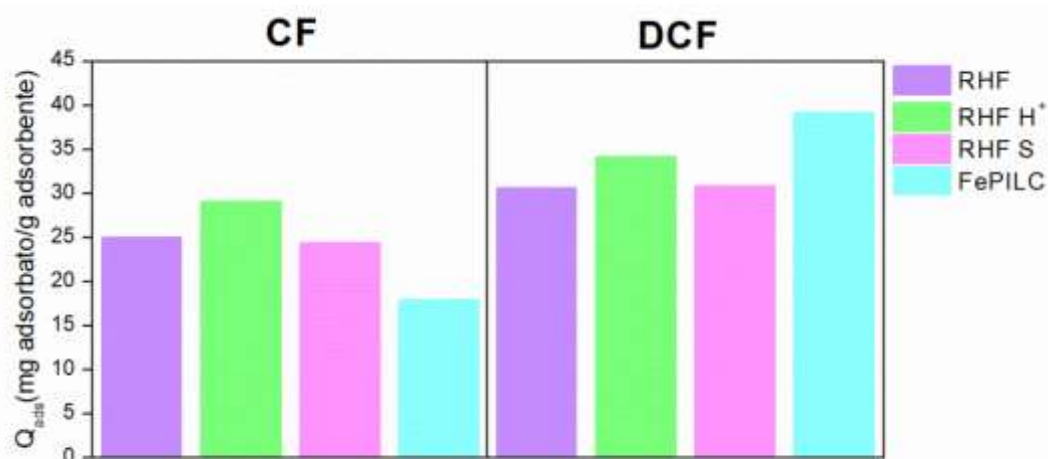


Figura 4.6: Cantidades adsorbidas de CF (Izquierda) y DCF (Derecha) sobre los materiales estudiados.

En el caso de la CF, la arcilla con mayor capacidad de adsorción es la RHF H⁺ (29,07 mg/g), seguida por las RHF y RHF S (24,98 y 24,38 mg/g respectivamente), mientras que la FePILC presentó el menor valor (17,89 mg/g). Este comportamiento podría deberse a la naturaleza neutra de la cafeína en condiciones de estudio, con grupos funcionales polares (carbonilos y aminas) y un sistema aromático heterocíclico. A diferencia del DCF, la cafeína no se ioniza en el rango de pH ambiental (4–9), lo que favorece su interacción con la superficie de la arcilla ácida (RHF H⁺).

Las arcillas con mayor cantidad adsorbida de DCF son la FePILC (39,17 mg/g) y la RHF H⁺ (34,14 mg/g), seguidas por la RHF S y RHF, con valores similares (30,78 y 30,62 mg/g respectivamente). En solución acuosa, el pH de DCF es de aproximadamente 7, por lo que se encuentra mayoritariamente en su forma aniónica (DCF⁻), motivo por el cual los mecanismos de adsorción predominantes dependerán en gran medida de la naturaleza de la superficie del adsorbente. Bajo estas condiciones, como el DCF está cargado negativamente tiende a presentar repulsión electrostática con superficies minerales naturales también cargadas negativamente, lo que explica la menor adsorción por parte de la arcilla natural (RHF). La FePILC contiene hierro en el pilar, es decir, sitios donde el carboxilato del DCF (–COO⁻) podría estar interactuando con los pilares donde está el hierro, conformando un complejo de esfera interna, o puede interactuar con el grupo amino protonado formando puente hidrógeno con grupos presentes en la superficie. Por lo tanto, la estructura micro-mesoporosa de la

FePILC puede favorecer el ingreso de las moléculas de DCF a la arcilla, favoreciendo la retención de esta droga (Roca Jalil et al., 2017; Maggio, 2023).

Si bien la arcilla FePILC no presenta una gran adsorción de CF, si lo hace con el DCF, por ello en el presente estudio se decidió continuar el análisis de adsorción con las arcillas FePILC y RHF H⁺, siendo esta última la que presenta una mayor adsorción de CF en las condiciones estudiadas.

4.3.2 Cinéticas de Adsorción

Las cinéticas de adsorción para la cafeína con las arcillas RHF H⁺ y FePILC se presentan en la **Figura 4.7**. Para el análisis de la RHF H⁺, se descartó el dato correspondiente a los 30 minutos debido a errores experimentales registrados durante la adquisición de datos en el laboratorio.

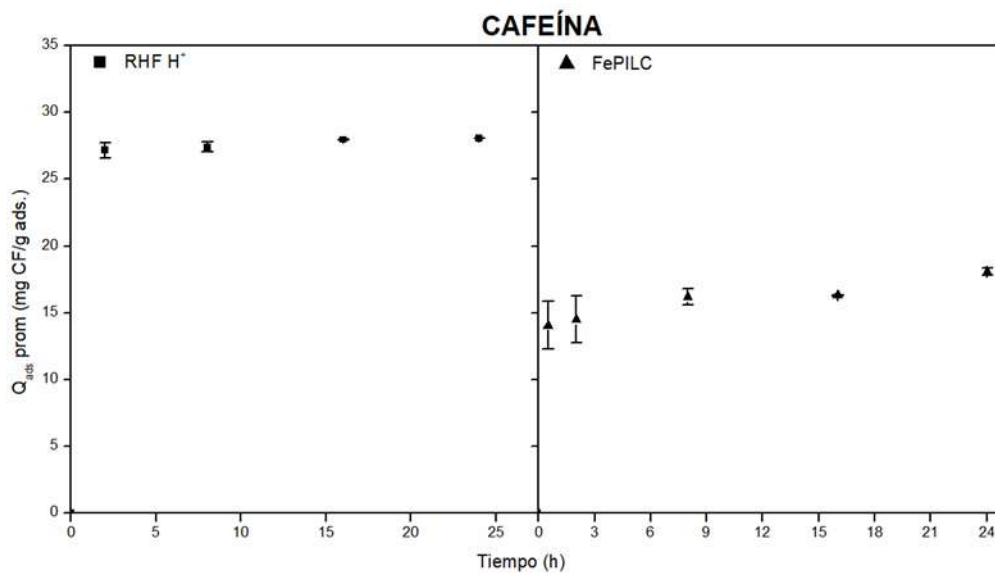


Figura 4.7: Cinéticas de adsorción de CF con RHF H⁺ (Izquierda) y con FePILC (Derecha).

Los resultados evidenciaron que las cinéticas de adsorción para la cafeína sobre ambos materiales, no presenta un ajuste adecuado a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, mostrando que los sistemas alcanzan el equilibrio rápidamente. Este comportamiento probablemente se debe a la naturaleza porosa de las arcillas donde el acceso de la molécula de CF a la región interlamilar podría estar limitada y por lo tanto los sitios disponibles se saturan rápidamente. En consecuencia, la adsorción en ambos materiales dependería de la cantidad de sitios activos presentes en la superficie del adsorbente (Roca Jalil et al., 2018; Igwebge et al., 2021; Maggio, 2023).

Sistemas similares de adsorción de otras moléculas orgánicas sobre minerales arcillosos han reportado resultados consistentes con los obtenidos en el análisis de cinética realizado en el presente trabajo (Roca Jalil et al., 2024).

En cuanto al modelo de difusión intra-partícula, los valores de los parámetros obtenidos se presentan en la **Tabla 4.1** y las gráficas correspondientes en la **Figura 4.8**. Los resultados sugieren que para ambos sistemas la difusión intrapartícula participa de manera significativa en el proceso de adsorción, lo que ha sido reportado ampliamente para adsorción sobre minerales arcillosos. Los valores de los coeficientes de determinación (R^2) indican ajustes satisfactorios al modelo en ambos casos. No obstante, que las representaciones gráficas no pasen por el origen evidencian que no es el paso controlante, indicando que no es el único mecanismo.

El valor de la constante C, considerablemente mayor para RHF H^+ que para FePILC, sugiere que existe mayor resistencia externa de la molécula, posiblemente debido a la presencia de mayor proporción de grupos superficiales. Mientras que, en el caso de la FePILC, el mayor valor de k_p y menor valor de C, sugieren que los microporos influyen considerablemente en el proceso de adsorción y posiblemente debido a esto se deben los resultados observados. En consecuencia, el mecanismo de adsorción para estos sistemas probablemente esté influenciado por una combinación de etapas, entre ellas la difusión en la película externa y las interacciones superficiales con los sitios activos del adsorbente.

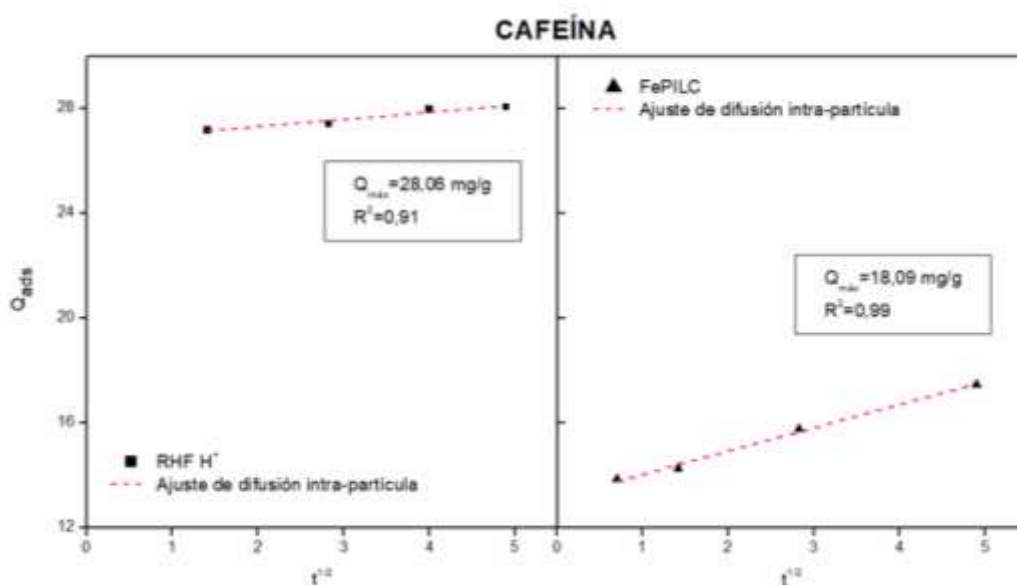


Figura 4.8: Ajustes cinética de adsorción al Modelo Intra-partícula para CF con RHF H^+ (Izquierda) y FePILC (Derecha).

Tabla 4.1: Parámetros modelo de difusión intra-partícula para la CF.

<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>	<i>RHF H⁺</i>	<i>FePILC</i>
Difusión intra-partícula	$k_p(\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{1/2})^{-1})$	0,27	0,98
	$C (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	26,76	13,30
	R^2	0,91	0,99

En la **Figura 4.9** se presentan las cinéticas de adsorción para el DCF donde se observa que la velocidad de saturación es mayor para el sistema de la arcilla ácida, alcanzando su saturación a las 2 h aproximadamente. Mientras que en el FePILC la saturación es levemente más lenta, donde alcanza el máximo valor de Q_{ads} , seguido de una linealidad antes de las 5 h. En las condiciones estudiadas, la FePILC presenta una mayor cantidad adsorbida. Estudios sobre diclofenac potásico han mostrado una rápida adsorción, a los 150 minutos (2:30 h), con arcilla natural y bentonita pilareada con hierro (FePILC). Luego de este tiempo, no se observó un aumento en la adsorción (Mabrouki & Akretche, 2015), por lo tanto, en el presente estudio, se asumió que, con un tiempo de contacto de 3 h, se alcanza el equilibrio.

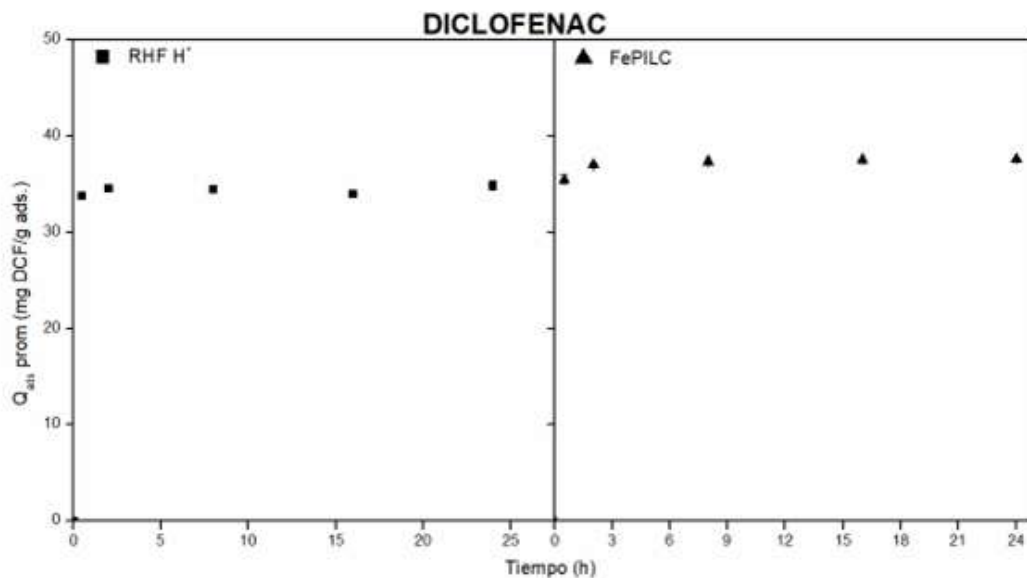


Figura 4.9: Cinéticas de adsorción de DCF con RHF H⁺ (Izquierda) y FePILC (Derecha).

Al igual que con la cafeína ocurre que la cinética de adsorción no se ajusta de manera adecuada a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para ambos adsorbentes. La

evaluación mediante el modelo de difusión intra-partícula mostró que la FePILC (**Figura 4.10**) presenta un coeficiente de determinación (R^2) satisfactorio mientras que la arcilla ácida no, sugiriendo que en este sistema la difusión no es un mecanismo relevante en el proceso de adsorción en las condiciones bajo estudio (**Tabla 4.2**). En el caso de la FePILC que si evidencia aporte por parte de la difusión, los resultados sugieren que la difusión intra-partícula no constituye la etapa limitante del sistema, sino que el proceso de adsorción podría estar gobernado por otros mecanismos. Este comportamiento es coherente con lo reflejado en la representación gráfica, donde la relación es no lineal y no pasa por el origen, lo que confirma que la difusión intra-partícula no es el mecanismo de difusión predominante.

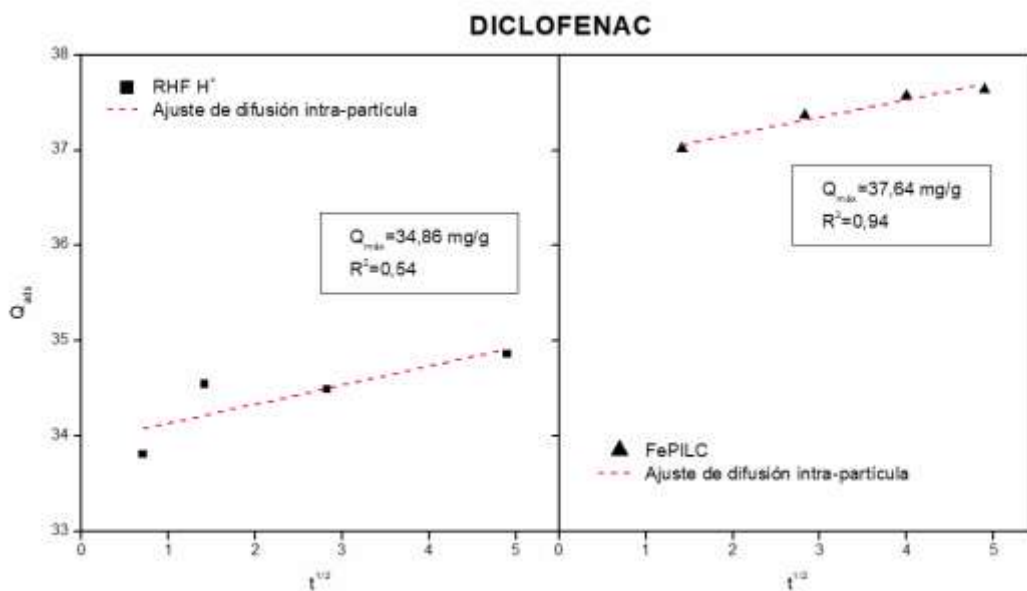


Figura 4.10: Ajustes cinética de adsorción al Modelo Intra-partícula para DCF con RHF H⁺ (Izquierda) y FePILC (Derecha).

Tabla 4.2: Parámetros modelo de difusión intra-partícula para el DCF.

<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>	<i>RHF H⁺</i>	<i>FePILC</i>
Difusión intra-partícula	$k_p(\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{1/2})^{-1})$	0,20	0,18
	$C (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	33,93	36,8
	R^2	0,54	0,94

Estos resultados conciben con diversos estudios realizados previamente, lo cuales han evidenciado que la adsorción en arcillas pilareadas se ve afectado por la organización porosa de la matriz, que condiciona la difusión y el acceso de las moléculas a los sitios activos, y la presencia de pilares en la interlámina, los cuales generan sitios adicionales de adsorción y modifican las propiedades superficiales del material (Gil et al., 2011; Yanquín, 2019; Jaques, 2020).

4.3.3 Isotermas de adsorción

Se realizó el ajuste de las isotermas experimentales de adsorción a los modelos de Freundlich, Langmuir y Sips para todos los materiales estudiados en este trabajo.

4.3.3.1 Isotherma de adsorción de CF sobre RHF H⁺ y FePILC

En la **Figura 4.11** se presentan las isotermas de adsorción de CF sobre RHF H⁺ y FePILC. Las isotermas pueden clasificarse como tipo “H” para CF-RHF H⁺ y tipo “L” para CF-FePILC según la clasificación de Giles (Giles et al., 1974). Ambos comportamientos sugieren una rápida adsorción asociada a la disminución progresiva de los sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente. Dicho comportamiento evidencia que la especie en solución presenta una alta afinidad por la superficie sólida y puede ser indicativo de un mecanismo de quimisorción (formación de complejos de esfera interna), lo que concuerda con los resultados obtenidos en los estudios cinéticos detallados al comienzo del capítulo.

Asimismo, la isoterma obtenida para la RHF H⁺ sugiere una gran afinidad de la especie por la superficie, posiblemente debido a la mayor proporción de grupos silanoles y aluminoles disponibles para interactuar mediante interacciones no covalentes, del tipo puente hidrógeno o hidrofóbicas.

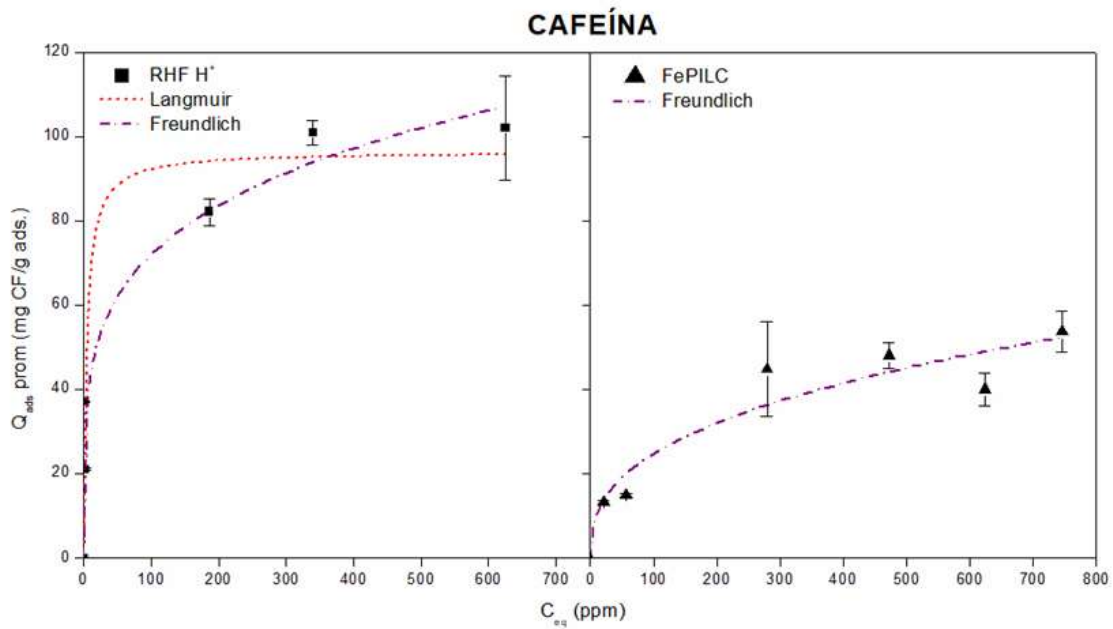


Figura 4.11: Isotermas de adsorción de CF con RHF H⁺ (Izquierda) y FePILC (Derecha).

En la **Tabla 4.3** se resumen los parámetros obtenidos de los modelos de ajuste de Langmuir y de Freundlich. El error asociado al ajuste del modelo de Sips es muy alto, por lo que se lo considera inadecuado. Por el mismo motivo, no se presentan los valores del modelo de Langmuir para la FePILC.

Tabla 4.3: Parámetros de los modelos de isotermas para la CF.

<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>	<i>RHF H⁺</i>	<i>FePILC</i>
Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹)	96,38	-
	k (L.mg ⁻¹)	0,23	-
	R^2	0,93	-
Freundlich	k (mg.g ⁻¹ .(L.mg ⁻¹) ^N)	26,56	4,43
	n	4,62	2,68
	R^2	0,97	0,91

En cuanto a los ajustes, el modelo de Freundlich resultó ser el más adecuado para ambos materiales, con valores de coeficientes de correlación (R^2) de 0,97 para la RHF H⁺ y 0,91 para la FePILC. Esto sugiere que la adsorción ocurre en distintos sitios sobre la superficie y que al aumentar la concentración de equilibrio (C_{eq}) aumenta la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente.

Al comparar los parámetros de la **Tabla 4.3**, se observa que la constante k es mucho mayor para la RHF H⁺ (26,56) que para la FePILC (4,43) y, por lo tanto, este adsorbente tiene mayor capacidad de adsorción, es decir que retiene más cantidad de soluto en equilibrio, a una misma concentración en solución. Asimismo, n es el parámetro que indica la afinidad de la especie por la superficie, indicando que la afinidad de la RHF H⁺ por la especie de CF en solución es mayor que la presenta la arcilla pilareada. Estos resultados son concordantes con los obtenidos para los estudios cinéticos.

4.3.3.2 Isoterma de adsorción de DCF sobre RHF H⁺ y FePILC

En cuanto al DCF, las isotermas experimentales junto al modelo que mejor ajustó pueden verse en la **Figura 4.12** y sus respectivos ajustes en la **Tabla 4.4**.

Al igual que con la cafeína, en ambas arcillas se puede observar una saturación paulatina, lo que podría deberse a que al soluto cada vez le resulta más difícil encontrar sitios disponibles en la superficie de las arcillas, por lo que pueden ser clasificadas como tipo “L”.

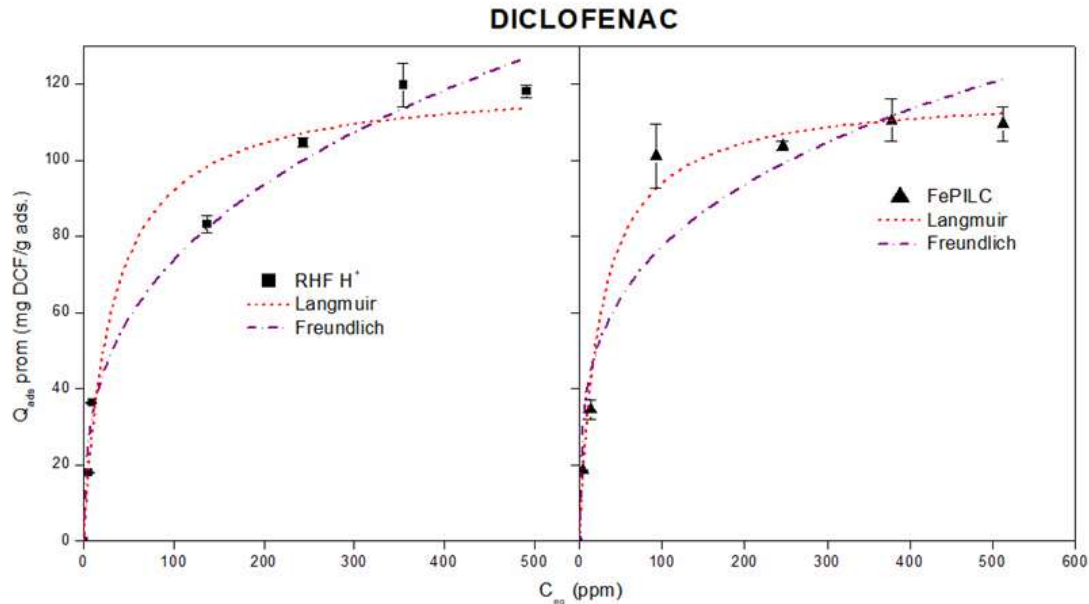


Figura 4.12: Isotermas de adsorción de DCF con RHF H⁺ (Izquierda) y FePILC (Derecha).

Al igual que lo observado previamente para la cafeína, las isotermas de DCF no presentan un ajuste adecuado al modelo de Sips ya que el error asociado es elevado.

En el caso de la RHF H⁺, el mejor ajuste se obtiene con el modelo de Freundlich, lo que sugiere nuevamente que el proceso de adsorción ocurre sobre diferentes sitios. Esto último nuevamente podría estar ocurriendo mediante interacciones no covalentes del tipo puente de hidrógeno o hidrofóbicas de la especie en solución con la superficie.

Al comparar los valores de k , se observa que la FePILC presenta un valor superior que la RHF H⁺, indicando una mayor capacidad de adsorción, lo que posiblemente se encuentre asociado a la presencia de los pilares de hierro. Esto último podría explicar también el mayor valor del parámetro n que indica que la afinidad de la arcilla pilareada por la especie en solución es levemente mayor que la correspondiente a la RHF H⁺.

En cuanto a la FePILC, el mejor ajuste se obtiene con el modelo de Langmuir, lo que implica que el DCF en solución es adsorbido predominantemente en un mismo tipo de sitio activo sobre la superficie de la montmorillonita pilareada. Esto podría deberse a que la especie en solución se encuentra en su forma aniónica y es una especie que puede interactuar con los pilares de hierro presentes en la estructura mediante formación de complejos de esfera interna. Esto

último ha sido reportado para otras especies aniónicas y arcillas pilareadas en estudios previos del grupo de trabajo.

Tabla 4.4: Parámetros de los modelos de isotermas para el DCF.

<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>	<i>RHF H⁺</i>	<i>FePILC</i>
Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹)	120,63	117,65
	k (L.mg ⁻¹)	0,032	0,04
	R^2	0,96	0,98
Freundlich	k (mg.g ⁻¹ .(L.mg ⁻¹) ^N)	15,46	21,75
	n	2,94	3,63
	R^2	0,98	0,91

4.3.4 Análisis de complejos

Mediante el análisis de los complejos se obtiene información acerca de las posibles interacciones entre los contaminantes y las arcillas.

En la **Figura 4.13** se presentan los FTIR de la CF, las arcillas seleccionadas (RHF H⁺ y FePILC) y los complejos resultantes (CF-RHF H⁺ y CF-FePILC).

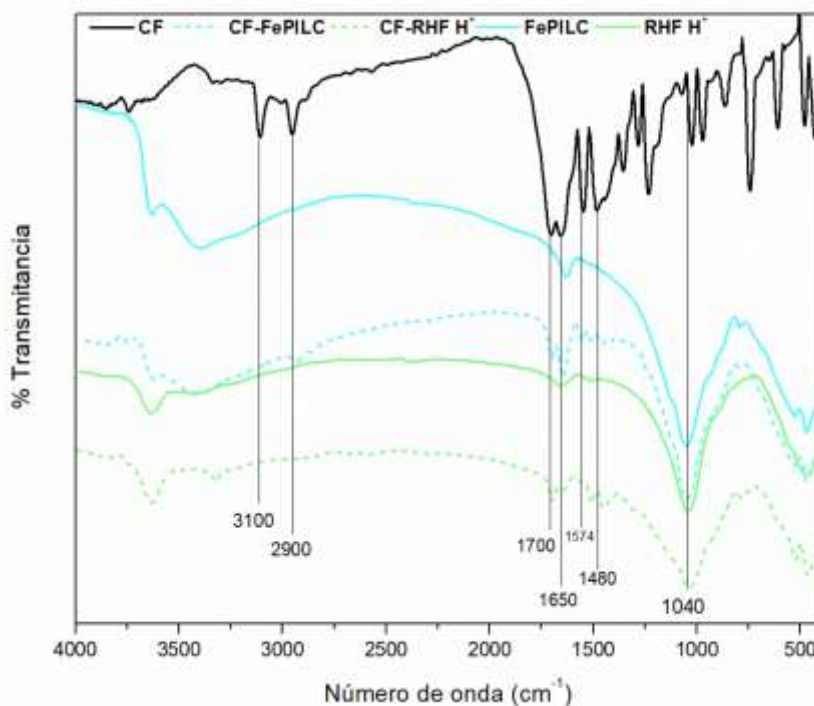


Figura 4.13: Espectros FTIR de la CF, arcillas RHF H⁺ y FePILC y sus respectivos complejos de adsorción.

En los espectros de los complejos formados de las arcillas se identifican las bandas características de la CF, evidenciando la presencia de la molécula adsorbida sobre las arcillas. Así mismo, se conservan las bandas características de cada uno de los materiales antes mencionados, lo que indica que la estructura del adsorbente no se ve significativamente alterada tras el proceso de adsorción.

No obstante, no se observan desplazamientos apreciables ni cambios relevantes en las bandas características asociadas a los grupos funcionales de la CF, que sugieran algún tipo particular de interacción de la molécula con la superficie.

De manera análoga, en la **Figura 4.14** se muestran los espectros FTIR correspondientes al DCF, la RHF H⁺, la FePILC y los complejos obtenidos luego del contacto.

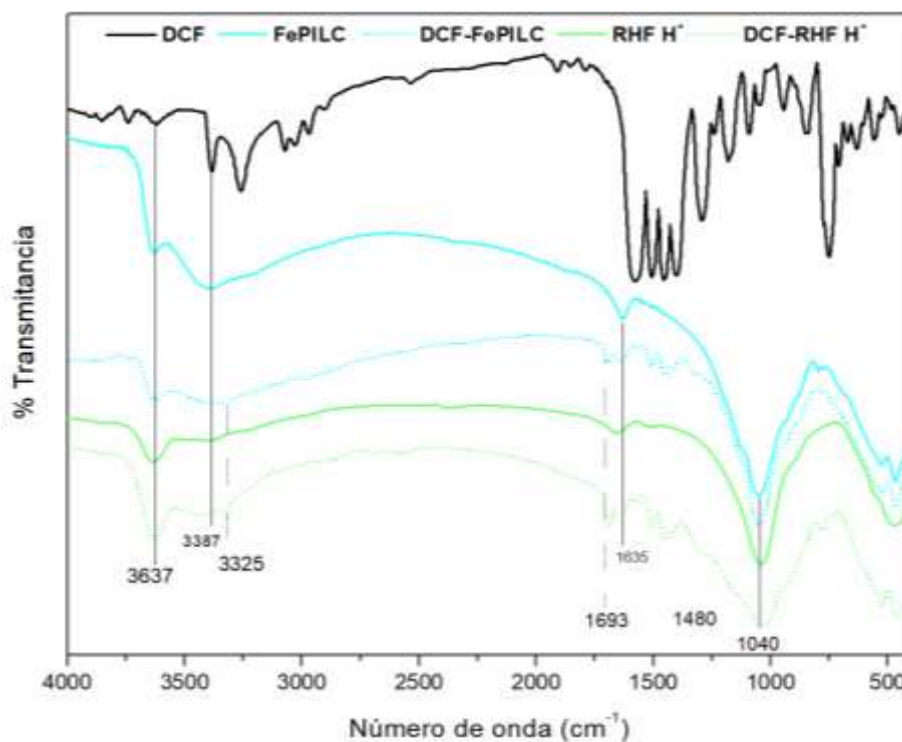


Figura 4.14: Espectros FTIR del DCF, arcillas RHF H⁺ y FePILC y sus respectivos complejos de adsorción.

En los espectros de los complejos, las bandas características del DCF a 3387 cm^{-1} (asociadas al grupo amino N-H) y 1574 cm^{-1} (asociadas al grupo carbonilo C=O) experimentan un desplazamiento significativo. Estas señales se localizan ahora en 3325 cm^{-1} y 1693 cm^{-1} , respectivamente, lo cual es indicativo de la presencia de interacciones entre la molécula de DCF en su forma ácida con la superficie. Estos resultados sugieren que el DCF interactúa con la superficie mediante la formación de complejos de esfera interna o mediante interacciones con el grupo carboxilo y puentes de hidrógeno a través del grupo amino. Los espectros del DCF, DCF-RHF H⁺ y DCF-FePILC presentan bandas comunes en el rango $1400\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$, asociadas a las vibraciones $C_{sp2} - C_{sp2}$. Por lo tanto, se podría concluir que el DCF se adsorbe predominantemente en su forma ácida (Maggio, 2023).

5 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se evaluó la capacidad de adsorción de un material abundante en la cuenca neuquina, con el propósito de contribuir a la mitigación del impacto ambiental asociado a la presencia de contaminantes emergentes en cuerpos de agua y, simultáneamente, otorgarle valor agregado a un residuo derivado de la actividad minera. Para ello, en particular, se estudió la remoción de diclofenac (DCF) y cafeína (CF) en soluciones acuosas utilizando una arcilla natural (RHF) y tres arcillas modificadas en el Laboratorio de Agua y Arcillas del Departamento de Química: arcilla silanizada (RHF S), arcilla activada mediante tratamiento ácido (RHF H⁺) y arcilla pilareada con hierro (FePILC).

Los resultados mostraron que, en cuanto al desempeño adsorbente de las arcillas evaluadas, para la molécula de DCF, las arcillas con mayor capacidad de adsorción fueron la FePILC y la RHF H⁺ con valores de 39,17 mg/g y 34,14 mg/g, respectivamente. En segundo lugar, se ubicaron las RHF S y RHF, que presentaron capacidades similares (30,78 y 30,62 mg/g respectivamente). Para la adsorción de la CF, la arcilla RHF H⁺ presentó el mejor rendimiento (29,07 mg/g), seguida por las RHF y RHF S (24,98 y 24,38 mg/g, respectivamente), mientras que, en contraste con el caso del DCF, la FePILC exhibió una menor capacidad como adsorbente, con 17,89 mg/g.

Los estudios cinéticos indicaron que la adsorción de CF ocurre rápidamente, lo cual sugiere un mecanismo gobernado por interacciones en la superficie externa del material. La eficiencia del sistema depende, por tanto, de la accesibilidad y densidad de los sitios activos disponibles. Este comportamiento se refleja en las isotermas obtenidas, que evidencian una disminución progresiva de los sitios activos a medida que aumenta la concentración del adsorbato, indicando alta afinidad por la superficie sólida.

En el caso del DCF, los resultados concuerdan con estudios previos que señalan que la adsorción en arcillas pilareadas se ve fuertemente influenciada por la estructura porosa. La incorporación de pilares metálicos en la interlámina modifica el tamaño de poro, facilita la difusión del adsorbato y genera nuevos sitios activos, lo que explica el desempeño destacado de FePILC. Para RHF H⁺, el comportamiento isotérmico sugiere la presencia de una distribución heterogénea de sitios de adsorción, mientras que para la FePILC se forma una

monocapa en sitios activos relativamente homogéneos, posiblemente asociados a los pilares de hierro.

En conjunto, los resultados obtenidos permiten concluir que, bajo las condiciones experimentales del presente estudio, las modificaciones aplicadas a la arcilla natural mejoraron notablemente su capacidad de adsorción en soluciones acuosas. Este comportamiento sugiere que los tratamientos modificadores favorecen la disponibilidad y afinidad de los sitios activos del material para la retención del contaminante. Entre las muestras evaluadas, la RHF H⁺ presenta una mayor efectividad de remoción de CF, mientras que la FePILC se destacó en la adsorción de DCF, lo que evidencia el potencial de estas arcillas modificadas como materiales adsorbentes de interés ambiental.

A partir de estos hallazgos, se destaca la importancia y necesidad de avanzar hacia estudios complementarios que evalúen la estabilidad y capacidad de regeneración de los materiales bajo condiciones más próximas a escenarios reales. Asimismo, resulta pertinente analizar el comportamiento de estos adsorbentes frente a mezclas de contaminantes emergentes, con el fin de valorar la eficacia y viabilidad de su integración en procesos de tratamiento de aguas residuales. La implementación de estos materiales en sistemas de tratamiento avanzados podría representar una alternativa eficiente, de bajo costo y ambientalmente sostenible para la mitigación de contaminantes emergentes en ambientes acuáticos.

6 BIBLIOGRAFÍA

- Abdulrazaq, Y., Abdulsalam, A., Larayetan Rotimi, A., Aliyu Abdulbasit, A., Clifford, O., Abdulazeez Abdulsalam, O., Nayo Racheal, O., Akor Joy, A., Omale Victor, F., Mbese Johannes, Z., Bilal, M., & Umar, S. M. (2020). *Classification, Potential Routes and Risk of Emerging Pollutants/ Contaminant*. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.94447>
- Álvarez Torrellas, S. (2014). *Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo*. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid.
- Alexander, J. A., Ahmad Zaini, M. A., Surajudeen, A., Aliyu, E. N. U., & Omeiza, A. U. (2018). *Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—A review*. *Particulate Science and Technology*, 37(5), 538-549. <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1438548>
- Asgari, M., Abouelmagd, A., & Sundararaj, U. (2017). *Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites*. *Applied Clay Science*, 146, 439-448. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.035>
- Atkins, P. W. (1998). *Química Física (Sexta edición)*. Barcelona: Ediciones Omega.
- Awad, A. M., Shaikh, S. M. R., Jalab, R., Gulied, M. H., Nasser, M. S., Benamor, A., & Adham, S. (2019). *Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review*. *Separation and Purification Technology*, 228, 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
- Azizian, S. (2004). *Kinetic models of sorption: A theoretical analysis*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
- Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., & Blánquez, P. (2012). *Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product*. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 310-317. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>

- Balmaceda Aquino, C. E. (2021). *Nuevas aplicaciones para residuos industriales de arcillas*. Tesis de Grado. Universidad Nacional del Comahue.
- Barceló, L. D., & López de Alda, M. J. (2008). *Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes*. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC, Barcelona.
- Bardoni, N., Contartese, C. M., & Olmos, V. (2015). *Evaluación de la ingesta diaria de cafeína en niños y adolescentes de Argentina*. *Acta Toxicológica Argentina*, 23(1), 5-14.
- Barraza-Garza, G., de la Rosa, L. A., Martínez-Martínez, A., Castillo-Michel, H., Cotte, M., & Alvarez-Parrilla, E. (2013). *La microespectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos*. *Revista Latinoamericana de Química*, 41(3), 125-148.
- Beamud, S. G., Fernández, H., Nichela, D., Crego, M. P., Gonzalez-Polo, M., Latini, L., Aguiar, M. B., Diblasi, L., Parolo, M. E., & Temporetti, P. (2024). *Occurrence of Pharmaceutical Micropollutants in Lake Nahuel Huapi, Argentine Patagonia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 43(6), 1274-1284. <https://doi.org/10.1002/etc.5859>
- Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (2006). *Handbook of Clay Science (Primera edición)*. Amsterdam: Elsevier.
- Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. San José, Costa Rica: IICA.
- Bhadra, B. N., Seo, P. W., & Jhung, S. H. (2016). *Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon*. *Chemical Engineering Journal*, 301, 27-34. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.04.143>
- Bravo, N. P. (2004). *Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos*. Tesina de Grado. Universidad de Belgrano.

- Cabeza, Y., Candela, L., Ronen, D., & Teijon, G. (2012). *Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain)*. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.032>
- Cabrera Silva, G. M. (2020). *Evaluación de la adsorción de cafeína utilizando cáscaras de naranja y plátano modificadas con magnetita para su remoción de aguas residuales sintéticas*. Tesis de Grado. Escuela Politécnica Nacional.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llombart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., & Ternes, T. (2004). *Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*. *Water Research*, 38(12), 2918-2926. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.029>
- Chinnaiyan, P., Thampi, S. G., Kumar, M., & Mini, K. M. (2018). *Pharmaceutical products as emerging contaminant in water: relevance for developing nations and identification of critical compounds for Indian environment*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190, 288. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6672-9>
- Cruz, D., Almeida, Â., Calisto, V., Esteves, V. I., Schneider, R. J., Wrona, F. J., Soares, A. M. V. M., Figueira, E., & Freitas, R. (2016). *Caffeine impacts in the clam *Ruditapes philippinarum*: Alterations on energy reserves, metabolic activity and oxidative stress biomarkers*. *Chemosphere*, 160, 95-103. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.068>
- Daneshvar, A., Aboulfadl, K., Viglino, L., Broséus, R., Sauvé, S., Madoux-Humery, A.-S., Weyhenmeyer, G. A., & Prévost, M. (2012). *Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region*. *Chemosphere*, 88, 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.016>
- Delgado Espinosa, N. Y. (2019). *Diagnóstico y remoción de contaminantes emergentes en aguas superficiales y cloacales*. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de La Plata.

- FAO (2015). *Coffee Pocketbook*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. 201; ISBN 978-92-5-108894-4.
- Fakioglu, M., & Kalpaklı, Y. (2022). *Mechanism and behavior of caffeine sorption: affecting factors*. RSC Advances, 12(41), 26504-26513. <http://dx.doi.org/10.1039/D2RA04501J>
- Fernandez, F. A. (2015). *Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas*. Tesis de Grado. Universidad Nacional del Comahue.
- Fernández, L., Arranz, G., Palacio, L., Soria, C., Sánchez, M., Pérez, G., Lozano, A. E., Hernández, A., & Prádanos, P. (2009). *Functionalization of γ -alumina cores by polyvinylpyrrolidone: properties of the resulting biocompatible nanoparticles in aqueous suspension*. Journal of Nanoparticle Research, 11, 341-354. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9409-9>
- Fernández, L. G., Cravero, F., Sánchez, M. P, De la Cruz Vivanco, C., & Gatti, M. (2015). *Synthesis and Characterization of Vinyltrimethoxysilane-Grafted Non-Swelling Clay*. Procedia Materials Science, 8, 414-423. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.092>
- García-Rojas, N., Villanueva-Díaz, P., Campos-Medina, E., & Velázquez-Rodríguez, A. (2012). *Análisis de la adsorción como método de pulimento en el tratamiento de aguas residuales*. Quivera Revista de Estudios Territoriales, 14(1), 109-129. Disponible en: <https://quivera.uaemex.mx/article/view/10455>
- Gauthier, H. (2008). *Biodegradation of pharmaceuticals by microorganisms*. Tesis de Máster. Universidad McGill, Montreal.
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S. E. A. T. M., & Ritsema, C. J. (2015). *Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management*. International Soil and Water Conservation Research, 3(1), 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>

- 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>
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). *A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical*. Journal of Colloid and Interface Science, 47(3), 755-765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V. K., Tushara Chaminda, G. G., An, A. K., & Kumar, M. (2018). *Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review*. Groundwater for Sustainable Development, 6, 169-180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>
- González Rodríguez, B. (2018). *Montmorillonitas modificadas con cationes metálicos de transición como catalizadores en reacciones de interés medioambiental*. Tesis de Doctorado. Universidad de Salamanca.
- Grover, D. P, Zhou, J. L, Frickers, P. E., & Readman, J. W. (2011). *Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water*. Journal of Hazardous Materials, 185(2-3), 1005-1011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.005>
- Guo, X., & Wang, J. (2019). *A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling*. Journal of Molecular Liquids, 288, 111100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
- Heckman, M. A., Weil, J., & de Mejia, E. G. (2010). *Caffeine (1, 3, 7-trimethylxanthine) in foods: A comprehensive review on consumption, functionality, safety, and regulatory matters*. Journal of Food Science, 75(3). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01561.x>

- Hernando, M. D., Mezcua, M., Fernández-Alba, A. R., & Barceló, D. (2006). *Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments*. *Talanta*, 69(2), 334-342. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.037>
- Huskić, M., Žigon, M., & Ivanković, M. (2013). *Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts*. *Applied Clay Science*, 85, 109-115. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.004>
- 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>
- Impiccini, A. & Vallés, J. M. (2002). *Los depósitos de bentonita de Barda Negra y cerro Bandera, departamento Zapala, provincia del Neuquén, Argentina*. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 57(3), 305-314.
- Jaques, M. V. (2020). *Residuos de minerales arcillosos regionales y sus derivados como soporte en la remoción de ciprofloxacina*. Tesis de Grado. Universidad Nacional del Comahue.
- Johanis, P., Dalponte, M., Juárez, P., & Giacosa, R. (2022). *Recursos minerales industriales, rocas de aplicación y gemas de la provincia de Río Negro*. Servicio Geológico Minero Argentino. Serie Contribuciones Técnicas - Recursos minerales N° 49, 97 pp. Buenos Aires.
- Kaur, M., & Datta, M. (2014). *Diclofenac Sodium Adsorption onto Montmorillonite: Adsorption Equilibrium Studies and Drug Release Kinetics*. *Adsorption Science & Technology*, 32(5), 365-387. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.5.365>

- Knight, C. A., Knight, I., Mitchell, D. C., & Zepp, J. E. (2004). *Beverage caffeine intake in US consumers and subpopulations of interest: estimates from the Share of Intake Panel survey*. *Food and Chemical Toxicology*, 42(12), 1923-1930. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2004.05.002>
- Korekar, G., Kumar, A., & Ugale, C. (2020). *Occurrence, fate, persistence and remediation of caffeine: a review*. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(28), 34715-34733. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06998-8>
- Li, S., He, B., Wang, J., Liu, J., & Hu, X. (2020). *Risks of caffeine residues in the environment: Necessity for a targeted ecopharmacovigilance program*. *Chemosphere*, 243, 125343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125343>
- Lombardi, B. (2004). *Caracterización y optimización de montmorillonitas de la Norpatagonia Argentina para su utilización como adsorbentes de pesticidas*. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de La Plata.
- Lunelli Bachmann, S. A., Calvete, T., & Amaral Féris, L. (2021). *Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*. *Science of the Total Environment*, 767, 144229. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144229>
- Mabrouki, H., & Akretche, D. E. (2015). *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>
- Maggio, A. A. (2023). *Desarrollo de adsorbentes a partir de residuos de arcillas de la Región Norpatagónica*. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional del Comahue.
- Maggio, A. A., Roca Jalil, M. E., 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, 106458. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106458>

- Maia, G. S., de Andrade J. R., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2019). *Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study*. Powder Technology, 345, 140-150. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.097>
- Marasco Júnior, C. A., Luchiari, N. D. C., & Lima Gomes, P. C. F. (2019). *Occurrence of caffeine in wastewater and sewage and applied techniques for analysis: a review*. Eclética Química Journal, 44(4), 11-26. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v44.4.2019.p11-26>
- Martín, J., del Mar Orta, M., Medina-Carrasco, S., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2018). *Removal of priority and emerging pollutants from aqueous media by adsorption onto synthetic organo-functionalized high-charge swelling micas*. Environmental Research, 164, 488-494. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.03.037>
- Martínez-Costa, J. I., Leyva-Ramos, R., & Padilla-Ortega E. (2018). *Sorption of diclofenac from aqueous solution on an organobentonite and adsorption of cadmium on organobentonite saturated with diclofenac*. Clays and Clay Minerals, 66(6), 515-528. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2018.064119>
- Martín Escobar, A. (2019). *Contaminantes emergentes: origen y destino*. Trabajo fin de Máster. Universidad de Alcalá.
- Melgar Meza, M. (2015). *Determinación de cafeína en bebidas energizantes comercializadas en el distrito de Miraflores - Lima*. Tesis de Grado. Universidad Alas Peruanas.
- Mellah, A., & Chegrouche, S. (1997). *The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite*. Water Research, 31(3), 621-629. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00294-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00294-1)
- Montes-Grajales, D., Fennix-Agudelo, M., & Miranda-Castro, W. (2017). *Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review*. Science of the Total Environment, 595, 601-614. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.286>

- Muñoz, H-J., Blanco, C., Gil, A., Vicente, M.-Á., & Galeano, L.-A. (2017). *Preparation of Al/Fe-Pillared Clays: Effect of the Starting Mineral*. *Materials*, 10(12), 1364. <https://doi.org/10.3390/ma10121364>
- Nieto, S., Toro, N., Robles, P., Gálvez, E., Gallegos, S., & Jeldres, R.I. (2022). *Flocculation of Clay-Based Tailings: Differences of Kaolin and Sodium Montmorillonite in Salt Medium*. *Materials*, 15(3), 1156. <https://doi.org/10.3390/ma15031156>
- Ontivero, M. R. (2010). *Síntesis y caracterización de arcillas hidrofóbicas*. Tesis de Grado. Universidad Nacional del Comahue.
- Onwuka, K. E., Igwe, J. C., Aaron, C. F., Nosiri, C. I., Atasie, O. C., Aguwamba, C., & Uzoamaka, N. I. (2024). *Emerging Pharmaceutical Contaminants- Diclofenac: A Review*. *Journal of Chemistry and Nutritional Biochemistry*, 5(1), 37-55. <https://doi.org/10.48185/jcnb.v5i1.837>
- Ortiz Ramos, U. (2024). *Adsorción de compuestos farmacéuticos en solución acuosa sobre arcillas naturales y nanomateriales de carbono*. Tesis de Doctorado. Universidad de Granada
- Özcan, A. S., & Özcan, A. (2004). *Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acidactivated bentonite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 39-46. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.043>
- Pandey, S., & Ramontja, J. (2016). *Natural Bentonite Clay and Its Composites for Dye Removal: Current State and Future Potential*. *American Journal of Chemistry and Applications*, 3(2), 8-19.
- 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 de Doctorado. Universidad Nacional Del Sur.

- Parolo, M. E., Pettinaria, G. R., Musso, T. B., Sánchez-Izquierdo, M. P., & Fernández, L. G. (2014). *Characterization of organo-modified bentonite sorbents: The effect of modification conditions on adsorption performance*. *Applied Surface Science*, 320, 356-363. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.105>
- Picasso, G., & Sun Kou, M. R. (2008). *Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas*. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 74(1), 57-74.
- Quintero Jaramillo, J. A. (2024). *Adsorción del contaminante emergente cafeína en medio acuoso empleando una arcilla modificada*. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Colombia.
- Ramírez R., D., & Rivera, Y. V. (2017). *Cafeína como contaminante ambiental*. *Revista de Toxicología*, 34(2), 136-142. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=91954641014>
- Richmond, E. K., Grace, M. R., Kelly, J. J., Reisinger, A. J., Rosi, E. J., & Walters, D. M. (2017). *Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are ecological disrupting compounds (EcoDC)*. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 5, 66. <https://doi.org/10.1525/elementa.252>
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). *Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review*. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07>
- Rivero, I. N. (2023). *Estudio del fenómeno de adsorción en superficies sólidas*. Tesis de Grado. Universidad Nacional del Comahue.
- Roca Jalil, M. E., Baschini, M., & Sapag, K. (2017). *Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using pillared clays*. *Materials*, 10(12), 1345. <https://doi.org/10.3390/ma10121345>

- 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., Musso, T., Rodriguez-Ameijide, V., Sanchez, M., Maggio, A., Baschini, M. T., Pettinari, G., Villa, L., Pozo, M., & Pérez-Abad, A. (2024). Adsorption of Ciprofloxacin and Lidocaine by Non-Fibrous Raw Mg-Clays: The Role of Composition and Texture. Minerals, 14, 966. <https://doi.org/10.3390/min14100966>
- 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), 1403. <https://doi.org/10.3390/app8081403>
- 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Roig Bondia, J. (2014). *Eliminación de contaminantes emergentes mediante Humedales Artificiales como sistema alternativo o complementario a un tratamiento de aguas convencional*. Tesis final de Máster. Universidad Politécnica de Valencia.
- Rout, P. R., Zhang, T. C., Bhunia, P., & Surampalli, R. Y. (2021). *Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review*. Science of The Total Environment, 753, 141990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>
- Samaras, V. G., Stasinakis, A. S., Mamais, D., Thomaidis, N. S., & Lekkas, T. D. (2013). *Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion*. Journal of Hazardous Materials, 244-245, 259-267. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.039>
- Samoggia, A., & Rezzaghi, T. (2021). *The Consumption of Caffeine-Containing Products to Enhance Sports Performance: An Application of an Extended Model of the Theory of Planned Behavior*. Nutrients, 13, 344. <https://doi.org/10.3390/nu13020344>

- Sandoval, M. A., Calzadilla, W., Vidal, J., Brillas, E., & Salazar-González, R. (2024). *Contaminants of emerging concern: Occurrence, analytical techniques, and removal with electrochemical advanced oxidation processes with special emphasis in Latin America*. *Environmental Pollution*, 345, 123397. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123397>
- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014): *A review of what is an emerging contaminant*. *Chemistry Central Journal*, 8, 15. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>
- Sauvé, S., Aboulfadl, K., Dorner, S., Payment, P., Deschamps, G., & Prévost, M. (2012). *Fecal coliforms, caffeine and carbamazepine in stormwater collection systems in a large urban area*. *Chemosphere*, 86(2), 118-123. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.033>
- SEGEMAR - UNSAM, 2007. *Bentonita*. Seminario de Estudios sobre el Ciclo Minerales - Materiales. Publicación Técnica SEGEMAR - UNSAM 14.
- Senthil Rathi, B., Kumar, P. S., & Show, P. L. (2020). *A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research*. *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>
- Sharma, B., Chhibber, R., & Mehta, R., (2017). *Curing studies and mechanical properties of glass fiber reinforced composites based on silanized clay minerals*. *Applied Clay Science*, 138, 89-99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.038>
- Shen, W., He, H., Zhu, J., Yuan, P., & Frost, R. L. (2007). *Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313(1), 268-273. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.029>
- 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>

- Studel, A., Batenburg, L. F., Fischer, H. R., Weidler, P. G., & Emmerich, K. (2009). *Alteration of swelling clay minerals by acid activation*. *Applied Clay Science*, 44(1-2), 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.002>
- Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., & Yu, G. (2015). *Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review*. *Emerging Contaminants*, 1(1), 14-24. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.07.001>
- Tavagnacco, L., Schnupf, U., Mason, P. E., Saboungi, M. L., Cesàro, A., & Brady, J. W. (2011). *Molecular dynamics simulation studies of caffeine aggregation in aqueous solution*. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(37), 10957-10966. <https://doi.org/10.1021/jp2021352>
- Toniciolli Riguetto, C. V., Torres Nazari, M., Favretto De Souza, C., Stefanello Cadore, J., Barbosa Brião, V., & Steffanello Piccin, J. (2020). *Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges*. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101231. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101231>
- Treybal, R. E. (1993). *Operaciones De Transferencia De Masa (Segunda edición)*. México: Mcgraw-Hill.
- Ulubay, M., Yurt, K. K., Kaplan, A. A., & Atilla, M. K. (2018). *The use of diclofenac sodium in urological practice: A structural and neurochemical based review*. *Journal of Chemical Neuroanatomy*, 87, 32-36. <https://doi.org/10.1016/j.jchemneu.2017.02.005>
- UNESCO (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura). (2019). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2019: No dejar a nadie atrás*. París: United Nations World Water Assessment Programme (WWAP)/ Unesco. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000367306>

- 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*, 27(36), 44863-44891. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10842-9>
- Vargas Rodríguez, Y. M. (2008). *Preparación y caracterización de arcillas ácidas y superácidas: algunas aplicaciones*. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Verrocchi, A. & Medina, J. (2023). *Estudios preliminares de remoción de ibuprofeno de medios acuosos utilizando sólidos regionales modificados*. Tesis de Grado. Universidad Nacional del Comahue.
- Vicente, M. A., Gil, A., & Bergaya, F. (2013). *Pillared Clays and Clay Minerals*. *Developments in Clay Science*, 5, 523-557. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00017-1>
- Vieira, L. R., Soares, A. M. V. M., & Freitas, R. (2022). *Caffeine as a contaminant of concern: A review on concentrations and impacts in marine coastal systems*. *Chemosphere*, 286, 131675. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131675>
- Wade, L. G. (2012). *Química Orgánica Volumen 2* (Séptima edición). Juárez: Pearson Educación de México, S.A de C.V.
- 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>
- Yanquin, K. (2019). *Arcillas Naturales Y Pilareadas Con Hierro Como Potenciales Adsorbentes De Antibióticos*. Tesis de Grado. Universidad Nacional del Comahue.

Yee-Batista, C. (2013). *Un 70% de las aguas residuales de Latinoamérica vuelven a los ríos sin ser tratadas.* Banco Mundial. <https://www.bancomundial.org/es/news/feature/2014/01/02/rios-de-latinoamerica-contaminados>

Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., & He, H. (2016). *Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review.* Applied Clay Science, 123, 239-258.