



“Evaluación de minerales arcillosos con posibles aplicaciones ambientales para la remoción de ciprofloxacina y lidocaína desde medios acuosos”

Universidad Nacional del Comahue
Facultad de Ingeniería

Autor: Camilo Maximiliano Civicos

Directora: Maria Eugenia Roca Jalil

Co-Directora: Vanina Rodriguez Ameijide

Carrera: Ingeniería Química

Neuquén Capital, 2026

Los contaminantes emergentes (CE), particularmente los productos farmacéuticos (PF), representan una problemática ambiental de alcance global debido a su uso masivo, continua liberación en cuerpos de agua y la limitada eficiencia de los tratamientos convencionales para su eliminación. Entre las alternativas estudiadas para complementar estos procesos, la adsorción sobre minerales arcillosos surge como un método promisorio debido a su bajo costo, disponibilidad y elevada eficiencia. En este contexto, el presente trabajo evaluó la remoción de dos CE, ciprofloxacina (CPX, antibiótico) y lidocaína (LID, anestésico local), utilizando tres adsorbentes naturales: una muestra regional (RHF) y dos muestras españolas (Ad-8 y Ad-4). La caracterización de las muestras evidenció diferencias mineralógicas entre los adsorbentes permitiendo identificar a RHF como una bentonita rica en montmorillonita; Ad-8, como saponita y Ad-4 como sepiolita. RHF y Ad-8 presentaron capacidades de intercambio catiónico (CIC) de 0,735 y 0,908 $meq. g^{-1}$, respectivamente mientras que Ad-4 fue considerablemente menor (0,375 $meq. g^{-1}$). Sin embargo, esta última alcanzó un área superficial específica (S_{BET}) de 316 $m^2. g^{-1}$ y un volumen total de poro (V_T) de 0,51 $cm^3. g^{-1}$, asociados a su estructura fibrosa y elevada porosidad. Los estudios de adsorción evidenciaron que las sepiolitas mostraron mayor afinidad y capacidad de remoción de CPX en las condiciones estudiadas, siendo Ad-8 (0,89 $mmol. g^{-1}$) el material con mayor capacidad de adsorción. En el caso de la LID, los tres materiales presentan menor afinidad por la especie en solución, siendo RHF el que mostró mayor capacidad de remoción (0,66 $mmol. g^{-1}$). Los resultados sugieren que en las muestras como RHF y Ad-8, el proceso de adsorción se encuentra dominado principalmente por intercambio catiónico asociado a la carga negativa permanente en la estructura y a la presencia de cationes intercambiables en el espacio interlamilar. En contraste, en la muestra fibrosa Ad-4, la adsorción se asocia mayormente a interacciones superficiales sobre sitios accesibles de la sepiolita. La caracterización de los complejos CE-arcilla mediante DRX y FTIR permitió proponer mecanismos de adsorción, mostrando aumentos en el espaciado basal de RHF y en la fase esmectita presente en Ad-4, lo que evidencia la presencia del adsorbato en la interlámina. Por su parte, los espectros FTIR revelaron la participación de grupos funcionales de los fármacos en la interacción con la superficie de los minerales. En conjunto, los resultados obtenidos indican que las arcillas estudiadas representan alternativas económicas y sustentables con el ambiente para la remoción de contaminantes farmacéuticos desde medios acuosos.

Emerging contaminants (ECs), particularly pharmaceuticals (PhACs), represent a global environmental concern due to their widespread consumption, continuous discharge into aquatic environments, and the limited efficiency of conventional treatment technologies for their removal. Among the alternative approaches investigated to complement these treatments, adsorption onto clay minerals has emerged as a promising strategy because of its low cost, natural abundance, and high removal efficiency. In this context, the present study evaluated the removal of two ECs, ciprofloxacin (CPX, antibiotic) and lidocaine (LID, local anesthetic), using three natural adsorbents: one regional sample (RHF) and two Spanish samples (Ad-8 and Ad-4). Mineralogical characterization revealed significant differences among the adsorbents, identifying RHF as a montmorillonite-rich bentonite, Ad-8 as saponite, and Ad-4 as sepiolite. RHF and Ad-8 exhibited cation exchange capacities (CEC) of 0.735 and 0.908 $meq.g^{-1}$, respectively, whereas Ad-4 showed a considerably lower value (0.375 $meq.g^{-1}$). Nevertheless, Ad-4 displayed the highest specific surface area (316 $m^2.g^{-1}$) and total pore volume (0.51 $cm^3.g^{-1}$), attributed to its fibrous morphology and high porosity. Adsorption experiments demonstrated that the smectite-rich samples exhibited greater affinity and removal capacity for CPX under the studied conditions, with Ad-8 showing the highest adsorption capacity (0.89 $mmol.g^{-1}$). In contrast, all materials exhibited lower affinity toward LID species in solution, although RHF achieved the highest removal capacity (0.66 $mmol.g^{-1}$). The results suggest that adsorption in RHF and Ad-8 is primarily governed by cation exchange mechanisms, associated with the permanent negative structural charge and the presence of exchangeable interlayer cations. Conversely, adsorption in the fibrous Ad-4 sample is mainly attributed to surface interactions at accessible sites of the sepiolite structure. Characterization of the EC–clay complexes by X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) revealed increases in the basal spacing of RHF and in the smectite phase present in Ad-4, indicating the incorporation of adsorbates into the interlayer space. FTIR spectra further evidenced the participation of pharmaceutical functional groups in the interaction with the mineral surfaces. Overall, the results demonstrate that the studied clay minerals constitute economically viable and environmentally sustainable alternatives for the removal of pharmaceutical contaminants from aqueous systems.

En primer lugar, quiero agradecer a la Universidad Nacional del Comahue, donde pude estudiar Ingeniería y convertirme en profesional. Gracias a todas las personas que permiten su funcionamiento diario y a los profesores que me enseñaron todo lo que sé hoy; en especial a Euge, quien en este último año se transformó en un pilar muy importante en mi vida estudiantil y me enseñó más que química, transmitiéndome valores y demostrándome cómo las cosas hechas con amor dan felicidad. También agradezco a todo el equipo de Aguas y Arcillas, en especial a Vani, por su calidez a lo largo de mi trabajo en el laboratorio.

Quiero dedicar mi tesis a mi mamá y a mi papá, quienes me permitieron estudiar con todas las facilidades posibles y siempre me inculcaron la importancia del estudio y el cumplimiento de las responsabilidades. Hoy miro hacia atrás y veo que, durante estos cinco años y seis meses de carrera, mis padres y mi hermano Simón fueron quienes siempre me dieron el sustento emocional y la contención para lograr esto. Solo me queda decirles que los amo con todo mi corazón y agradecerles por cada día que pude estudiar.

A lo largo de la carrera conocí a un grupo de personas que hoy son mis amigos, con quienes disfruto cada juntada, ya sea para estudiar, cenar o salir; son como mi familia luego de esta etapa. Los quiero mucho y quiero destacar lo importantes que fueron en estos cinco años. Entre ellos, a quienes me acompañaron en el día a día de estudio: Juli, Fran, Iván, Juancho y, en especial, a mi amigo más cercano y compañero más fiel, Emiliano; los aprecio muchísimo. También al grupo de las *girls*: Josefa, Flor, April y Angi, una de mis primeras amigas en la facu; las quiero mucho. Además, quiero saludar a la parte del grupo que lamentablemente no son químicos, pero que igual quiero: Nacho, Gian, Juani, Pascua y, en especial, a Valen, Panchito y Leo. Los quiero muchísimo a cada uno; gracias por hacerme feliz y hacérmeme reír en cada momento compartido. Por último, quiero dedicar este trabajo, fruto de mi esfuerzo, a Guadita, la persona que me acompañó desde el principio de la pandemia. Empezamos preparando un final y ahora espero que sea mi compañera de vida. Gracias por estos hermosos años juntos, tanto de amistad como de novios, y gracias por tantos viajes, juntadas y amor. Te amo, Guadita, me hacés muy feliz.

No me puedo olvidar de dos pilares: mi amigo Franquito, que hace diez años me viene aguantando y nuestra amistad sigue intacta. Ni tampoco de Boquita, que le ha dado sentido a muchos días de mi vida estos últimos años, entre alegrías y frustraciones.

Índice General

1. Introducción.....	9
2. Objetivos.....	17
2.1. Objetivo General.....	17
2.2. Objetivos Específicos.	17
3. Materiales y Métodos.....	19
3.1. Contaminantes Emergentes (CE) Modelos.....	19
3.1.1. Ciprofloxacina (CPX).	19
3.1.2. Lidocaína (LID).	21
3.2. Arcillas.....	22
3.2.1. Estructuras de Minerales Arcillosos.	23
3.2.2. Origen de las Arcillas Magnésicas.	26
3.2.3 Origen de la Bentonita Sódica.	27
3.2.4. Saponita (Ad-8).....	27
3.2.5. Sepiolita (Ad-4).	28
3.2.6. Montmorillonita (RHF).	28
3.3 Propiedades Fisicoquímicas de Adsorbentes.	29
3.4 Técnicas de Caracterización de Arcillas.	29
3.4.1 Difracción de Rayos X.	30
3.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo.	30
3.4.3. Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico.....	31
3.5. Cuantificación del adsorbible.	32
3.5.1. Espectroscopía Ultravioleta-Visible.....	32
3.5.2. Estabilidad de los Adsorbatos.	33
3.6. Adsorción en Solución.	33
3.6.1. Efecto de pH en la Adsorción.	36
3.6.2. Cinéticas de Adsorción	37
3.6.3. Isotermas de Adsorción.....	37
4. Resultados y Discusiones.....	44
4.1. Cuantificación de Adsorbibles.	44

4.1.1. Cuantificación de CPX.....	44
4.1.2. Cuantificación de LID.	45
4.2. Estudios de adsorción de CPX.....	45
4.2.1. Adsorción de CPX vs pH.	45
4.3. Estudios de adsorción de LID.....	48
4.3.1. Adsorción vs pH de LID.	48
4.4. Isotermas de Adsorción.....	51
4.4.1. Isotermas de Adsorción de CPX.....	51
4.4.2. Isotermas de Adsorción de LID.....	54
4.5. Estudios de Complejos de Adsorción.	57
4.5.1. Estudios FTIR de Complejos de Adsorción.	57
4.5.2. Estudios DRX de Complejos de Adsorción.....	63
5. Conclusiones y Perspectivas Futuras.....	70
6. Bibliografía.....	74



Índice de Figuras

Figura 1. Ciclo del uso del agua. Modificado de Barceló & de Alda (2007).....	10
Figura 2. Clasificación de contaminantes emergentes. Modificado de Morin-Crini et al. (2022).....	12
Figura 3. Estructuras químicas en 2D y 3D de ciprofloxacina. Modificado de Gauba & Saxena (2023).	19
Figura 4. Diagrama de especies (ciprofloxacina), estructuras químicas 2D de especies presentes. Adaptado de Roca Jalil et al. (2015).....	20
Figura 5. Estructuras químicas en 2D y 3D de lidocaína.	21
Figura 6. Diagrama de especies (lidocaína) + especies presentes. Adaptado de Roca Jalil et al., (2020).....	22
Figura 7. a) Hoja Tetraédrica, cavidad hexagonal marcada en rojo. b) Hoja Octaédrica. Modificado de adaptado de Mayans, (2020).	23
Figura 8. Hoja Tetraédrica, cavidad hexagonal marcada en rojo. b) Hoja Octaédrica. Modificado de Mayans, (2020).....	24
Figura 9. Hoja a) Dioctaédrica y b) Trioctaédrica, típicas de la hoja O. Modificado de Grim, (1953).	25
Figura 10. Distribución espacial típica de arcillas fibrosas. Adaptado de Rhouta et al., (2013).....	26
Figura 11. Clasificación de isothermas de adsorción según pendiente inicial. Extraído de De Luca, 2024.	38
Figura 12. Curvas de Calibrado CPX y barridos espectrales de solución CPX (6 ppm) a diferentes pH.	44
Figura 13. Curva de Calibrado LID y barridos espectrales de solución LID (500 ppm) a diferentes pH.	45
Figura 14. Curva de pH para Ad-4, Ad-8 y RHF vs. q ads. (CPX).....	46
Figura 15. Curva de pH para Ad-4, Ad-8 y RHF vs. q ads. (LID).....	49
Figura 16. Isothermas de Adsorción de CPX sobre RHF (A), Ad-8 (B) y Ad-4 (C), y sus ajustes a Langmuir (Línea entre cortada negra), Freundlich (Naranja), Sips (Verde).....	52
Figura 17. Isothermas de adsorción de LID sobre RHF (A), Ad-8 (B) y Ad-4 (C), y sus ajustes a Langmuir (Línea entre cortada negra), Freundlich (Naranja), Sips (Verde).....	54
Figura 18. Espectros FTIR obtenidos para la adsorción de CPX sobre A). RHF; B). Ad-8; C). Ad-4.	57
Figura 19. Espectros FTIR obtenidos para la adsorción de LID sobre A). RHF; B). Ad-8; C). Ad-4.	62
Figura 20. Difractogramas de los complejos de CPX A). RHF (N), RHF/CPX; B). Ad-8 (N), Ad-8/CPX; C). Ad-4 (N), Ad-4/CPX.....	63
Figura 21. Difractogramas de los complejos de LID A). RHF (N), RHF/LID; B). Ad-8 (N), Ad-8/LID; C). Ad-4 (N), Ad-4/LID.....	65

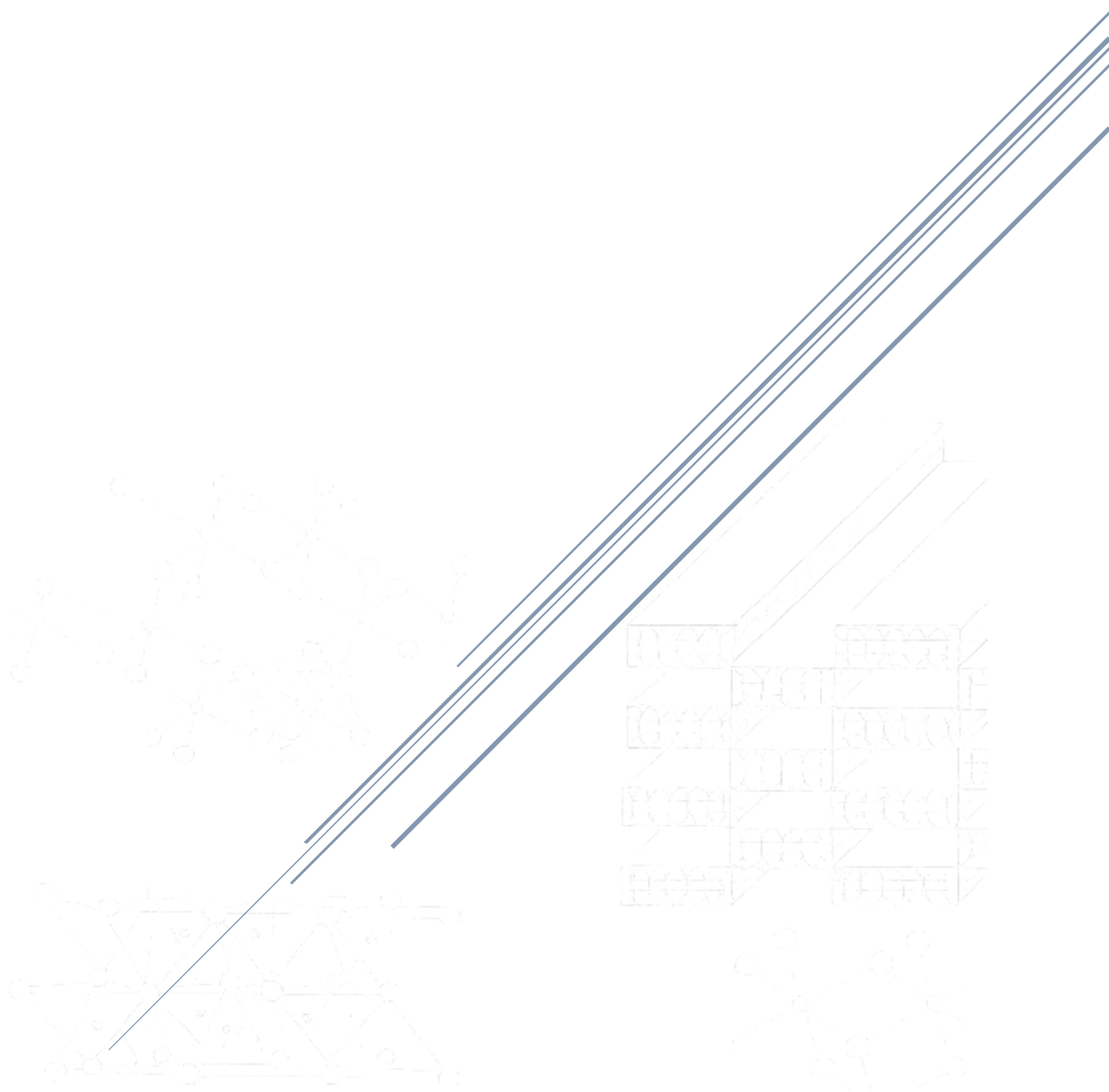
Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades Fisicoquímicas de Muestras Ad-8, Ad-4 y RHF.	29
Tabla 2. Parámetros de los modelos de Isotermas con CPX.	53
Tabla 3. Parámetros de los modelos de Isotermas con LID.	55
Tabla 4. Datos obtenidos de FTIR acerca de CPX (Perveen, 2020; Roca-Jalil et al., 2017; Sahoo et al., 2011b, 2011a).	58
Tabla 5. Datos obtenidos de FTIR acerca de las muestras RHF, Ad-8, Ad-4.	59
Tabla 6. Datos obtenidos de FTIR acerca de la LID.	61



CAPÍTULO 1

Introducción



1. Introducción.

La contaminación ambiental constituye una de las mayores problemáticas a nivel global, debido a la alteración de procesos ecológicos fundamentales que la misma genera, y su consecuente impacto sobre la salud humana. Dentro de este contexto, el agua se posiciona como el recurso natural más esencial, ya que juega un rol fundamental en el sostenimiento de todas las formas de vida en los ecosistemas. La contaminación del agua implica un riesgo de orden mundial, en particular del agua dulce, la cual representa solo el 3,8 % de todo el recurso en la tierra, y dentro de esto, solo el 0,02 % corresponde al agua en lagos o ríos y el 0,6 % a aguas subterráneas (UNESCO, 2020; World Health Organization, 2011). Desde el punto de vista biológico, el agua participa de la síntesis, estructura y estabilidad de parámetros vitales dentro de las células. Además, actúa como el principal medio de transporte de nutrientes, enzimas, iones y demás sustancias que se solubilizan en medio acuoso y tienen un papel clave en los procesos metabólicos de todos los seres vivos. La presencia de contaminantes en el medio acuoso interfiere con los procesos metabólicos, inhibe reacciones bioquímicas vitales y modifica comportamientos. Esto último, en conjunto, da como resultado efectos perjudiciales para todos los seres vivos que habitan en el ecosistema, inclusive la muerte de organismos y/o desaparición de especies. En efecto, la contaminación ambiental impacta sobre todos los ecosistemas, pero es especialmente negativo en los ecosistemas acuáticos ya que presenta un riesgo creciente en la salud pública, al favorecer la transmisión y proliferación de enfermedades. Además, requiere especial atención debido al rol principal que tiene el agua como recurso en las actividades antropogénicas (Abambagade Abera Mitiku, 2020).

La magnitud del impacto ambiental causado por la contaminación de cuerpos de agua se ve incrementada por la limitada disponibilidad de agua dulce en la superficie de la tierra, y por las desigualdades persistentes que existen en el acceso al agua potable causada por factores económicos y situaciones geográficas desfavorables que presentan ciertos centros urbanos. Este escenario provoca que la preservación de los recursos hídricos tenga un papel crucial y represente un desafío para la ciencia actualmente. Asimismo, el crecimiento poblacional, la urbanización y la intensificación de actividades productivas que requieren de agua potable de manera intensiva provocan que las sustancias contaminantes vertidas a los cuerpos de agua se han incrementado considerablemente en volumen y peligrosidad, en las últimas décadas (Kılıç, 2021).

A escala global, los contaminantes presentes en los sistemas acuáticos se encuentran fuertemente condicionados por el modelo de desarrollo socio-económico que predomina en cada región (Figura 1). En países industrializados, las fuentes de contaminación suelen estar asociados a descargas urbanas e industriales, por otro lado, en economías menos desarrolladas y de baja densidad poblacional, son más relevantes las fuentes de contaminación por actividad agropecuaria (Fawell & Nieuwenhuijsen, 2003; Ianes et al., 2025).

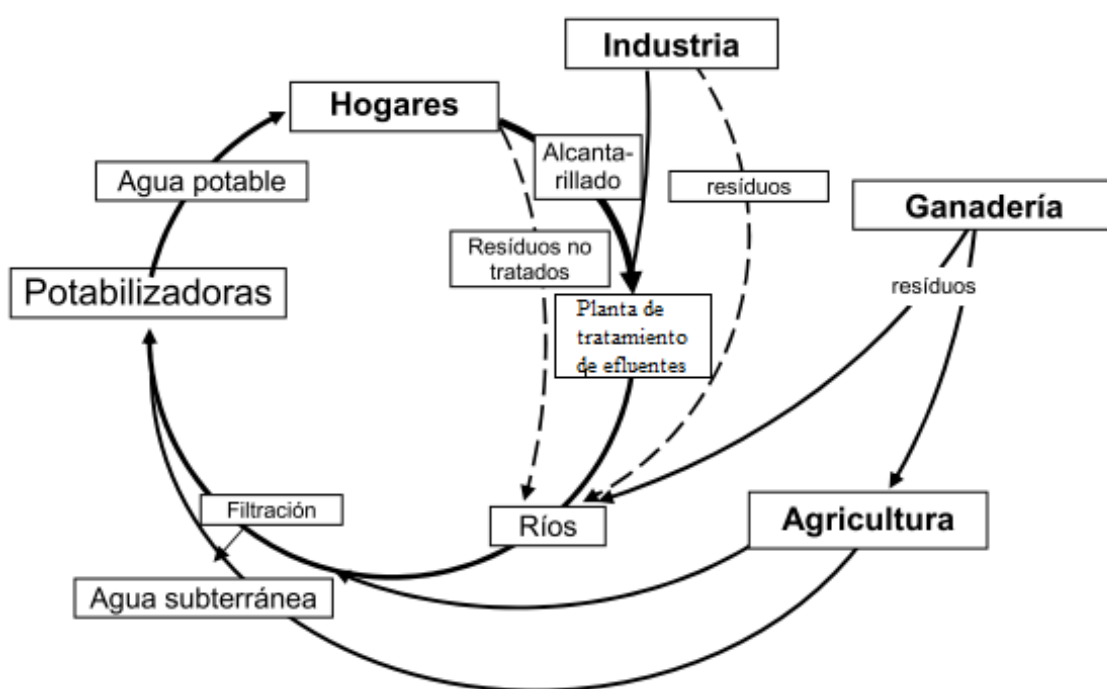


Figura 1. Ciclo del uso del agua. Modificado de Barceló & de Alda (2007).

La República Argentina posee un modelo económico orientado fuertemente a la agroexportación, incrementando a partir de la década de 1970 el uso sostenido de plaguicidas y fertilizantes y contribuyendo al impacto ambiental en la Nación (Girbal-Blacha, 2013). Esto impacta especialmente en los recursos hídricos, afectando múltiples aspectos ambientales como son la degradación de suelos que afectan aguas superficiales, uso extensivo de agua, pérdida de biodiversidad, contaminación de agua con plaguicidas organoclorados y herbicidas (Lepori et al., 2013; Romero et al., 2014). Este último aspecto ambiental tiene gran importancia debido a la aplicación masiva de agroquímicos que contaminan cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneas y más grave aún sin siquiera, en la mayoría de los casos, tratamientos de efluentes antes de su vertido (Gomez et al., 2020; Lepori et al., 2013; Macchi et al., 2018; Taboada & Andrade, 2017).

En este marco la provincia de Neuquén, y la Región del Alto Valle de Río Negro-Neuquén se encuentran en un contexto particular ya que reúnen las características nacionales con respecto a actividades agropecuarias, como la fruticultura de peras y manzanas (Avellá et al., 2018). Sumado a que se destaca la región por el desarrollo de actividades hidrocarburíferas, que generan un gran impacto ambiental en especial en cuerpos de agua naturales y artificiales como lo son embalses, arroyos, lagos y ríos. En conjunto esto causa la introducción de mezclas complejas de compuestos orgánicos, entre los que destacan hidrocarburos aromáticos policíclicos (Rotondo, 2020), pesticidas en un amplio espectro (Macchi et al., 2018), siendo compuestos clasificados con toxicidad elevada, propiedades mutagénicas y cancerígenas, cuya presencia se documentó en múltiples cuerpos de agua de la zona (Kraser, 2016).

A partir del contexto detallado, donde la contaminación de cuerpos de agua es un riesgo de orden público en Argentina, es claro que esta problemática adquiere una especial relevancia en la Región del Alto Valle. Dentro de la gran cantidad diferente de sustancias contaminantes presentes en los cursos de agua, esta investigación pondrá el foco en los contaminantes emergentes (CE). Este tipo de contaminantes se destaca por no encontrarse regulados directamente por legislaciones gubernamentales nacionales y/o provinciales, aunque en las últimas décadas se ha reconocido la relevancia de los mismos y el impacto ambiental que producen.

Los contaminantes emergentes (CE) son un conjunto heterogéneo de sustancias que se encuentran en concentraciones en el ambiente en el orden de ng/L – $\mu g/L$ (Petrović et al., 2003). Una característica particular de los CE es su comportamiento persistente en medio acuoso y su diversidad, esto ultimo lleva a subdividirlos por su origen para facilitar su estudio (Figura 2). Asimismo, debido a la dificultad que representa su remoción o degradación adecuada por parte de las plantas de tratamiento, su presencia se asocia a liberaciones frecuentes desde múltiples focos aislados e incontrolables (Beamud et al., 2024; Morin-Crini et al., 2022).

Dentro de los CE, los productos farmacéuticos (PF) constituyen una de las categorías de mayor impacto ambiental debido a su uso masivo, diversidad estructural y riesgo biológico que implica la presencia de estos compuestos, inclusive en concentraciones bajas (ng/L). Estos compuestos ingresan al medio acuoso principalmente mediante efluentes domésticos, hospitalarios e industriales. Sin embargo, pueden llegar como

consecuencia de aguas servidas no tratadas de humanos y animales donde no se metabolizan completamente los *PF*, filtraciones de pozos sépticos, vertidos agropecuarios, entre otros hechos esporádicos. En este contexto, se explica la detección recurrente de CE en aguas superficiales, subterráneas e incluso en el suministro de agua potable en centros urbanos (Chaturvedi et al., 2021; Teglia et al., 2025).

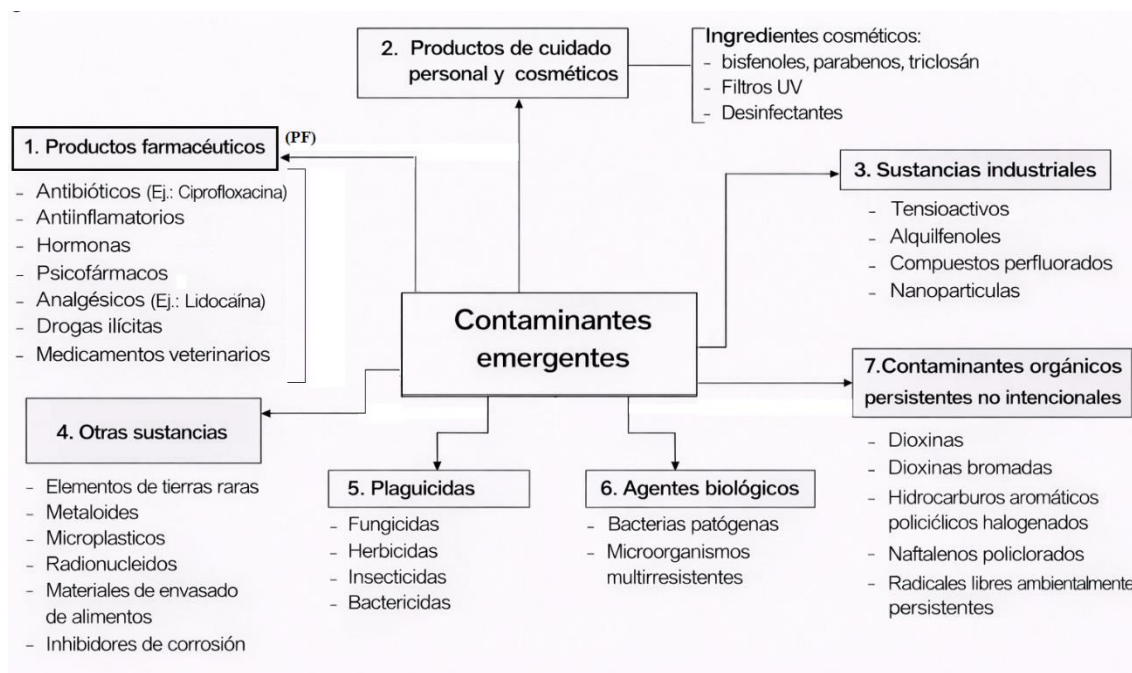


Figura 2. Clasificación de contaminantes emergentes. Modificado de Morin-Crini et al. (2022)

En particular, ciertos *PF* han adquirido relevancia como compuestos destacados, por razón de su elevada frecuencia de detección y a los riesgos ambientales asociados a su persistencia en los ecosistemas acuáticos (Morin-Crini et al., 2022). Uno de estos compuestos de interés es la ciprofloxacina (CPX) que es un antibiótico de amplio espectro, químicamente pertenece al grupo fluoroquinolonas, es utilizada tanto en medicina humana como en veterinaria, y su presencia en medio acuoso resulta especialmente preocupante por su estabilidad química y en efecto su baja biodegradabilidad, características que favorecen su permanencia en aguas superficiales y subterráneas (Valdés et al., 2021). A concentraciones típicas de CE (ng/L – $\mu g/L$), la CPX puede ejercer una marcada selección microbiana, favoreciendo la presencia de especies tolerantes a este antibiótico, al mismo tiempo que se reduce la población de los más débiles, similar a la mencionada situación se presentan en algas y otros organismos que juegan un rol fundamental en los ambientes acuáticos como fitoindicadores (Gaubá & Saxena, 2023; Halling-Sørensen B. et al., 2000). La CPX no solo atraviesa los sistemas convencionales de tratamiento de efluentes, sin ser removida, sino que también puede

interferir en los procesos biológicos que se requieren en estas plantas de aguas residuales, inclusive pudiendo alterar procesos funcionales claves en ellas y provocando la deficiencia en la remoción de materia orgánica. (Beamud et al., 2024; Ferrer Polo & Torrecillas, 2018; Gauba & Saxena, 2023).

Además de la ciprofloxacina, en este trabajo, destacaremos la lidocaína (LID) como otro CE de interés. Este compuesto es un anestésico local utilizado extendidamente en procesos médicos, odontológicos y veterinarios, destaca su fácil aplicación comparado a otras sustancias anestésicas, químicamente es una aminoamida (Kostrubiak et al., 2020). La LID presenta una tendencia a permanecer en fase acuosa en el ambiente, y destaca su persistencia en el ciclo del agua en forma de LID o como sus metabolitos, en particular uno de estos metabolitos es señalado por estudios científicos por su alto potencial tóxico. Las múltiples rutas metabólicas que se conocen, sumado a la alta solubilidad de la LID complejizan de manera considerable que sistemas convencionales degraden o retengan este anestésico eficientemente y aumentan el potencial impacto ambiental que este CE genera (Rúa-Gómez et al., 2012).

Las plantas de tratamiento son diseñadas principalmente para la remoción de sólidos suspendidos, materia orgánica, y nutrientes como fósforo y nitrógeno. En efecto, en la actualidad los procesos de tratamiento de aguas residuales no poseen la capacidad de remover la mayoría de los CE, ya que los procesos que usualmente se llevan a cabo son principalmente de carácter biológico y no logran eficientemente la remoción de compuestos orgánicos químicamente tan diversos y a concentraciones de hasta ng/L , como sucede en el caso de la LID y CPX (Ferrer Polo & Torrecillas, 2018; Ramalho R.S., 1990).

Como respuesta a esta problemática que existe en las plantas de tratamiento por la presencia de CE cada vez más frecuente, se han evaluado diversos procesos de tratamiento avanzado, como lo son la filtración por membrana, la oxidación avanzada, la fitorremediación, entre otros (Ianes et al., 2025; Rodriguez-Narvaez et al., 2017; S. Sharma & A. Bhattacharya, 2016). Sin embargo, estas tecnologías presentan limitaciones asociadas a elevados costos de inversión y operación. Además de estar en desarrollo y sumado a la complejidad técnica que presentan los CE que requieren desarrollos de tecnologías particulares para cada compuesto y estudiar la posible generación de subproductos como en el caso de la LID. En este marco, la adsorción se reconoce como

una de las técnicas más eficientes para la remoción de CE, destacado por su operación simple, capacidad de remover diversos CE, bajo costo relativo de operación, materia prima económica y ausencia de subproductos (Chang et al., 2016; Leyva Ramos, 2007).

En particular, la adsorción con carbón activado ha demostrado una elevada eficiencia en la remoción de PF (Ovin Ania, 2003). A pesar de los resultados favorables que presenta el adsorbente, su implementación a escala industrial resulta en ocasiones desfavorable económicamente debido al alto costo de material y asociados a su regeneración (Grijalva Menéndez, 2008; Sala, 2021). En la búsqueda de adsorbentes más sostenibles, las arcillas naturales surgen como alternativa prometedora para su aplicación en tratamientos complementarios de efluentes en plantas de gran escala (Cual, 2025; De Luca, 2024). Estos materiales ampliamente distribuidos en toda la naturaleza son económicos, de fácil y abundante obtención, amigables con el ecosistema y presentan una gran superficie activa, capaz de retener una variedad amplia de CE mediante mecanismos como intercambio iónico, interacciones electroestáticas o formación de complejos de superficie (Cual, 2025; De Luca, 2024; Perelomov et al., 2025; Roca Jalil et al., 2015; Roca-Jalil et al., 2017; Schoonheydt & Johnston, 2013)

En los últimos años se ha intensificado la investigación orientada a optimizar los procesos de adsorción de CE utilizando minerales arcillosos, naturales o modificados, con el objetivo de establecer posibles procesos complementarios en las plantas de tratamiento de efluentes actualmente (Jaques, 2020; Maggio, 2023; Roca-Jalil et al., 2024; Rodríguez Ameijide, 2018; Yanquin et al., 2019). Este grupo de materiales adsorbentes cuenta con la posibilidad de usarse de forma natural, sin tratamientos físico y/o químicos previos, lo que genera un particular interés por una reducción en los costos de producción y beneficios logísticos, favoreciendo el escalado industrial. Además, existen minerales arcillosos estudiados que presentaron capacidades de adsorción a muy bajas concentraciones, en el orden de ng/L , siendo especialmente útiles para el tratamiento de CE (Cual, 2025; Roca-Jalil et al., 2024; Rodríguez Ameijide, 2018).

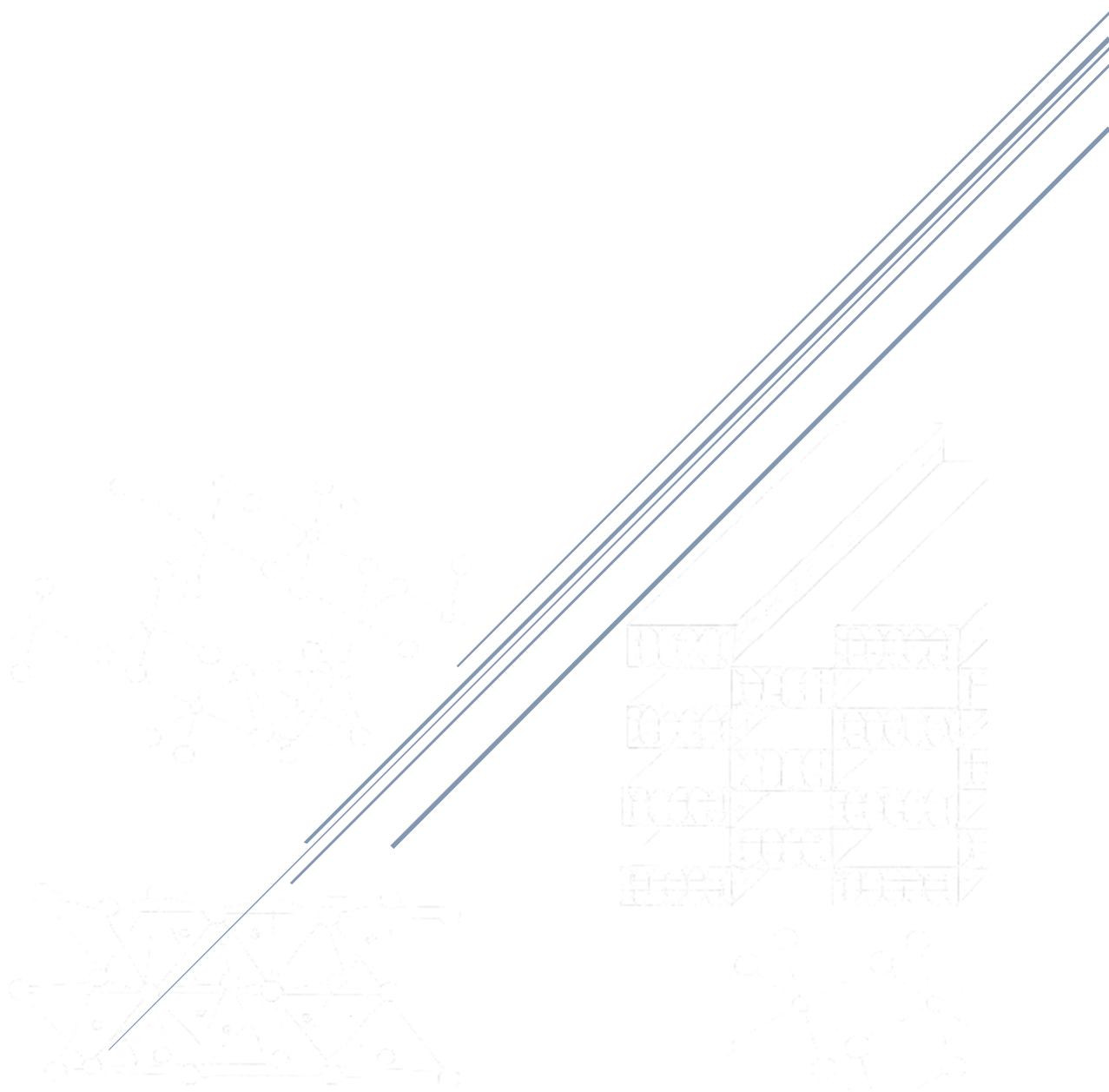
Con la finalidad de profundizar en el conocimiento sobre el potencial de materiales arcillosos naturales, y considerando que en el Laboratorio de Aguas y Arcillas se cuenta con un grupo considerable de los mismos, en este trabajo se seleccionaron tres minerales arcillosos y se los evaluó como posibles adsorbentes de CPX y LID como CE modelo. Dos de los materiales utilizados fueron arcillas magnésicas naturales de la cuenca de

Madrid, España, denominadas a lo largo del trabajo como Ad-4 y Ad-8. El tercero fue una bentonita sódica proveniente de la cuenca del Alto Valle de Río Negro-Neuquén, Argentina (nombrada RHF) que se seleccionó con el fin de evaluar el desempeño de los materiales regionales. Los tres materiales se utilizaron para llevar a cabo estudios de remoción de CPX y LID desde medios acuosos buscando realizar el estudio comparativo que permita determinar el material con mayor potencial para ser utilizado en procesos complementarios en plantas de tratamiento de manera eficiente y económicamente viable (Maggio, 2023; Musso et al., 2025; Roca-Jalil et al., 2024).



CAPÍTULO 2

Objetivos



2. Objetivos.

2.1. Objetivo General.

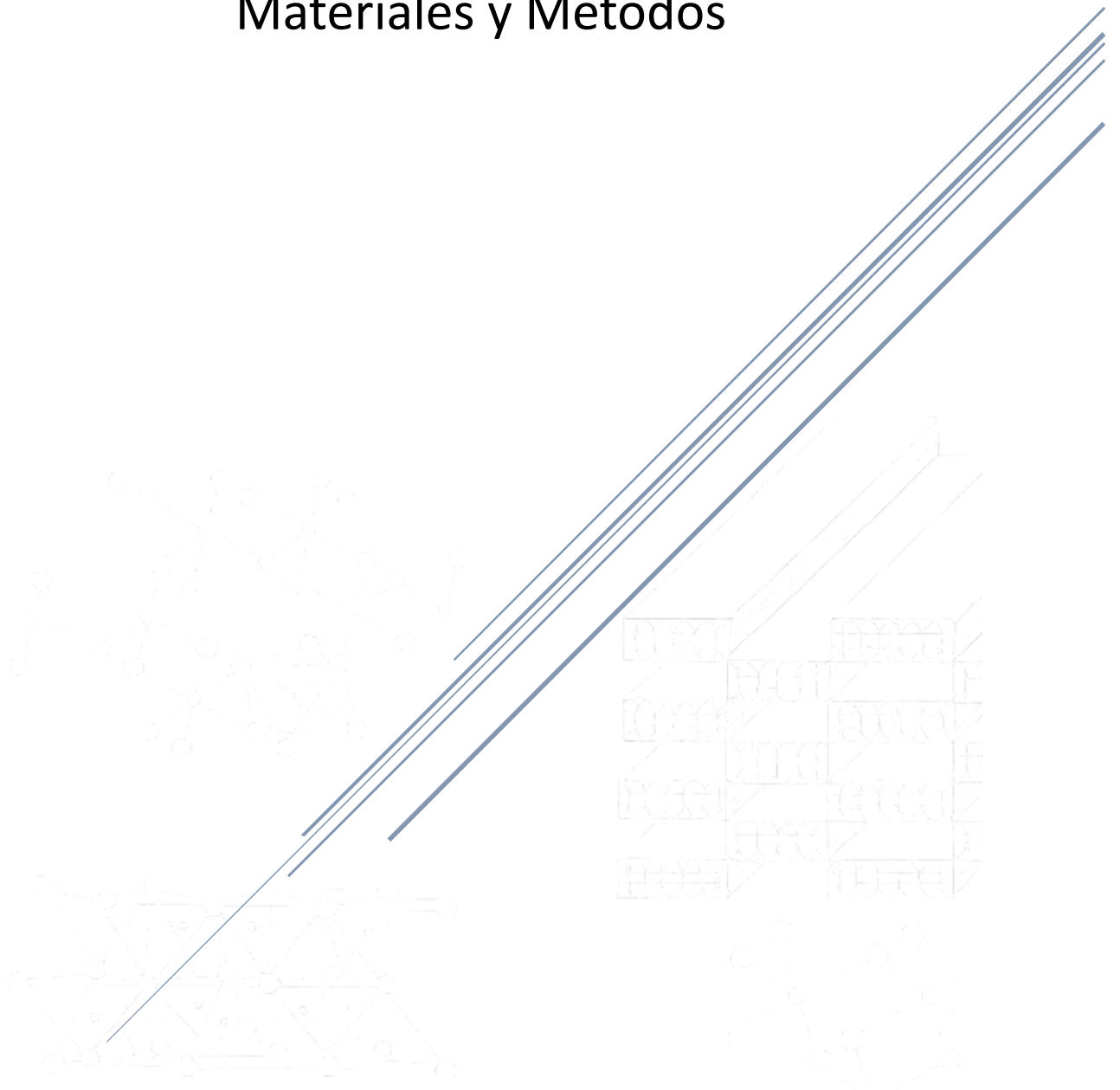
Estudiar el comportamiento de tres minerales arcillosos naturales como adsorbentes de dos contaminantes emergentes modelo con diferentes propiedades fisicoquímicas (CPX y LID) para su posible utilización en métodos cuaternarios de tratamiento desde medio acuoso.

2.2. Objetivos Específicos.

- Realizar estudios de adsorción de CPX y LID (adsorción vs pH, estudios cinéticos e isothermas de adsorción) sobre los minerales arcillosos seleccionados.
- Caracterizar los complejos de adsorción mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo (FTIR) con el fin de detectar interacciones entre las moléculas y el adsorbente e interpretar posibles mecanismos de adsorción en cada caso.
- Realizar un análisis comparativo de los resultados obtenidos con estudios previos equivalentes, con el fin de profundizar en el conocimiento necesario para seleccionar los materiales con mayor potencial para ser utilizados como adsorbentes en métodos cuaternarios de tratamiento. Así mismo, comprender el proceso de adsorción y su utilidad en posibles aplicaciones ambientales.
- Analizar resultados mediante búsqueda de información científica y elaborar la presentación final escrita del trabajo realizado.

Capítulo 3

Materiales y Métodos



3. Materiales y Métodos.

3.1. Contaminantes Emergentes (CE) Modelos.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la adsorción de CE sobre materiales arcillosos, para esto se utilizaron dos compuestos de la empresa Parafarm como CE modelos, ciprofloxacina (CPX) y lidocaína (LID) como adsorbatos en los ensayos de adsorción.

3.1.1. Ciprofloxacina (CPX).

La ciprofloxacina es un antibiótico sintético de amplio espectro perteneciente a la familia de las fluoroquinolonas, se utiliza en medicina para tratar infecciones bacterianas. Se suele administrar mediante vía oral, intravenosa o en gotas y no está recomendado su uso en pediatría porque existen estudios que demuestran efectos adversos en pacientes de corta edad (Ball, 1986). Es uno de los fármacos de uso humano más frecuentemente detectado en cuerpos de agua superficiales como contaminante emergente (Morin-Crini et al., 2022), se ha comprobado que genera resistencia microbiana (Halling-Sørensen B. et al., 2000). Estos factores hacen que sea un contaminante de interés para la investigación y sea usado como CE modelo.

Químicamente, la CPX es una molécula prácticamente plana con una dimensión molecular de $1,30 \times 0,30 \times 0,70$ nm y peso molar $331,45 \text{ g.mol}^{-1}$ (Roca-Jalil et al., 2024), se comercializa como CPX.HCl. En este trabajo se utilizó en el formato comercializado por la empresa Droguería Saporiti S.A.C.I.F.I.A (Parafarm) con pureza 99.9%. Su estructura neutra presenta una quinolona con sustituyente ciclopropilo, ácido carboxílico, flúor y piperazin-1-ilo en múltiples posiciones (Gauba & Saxena, 2023). En la Figura 3, se puede observar la molécula en su forma neutra en 2D y 3D.

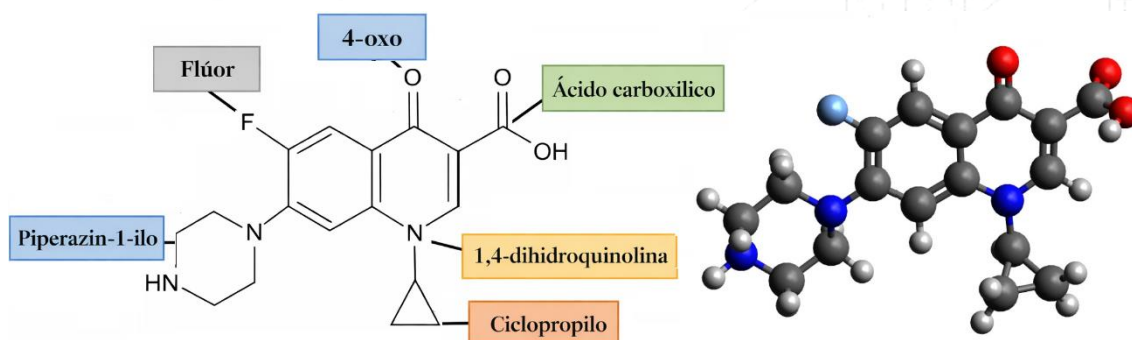


Figura 3. Estructuras químicas en 2D y 3D de ciprofloxacina. Modificado de Gauba & Saxena (2023).

Este CE en medio acuoso se puede encontrar en su forma catiónica, zwitteriónica y aniónica, según sea el pH del medio como se muestra en la Figura 4, ya que tiene un grupo ácido carboxílico y amino, cuyas constantes de acidez son $pK_{a1} = 5,90$ y $pK_{a2} = 8,89$, respectivamente. Si se encuentra a pH menores a pK_{a1} , la estructura se encuentra en su forma catiónica debido a que el grupo amino está cargado positivamente ($CPXH_2^+$). A valores de pH entre 5,90 y 8,89 existe mayor presencia del zwitterión y como se observa en el diagrama de especies (Figura 4), alcanza el máximo de concentración la especie ($CPXH^\pm$) en 7,5. A este pH la carga neta es neutra, ya que el grupo carboxílico se disocia mientras que el grupo amino se mantiene aún protonado. Luego, a pH mayores a pK_{a2} , la especie CPX^- es la que predomina. Posee carga aniónica ya que el grupo amino se desprotona siendo un grupo neutro, por su parte el ácido carboxílico se mantiene disociado con carga negativa.

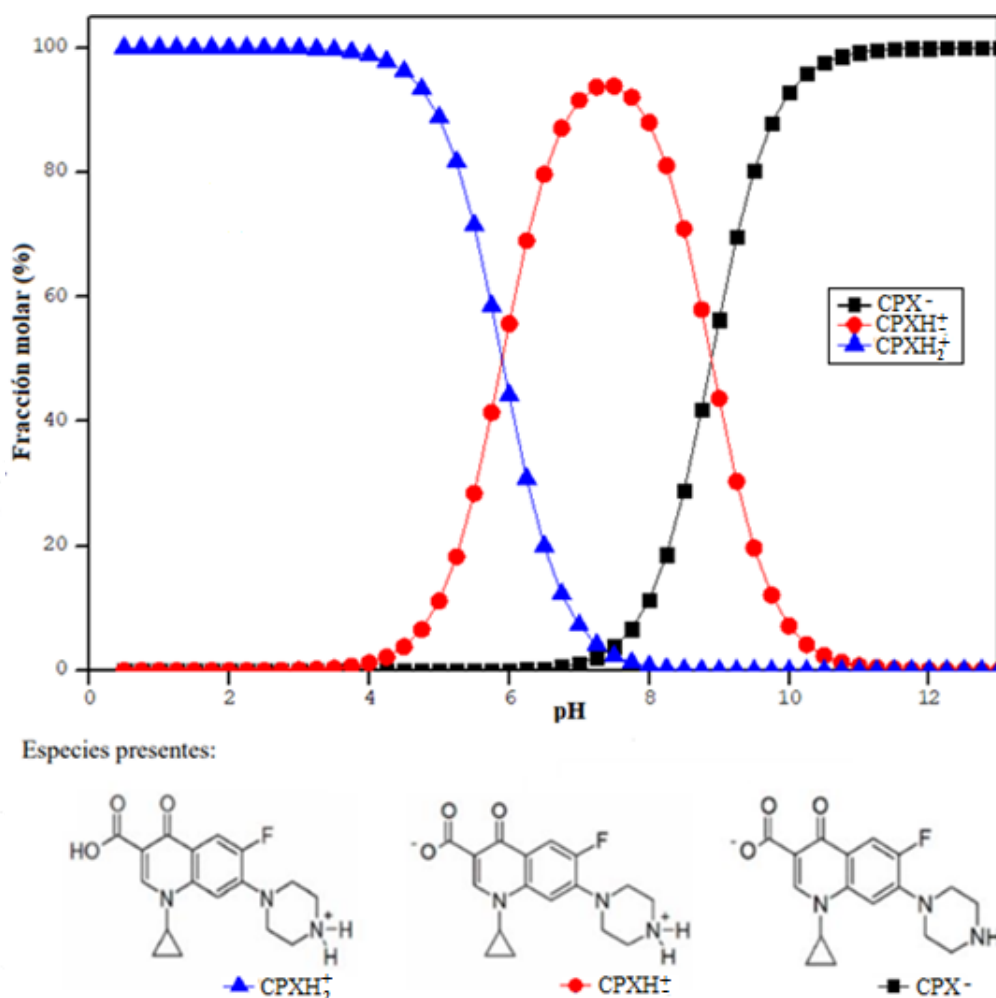


Figura 4. Diagrama de especies (ciprofloxacina), estructuras químicas 2D de especies presentes. Adaptado de Roca Jalil et al. (2015).

3.1.2. Lidocaína (LID).

La lidocaína es un anestésico local de uso extendido en medicina humana y veterinaria, cuya acción farmacológica consiste en bloquear impulsos nerviosos. A diferencia de otros anestésicos, la LID produce un efecto localizado de analgesia. Se emplea en variedad de formas como lo son pomadas, soluciones e inyectables. Debido a su uso en productos altamente comercializados sin restricciones médicas, se encuentra frecuentemente en efluentes urbanos, y hospitalarios (Kostrubiak et al., 2020; Powell, 1986).

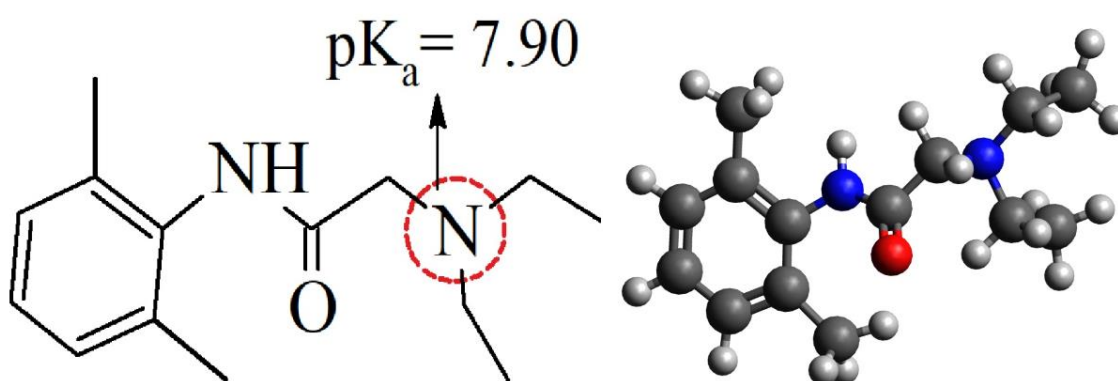


Figura 5. Estructuras químicas en 2D y 3D de lidocaína.

Desde el punto de vista químico, la LID es una amida aromática cuya denominación sistemática es 2-(dietilamino)-N-(2,6-dimetilfenil) acetamida (Figura 5). Presenta un anillo aromático, un grupo amida y una amina terciaria unida a dos grupos etilo, que le dan un carácter básico a la molécula, además tiene una dimensión molecular de $1,04 \times 0,60 \times 0,59$ nm (Roca-Jalil et al., 2024). Se comercializa como clorhidrato de lidocaína monohidratado (LID.HCl.H₂O), lo que mejora la solubilidad en agua, y es provisto en el laboratorio donde se llevó a cabo el proyecto por la empresa Droguería Saporiti S.A.C.I.F.I.A (Parafarm) con pureza del 99.9%. La LID tiene un $PM = 288,81 \text{ g.mol}^{-1}$, y posee un único sitio ionizable con un $pKa = 7,9$, lo que determina su comportamiento en medio acuoso.

La lidocaína en solución puede presentarse en dos especies dependiendo del pH. A valores menores de pKa la amina terciaria se protona, predominando $LIDH^+$ con carga neta positiva. Al aumentar el pH hasta niveles mayores de 7,9 la amina se disocia y la especie mayoritaria comienza a ser LID , sin carga en su molécula. Estas tendencias se pueden observar en el diagrama de especie (Figura 6).

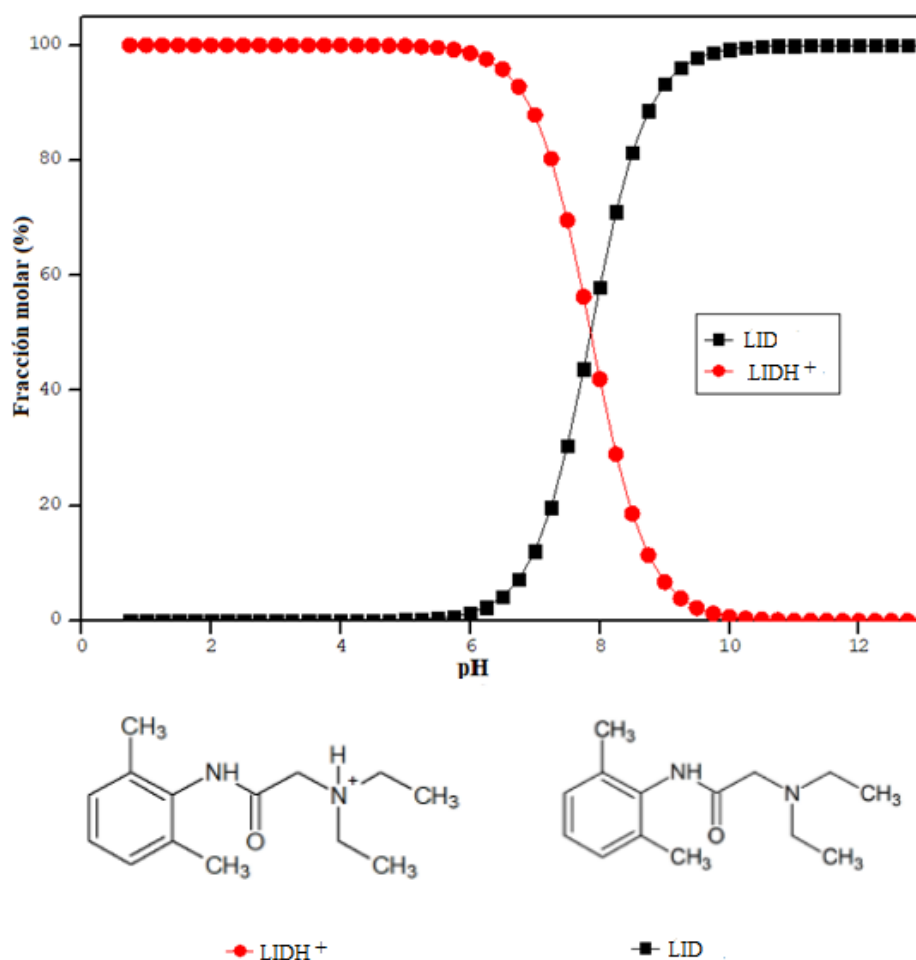


Figura 6. Diagrama de especies (lidocaína) + especies presentes. Adaptado de Roca Jalil et al., (2020).

3.2. Arcillas.

Las arcillas son materiales naturales con alta disponibilidad, de bajo costo y de interés tecnológico por sus propiedades fisicoquímicas, alta porosidad y capacidad de adquirir plasticidad cuando el contenido de agua aumenta produciendo hinchamiento, y de endurecerse posteriormente mediante procesos de cocción y/o calcinación. A razón de su gran campo de aplicación, su estudio también es llevado a cabo por múltiples disciplinas, como lo son la geología, mineralogía, química, ciencias coloidales y física (Bergaya & Lagaly, 2013).

Las características multidisciplinarias del estudio producen diferencia en las definiciones. En este trabajo, se utilizaron las definiciones de arcilla y mineral arcilloso proporcionadas por la AIPEA (*Association Internationale Pour L'Etude des Argiles*) y la *Clay minerals Society*, que definieron como arcilla a un material natural constituido por partículas finas ($< 4\mu\text{m}$) capaz de desarrollar plasticidad con agua y endurecer con procesos de secado posteriores. En cambio, los minerales arcillosos son filosilicatos hidratados que se

encuentran en estructuras laminares y poseen posibles cargas estructurales efectivas que son fundamentales en los fenómenos de adsorción que se detallarán en este trabajo. Las arcillas, además de contener minerales arcillosos poseen otras fases como carbonatos, cuarzo, sulfatos, materia orgánica, entre otros (Brigatti et al., 2013; Guggenheim & Martin, 1995).

3.2.1. Estructuras de Minerales Arcillosos.

En general, los minerales arcillosos se presentan en forma de fibras o de filosilicatos, denominados así por poseer una estructura laminar. Químicamente, son silicatos o aluminosilicatos hidratados cuyas unidades estructurales son tetraedros de silicio-oxígeno y octaedros de aluminio. En estas estructuras, los átomos de oxígeno en los vértices de los tetraedros de silicio se denominan oxígenos basales y, usualmente, son compartidos con otra unidad tetraédrica para formar una *hoja tetraédrica* (*T*). Los oxígenos apicales, ubicados en los vértices del tetraedro, no son compartidos con otra unidad tetraédrica (Figura 7a) pero son los responsables de unir la hoja tetraédrica con la octaédrica. La hoja octaédrica (*O*), son unidades estructurales de octaedros (Figura 7b), con cationes trivalentes (M^{+3}, Fe^{+3}, Al^{+3}) o divalentes (M^{+2}, Fe^{+2}, Mg^{+2}). Esta diferencia en el catión central de la unidad octaédrica forma hojas con características distintas en cuanto a su distribución espacial y son de gran importancia para clasificar arcillas, denominadas hojas dioctaédricas y trioctaédricas (Schoonheydt et al., 2018).

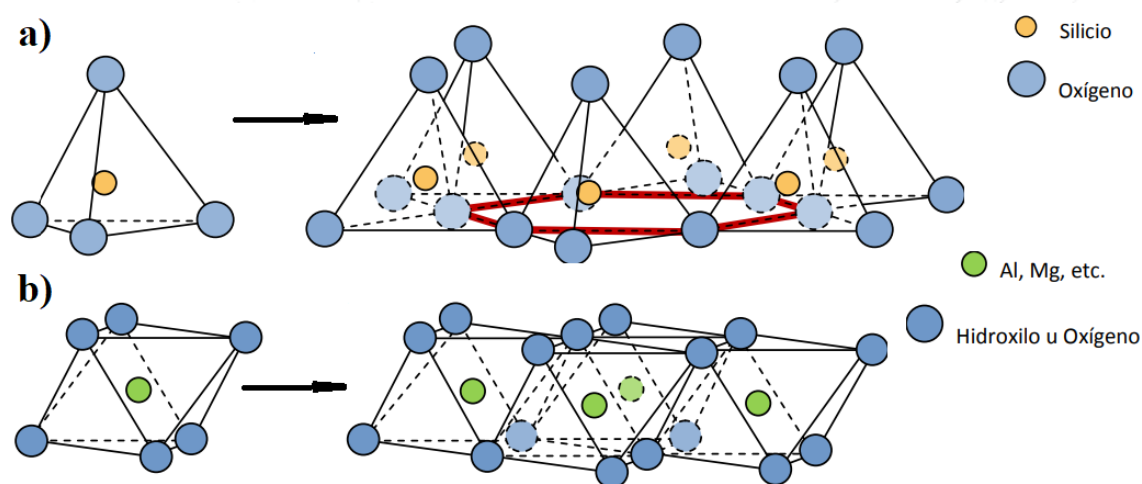


Figura 7. a) Hoja Tetraédrica, cavidad hexagonal marcada en rojo. b) Hoja Octaédrica. Modificado de adaptado de Mayans, 2020.

Estas hojas *T* y *O*, forman láminas siendo unidas entre sí mediante uniones químicas, un oxígeno apical de una hoja *T* se une con el catión central de la hoja *O*, mediante la sustitución del OH original en la unidad octaédrica, formando estructuras *T:O* (1:1), y si

esto se repite más de una vez, $T:O:T$ (Figura 8). Así, la disposición de las láminas presentes en la estructura de las arcillas da origen a su primera clasificación. En este proyecto trabajaremos con arcillas 2:1, cuyas estructuras se encuentran intercaladas hojas $T:O:T$ a través de oxígenos apicales compartidos entre hojas T y O . Dentro de los filosilicatos 2:1 existen diferentes grupos, subgrupos y especies, asociadas principalmente a su composición química (Bergaya & Lagaly, 2013). Estos minerales arcillosos, se caracterizan por presentar láminas de hojas $T:O:T$ extensas y poseer carga negativa a causa de sustituciones isomórficas. Se denomina sustitución isomórfica al reemplazo de átomos centrales de Mg^{+2} o Al^{+3} presentes en la hoja O y de Si^{+4} en la hoja T , por otros que en general presentan menor carga, resultando en una carga negativa estructural en la lámina $T:O:T$ (Brigatti et al., 2013; Pozo Manuel & Galán Emilio, 2015).

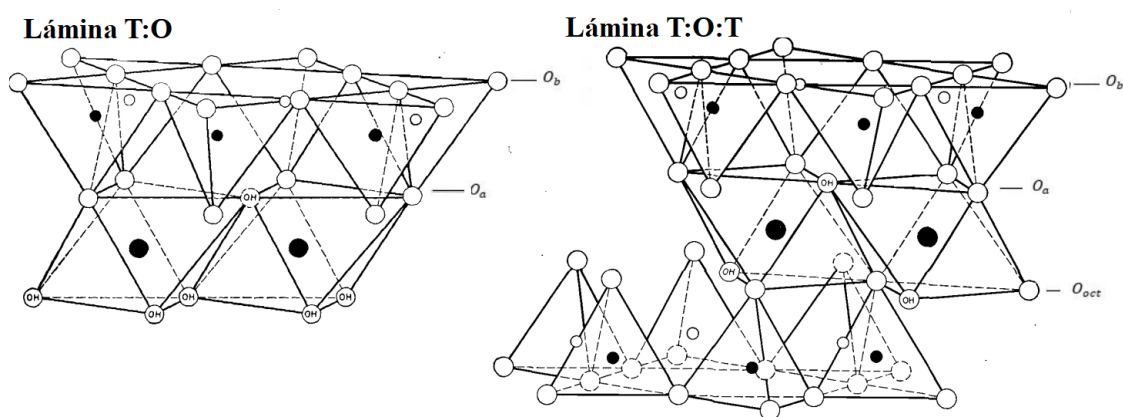


Figura 8. Hoja Tetraédrica, cavidad hexagonal marcada en rojo. b) Hoja Octaédrica. Modificado de Mayans, (2020)

A lo largo de este trabajo se utilizaron dos esmectitas con diferencias en su estructura en la hoja O , una trioctaédrica (Figura 9a) y una dioctaédrica (Figura 9b). La primera de ellas corresponde a la disposición del principal componente de la muestra Ad-8, cuya hoja octaédrica es rica en Mg^{+2} , permitiendo clasificarla como una *Saponita* (De Souza, 1989; Roca-Jalil et al., 2024). Por otro lado, la esmectita dioctaédrica es el componente principal de la bentonita presente en la muestra RHF, cuya hoja O presenta aluminio como átomo central. Esta característica permite clasificarla como *montmorillonita* (De Souza, 1989; Maggio, 2023).

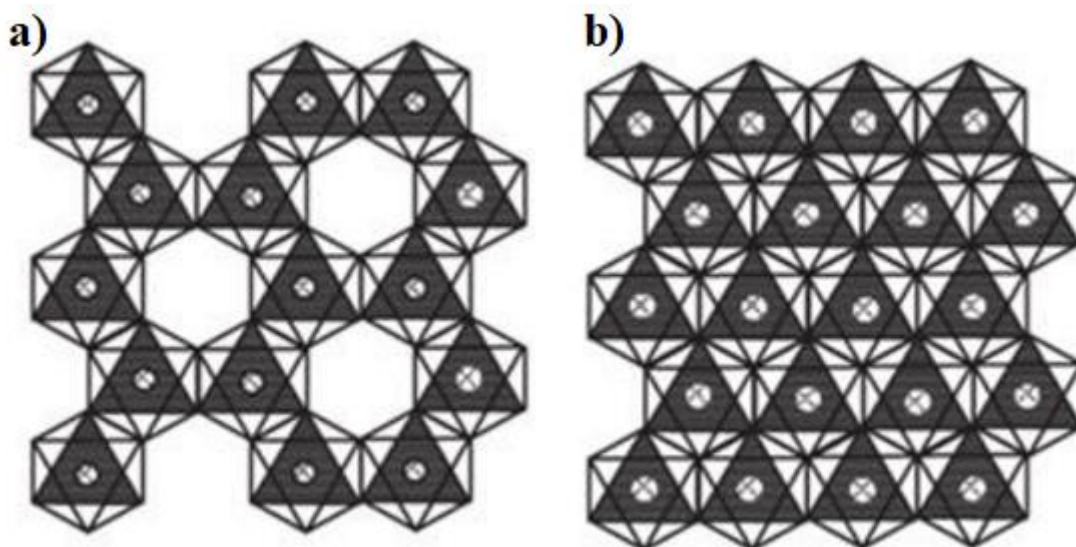


Figura 9. Hoja a) Dioctaédrica y b) Trioctaédrica, típicas de la hoja O. Modificado de Grim, (1953).

El tercer material que será utilizado en este trabajo presenta también láminas $T:O:T$ pero con una variación que es importante mencionar, ya que tiene implicancia en este proyecto, esta es una arcilla fibrosa. Esto último significa que, si bien su disposición es 2:1, no forman láminas extensas con hojas T y O , por el contrario, presentan discontinuidades. Las arcillas fibrosas son de dos tipos y su particularidad es que su estructura es no continua. Esto significa que los oxígenos apicales de los tetraedros se encuentran direccionados en sentidos opuestos, cada 6 unidades tetraédricas en el caso de la sepiolita y cada 4 en la Palygorskita, mientras que los octaedros se disponen en los llamados polisomas que son franjas de hojas O (Brigatti et al., 2013). Esta distribución espacial permite la existencia de canales paralelos a los ejes de los polisomas y se encuentran unidos mediante oxígenos basales (Pozo Manuel & Galán Emilio, 2015). El resultado es una organización en alargadas fibras con huecos en forma de canales rectangulares y una distancia aproximadamente constante que se encuentra normalmente hidratada y permite la entrada de moléculas de hasta un tamaño máximo, este es el caso del componente principal de la muestra de origen español Ad-4, se trata de una arcilla magnésica (por la composición de su hoja O) fibrosa como la sepiolita (De Souza, 1989; Musso et al., 2025; Pozo Manuel & Galán Emilio, 2015).

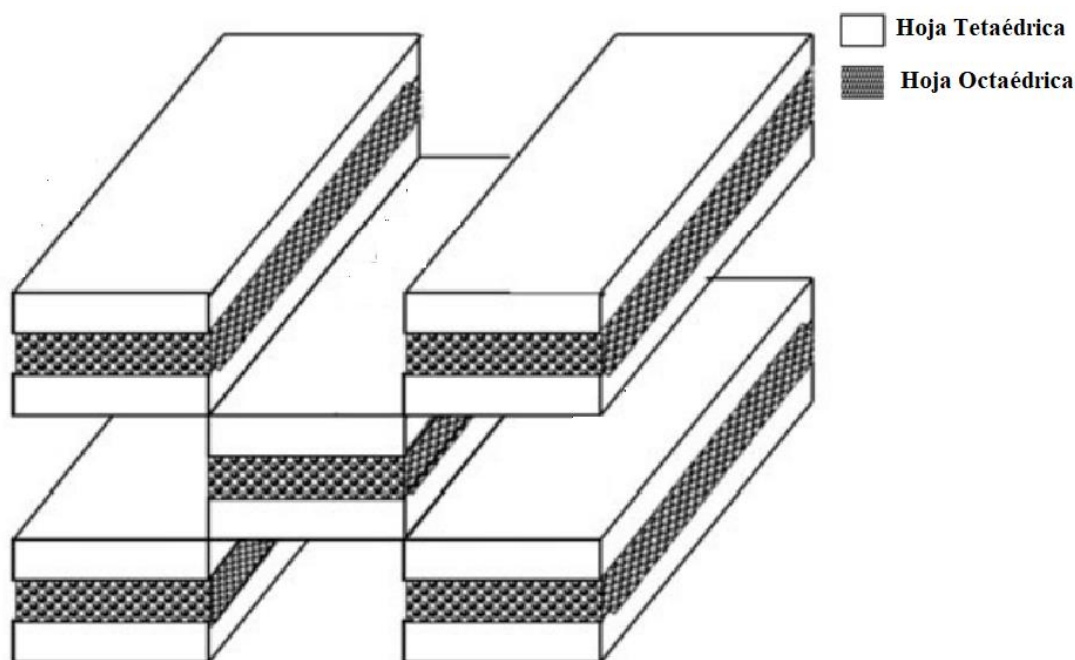


Figura 10. Distribución espacial típica de arcillas fibrosas. Adaptado de Rhouta et al., (2013).

3.2.2. Origen de las Arcillas Magnéticas.

Las arcillas magnéticas constituyen un grupo de minerales arcillosos cuya formación está estrechamente vinculada con condiciones geoquímicas específicas y debido a esto, son minerales poco comunes en la República Argentina pero muy comunes en España. En este país, existen tres principales cuencas ricas minerales arcillosos: Cuenca de Duero, Ebro y Tajo (“Cuenca de Madrid”). Esta última tiene una extensión de 10.000 km^2 , ubicada en el centro de la península ibérica, y donde predominan en la misma materiales ricos en Mg (García Romero E., 2004; Herranz & Pozo, 2022).

A lo largo de este trabajo, se utilizaron dos arcillas magnéticas que componen las muestras Ad-4 (78% sepiolita) y Ad-8 (97% saponita) que tienen su origen en la Cuenca de Madrid. Estas muestras presentan diferencias esenciales entre sí tanto en estructuras como en características de textura que se deben a la génesis de estos materiales. Por un lado, la saponita que, como se mencionó anteriormente, es una esmectita trioctaédrica, que presenta láminas extensas $T:O:T$ con su hoja O rica en Mg^{+2} . En cambio, la sepiolita es una arcilla fibrosa trioctaédrica que si bien presenta una disposición $T:O:T$, son fibrosas en distribuciones de alargadas fibras y canales rectangulares entre medio (Musso et al., 2025; Roca-Jalil et al., 2024).

En conjunto, la evidencia geológica encontrada en la Cuenca de Madrid indica que las arcillas utilizadas en este trabajo se originan por procesos en ambientes donde los

parámetros geoquímicos como salinidad, pH, concentración Mg y Si pueden originar fases estructuralmente distintas, es por esta razón que presentan diferencias tan importantes en sus estructuras las arcillas magnésicas que componen las muestras Ad-4 y Ad-8 (Pozo & Calvo, 2018; Pozo Manuel & Galán Emilio, 2015) .

3.2.3 Origen de la Bentonita Sódica.

La arcilla natural que más abunda en la Cuenca Neuquina, que se encuentra conformada por territorio de tres provincias argentinas: La Pampa, Neuquén y Río Negro, es la Bentonita (Zappettini E et al., 2007). Este término se utiliza para un material compuesto por un mineral arcilloso del tipo esmectita acompañado de otros minerales como feldespatos, cuarzo, etc. Dentro de esta clasificación se encuentra la muestra utilizada para este trabajo, la misma se denomina residuo de horno fino (RHF) y es proveniente de un depósito minero ubicado en las cercanías del lago Pellegrini. Mineralógicamente, se trata de una esmectita sódica dioctaédrica, debido a que su sustitución isomórfica mayoritaria es en la hoja octaédrica, siendo reemplazados átomos de Al^{+3} por otros como Mg^{+2} y Fe^{+2} , además su principal catión interlaminar es el sodio (Na^{+}). El principal componente de la muestra (RHF) se clasifica como montmorillonita (De Luca, 2024; Lombardi et al., 2002; Maggio, 2023; Musso et al., 2010).

3.2.4. Saponita (Ad-8).

La muestra Ad-8 puede considerarse prácticamente saponita, dado que la misma representa un 97% de su composición (Roca-Jalil et al., 2024). Este material es un mineral arcilloso dentro de las esmectitas, que pertenece a la familia de las esmectitas trioctaédricas. Tiene apariencia de brillo graso, un peso específico de $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$, se dispersa en agua, lo que le da un potencial como adsorbente en medio acuoso. Ya que se trata de una esmectita tiene una carga negativa cada media celda unitaria de entre 0,2 y 0,6, además es importante destacar que existen 2 variedades de saponita, por un lado, una especie rica en Fe^{+2} , denominada ferrosaponita, y la que se utilizó a lo largo del proyecto, que es una arcilla magnésica, es decir que los sitios octaédricos son ocupados por el catión divalente Mg^{+2} , y permitiendo formar la estructura trioctaédrica. Las sustituciones isomórficas son mayoritariamente en la hoja *T* y son las responsables de la carga neta negativa de las láminas, es frecuente la sustitución Si^{+4} por Al^{+3} , lo que genera el mencionado desbalance de carga. Su fórmula química genérica según Zappettini (2007) es $(0,5Ca^{+2}, Na^{+})_{0,3}(Mg^{+2}, Fe^{+2})_3(Si^{+4}, Al^{+3})_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

La muestra Ad-8 empleada a lo largo del trabajo fue caracterizada por el equipo del laboratorio en trabajos previos (Roca-Jalil et al., 2024), se hicieron estudios para conocer las propiedades de 4 muestras de arcillas magnésicas no fibrosas, entre ellas Ad-8 destacó por su alta capacidad de intercambio catiónico. Su composición presenta 96% de filosilicatos, de los cuales el 97% de esmectita con alta pureza de saponita y 3% de illita. Mientras que el 4% restante es cuarzo y distintos tipos de feldespatos (Roca-Jalil et al., 2024). Debido a esto último, la muestra Ad-8 se considerará directamente como una saponita. Las propiedades fisicoquímicas obtenidas en el grupo de trabajo se resumen en la Tabla 1 de la sección 3.3.

3.2.5. Sepiolita (Ad-4).

La sepiolita se clasifica como una arcilla magnésica fibrosa, y se considera una arcilla especial debido a su escasez, cuya estructura se caracteriza por su disposición de tiras alargados por bloques. Este tipo de estructura se da por la inversión en la dirección de oxígenos apicales cada seis unidades tetraédricas y da lugar a la existencia de canales de dimensiones $1,06 \times 0,37 \text{ nm}$ según Ruiz-Hitzky (2011), más anchos a comparación a la Palygorskita. La sepiolita prácticamente no presenta sustitución isomórfica en la hoja O y tiene una distribución trioctaédrica prácticamente pura en Mg^{+2} en los centros de los octaedros. Su composición química es idealmente $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ (Brigatti et al., 2013; De Souza, 1989; Pozo Manuel & Galán Emilio, 2015).

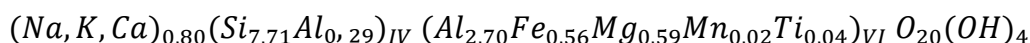
La muestra Ad-4, que se utilizó a lo largo del proyecto como adsorbente, fue caracterizada, como se mencionó anteriormente, por el grupo de trabajo del laboratorio (Musso & Roca-Jalil, 2025). Los resultados evidenciaron que Ad-4 tiene una composición de 99% de filosilicatos y (< 1%) de cuarzo y feldespatos. La fracción más importante de los filosilicatos de la muestra es sepiolita 78%, seguido por 23% de esmectita trioctaédrica y 1% illita, lo que implica que será considerada por su componente mayoritario para el análisis (Musso & Roca-Jalil, 2025). Las propiedades fisicoquímicas obtenidas en el grupo de trabajo se resumen en la Tabla 1 de la sección 3.3.

3.2.6. Montmorillonita (RHF).

Es un mineral arcilloso perteneciente a un grupo de las esmectitas dioctaédricas caracterizado por sustituciones isomórficas mayoritarias en la Hoja O, reemplazando átomos de Al^{+3} por Fe^{+2} , Mg^{+2} y, en menor medida, Mn y Ti. Este desequilibrio de carga es compensado por cationes interlaminares como K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} y en mayor

medida Na^+ , por lo que la muestra de arcilla RHF es clasificada como bentonita sódica. Estos cationes permiten explicar su comportamiento coloidal en medio acuoso, ya que durante la hidratación de las bentonitas se produce una expansión de la estructura arcillosa y causan aglomeraciones o dispersiones de moléculas con fuerte influencia del pH (Brigatti et al., 2013; Maggio, 2023; Zappettini E et al., 2007).

La muestra RHF que se utilizó durante este proyecto presenta una fracción mayoritaria (91%) de esmectita dioctaédrica del tipo montmorillonita, acompañada por cuarzo, yeso y feldespatos en valores menores a 4%. Esta muestra es dioctaédrica, lo que implica que su hoja O está conformada mayoritariamente por el catión trivalente (Al^{+3}) (Maggio, 2023). La fórmula química específica de RHF:



3.3 Propiedades Físicoquímicas de Adsorbentes.

Las propiedades fisicoquímicas medidas que se deben destacar por su relevancia para este trabajo son la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), Superficie específica aparente (S_{BET}), Volumen de poros totales (V_T), de mesoporos (V_{mp}) y de microporos ($V_{\mu p}$). Estas propiedades se resumen en la Tabla 1 (Maggio, 2023; Musso et al., 2025; Roca-Jalil et al., 2024)

Tabla 1. Propiedades Físicoquímicas de Muestras Ad-8, Ad-4 y RHF.

Muestras Propiedades físicoquímicas	Ad-8	Ad-4	RHF
CIC [$cmol(+).kg^{-1}$]	90,86	37,5	73,55
S_{BET} [$m^2.g^{-1}$]	203	316	33
V_T [$cm^3.g^{-1}$]	0,17	0,51	0,058
V_{mp} [$cm^3.g^{-1}$]	0,10	0,45	0,053
$V_{\mu p}$ [$cm^3.g^{-1}$]	0,03	0,06	0,005

3.4 Técnicas de Caracterización de Arcillas.

La caracterización fisicoquímica y mineralógica de arcillas, como también de los complejos arcillas-CE que fueron el resultado de procesos de adsorción llevados a cabo durante este trabajo, permite el estudio de sus posibles aplicaciones y su escalado a niveles superiores. Por esta razón, es vital utilizar el conjunto de diferentes técnicas complementarias que permitan evaluar estructura, composiciones iniciales y finales de

los materiales, así como también resultados previos de otras investigaciones que son pertinentes al proyecto. A continuación, se desarrollan las metodologías, nociones básicas y equipos utilizados en las principales técnicas de caracterización empleadas.

3.4.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica utilizada para determinar la estructura cristalina de materiales arcillosos, ya que permite obtener información de las dimensiones cristalinas, ordenamiento interlamilar (parámetro Reichweite, R) y vacancias octaédricas. Su funcionamiento se basa en la interacción de rayos X monocromáticos con la red cristalina del sólido, donde la longitud de onda es proporcional a las distancias interatómicas. El haz incidente se dispersa al interactuar con los electrones de los átomos, produciendo interferencias constructivas y destructivas que dan un patrón característico de difracción (Brigatti et al., 2013; Bunaciu et al., 2015; Grim, 1953). Instrumentalmente, la técnica emplea un difractómetro de polvos.

El método DRX en el estudio de minerales arcillosos, tiene un rol principal para su identificación y semicuantificación. La identificación es posible por la medición de la distancia basal (denominada d_{001}) a diferentes condiciones y determinación de los parámetros de red, así mismo, mediante diferentes métodos puede obtenerse la semicuantificación de las muestras estudiadas, indicando la medida de pureza de las distintas muestras arcillosas (Bunaciu et al., 2015).

En este trabajo, se utilizó un difractómetro marca Rigaku modelo Smartlab SE que posee un software de adquisición de datos Smartlab Studio II y los difractogramas se obtuvieron mediante barridos de 3 a 65 °, con una velocidad de 2° min⁻¹ y un paso de 0.02°. De esta forma se obtuvo la caracterización estructural de los materiales de partida y de los complejos de adsorción (adsorbente-adsorbato) resultantes de adsorción mediante la técnica denominada orientados sobre vidrio. Esta última consiste en obtener una suspensión homogénea del sólido en agua, esparcirla sobre el vidrio y secar en condiciones ambientales para luego analizarla en el difractómetro en las condiciones indicadas (Maggio, 2023; Musso & Roca-Jalil, 2025; Roca-Jalil et al., 2024).

3.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo.

La espectroscopía de infrarrojo (IR) es una técnica cualitativa que permite identificar los grupos funcionales presentes en un material a partir de los modos de vibración de los enlaces presentes en su estructura. En el estudio de minerales arcillosos constituye una

herramienta complementaria a la DRX, ya que aporta información sobre la estructura interna del mineral, la presencia de grupos hidroxilo estructurales, grado de humedad y posibles sustituciones isomórficas en las láminas tetraédricas u octaédricas. Sin embargo, por sí sola no resulta suficiente para establecer de manera concluyente la estructura cristalina completa, por lo que debe combinarse con otras técnicas de caracterización. Es importante destacar que cada compuesto presenta un conjunto particular de bandas de absorción, el espectro IR se considera como rasgo identificadorio del material (Madejová et al., 2017a).

Para el análisis de arcillas por IR, la muestra se pulveriza finamente y se mezcla homogéneamente con bromuro de potasio (KBr), empleando aproximadamente un 1% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$ de sólido para obtener una pastilla adecuada. Esta pastilla se coloca en el porta muestras del espectrofotómetro, donde se registra el espectro de transmitancia (%T) en función del número de onda (ν , cm^{-1}). Las bandas observadas permiten asignar vibraciones características de enlaces presentes en el mineral, facilitando su identificación y el análisis de su composición estructural.

En el caso particular de este trabajo, esta técnica no solo fue útil para la identificación de los minerales arcillosos, sino que permitió evaluar los complejos arcilla-CPX y arcilla-LID, con el fin de evidenciar interacciones entre las moléculas orgánicas y el sólido para su adsorción. Los estudios se llevaron a cabo mediante uso de un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) marca Infracum FT-08, haciendo barrido espectral de 400-4000 cm^{-1} .

3.4.3. Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico.

En los minerales arcillosos, la capacidad de intercambio catiónico constituye una propiedad fundamental que condiciona de manera directa su comportamiento como materiales adsorbentes. Esta capacidad, como se mencionó previamente, está asociada a la presencia de cationes ubicados en el espacio interlaminar compensando la carga estructural negativa. Estos cationes interlaminares, habitualmente hidratados, pueden ser reemplazados por otros cationes presentes en solución, lo que permite su participación en procesos de intercambio. Entre los cationes interlaminares más frecuentes se encuentran Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . La magnitud de este intercambio se define como capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Bergaya & Lagaly, 2013; Brigatti et al., 2013).

La CIC se determina a un pH específico y puede expresarse como miliequivalentes de carga intercambiable por cada 100 g de arcilla (meq/100 g). No obstante, la unidad recomendada por la IUPAC es $cmol(+).kg^{-1}$, la cual es numéricamente equivalente. Independientemente del método empleado, la cuantificación experimental de la CIC requiere el reemplazo de todos los cationes intercambiables originalmente presentes en la arcilla por un catión de referencia que no forme parte de su composición natural (Schoonheydt et al., 2018).

En este trabajo, se relevaron resultados previos en la determinación de la CIC de las muestras de interés: Ad-4, Ad-8 y RHF (Maggio, 2023; Musso et al., 2025; Roca-Jalil et al., 2024). Estas determinaciones de CIC se llevaron a cabo a pH 7 mediante el intercambio completo de los cationes interlaminares por el complejo estable $[Cu(trien)]^{2+}$ ($Cu(II) - trietilentetramina$), el cual presenta una coloración azul característica que facilita su cuantificación por espectrofotometría de UV-vis (Meier & Kahr, 1999).

3.5. Cuantificación del adsorbible.

3.5.1. Espectroscopía Ultravioleta-Visible.

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) abarca una región del espectro electromagnético que comprende la radiación visible para el ojo humano y se extiende hacia longitudes de onda menores, esto es de 200 a 800 nm (Skoog et al., 2001). Cuando una solución es irradiada con luz en esta región del espectro electromagnético, las moléculas pueden absorber energía promoviendo transiciones electrónicas, cambiando temporalmente su configuración electrónica a un estado excitado, lo que se traduce en un espectro de absorbancia (A) en función de la longitud de onda (λ). Dicho espectro presenta máximos característicos de absorción; la longitud de onda correspondiente al máximo principal (λ_{max}) resulta especialmente relevante, ya que define la condición óptima para la determinación cuantitativa del analito a pH constante. Para establecer la relación entre absorbancia y concentración se construye una curva de calibración empleando soluciones patrón de concentración conocida y aplicando la Ley de Lambert-Beer (Ecuación 1):

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (1)$$

donde A es la absorbancia (adimensional), ϵ la absortividad molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), b el camino óptico de la celda (cm) y c la concentración molar del analito absorbido en solución ($mol \cdot L^{-1}$). Cuando la concentración se expresa en $mg \cdot L^{-1}$, ϵ se reemplaza por la absortividad específica (a), con unidades $L \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$ (Skoog et al., 2001).

En este trabajo, la cuantificación de los CE fue realizado mediante espectroscopía de UV-vis utilizando un espectrofotómetro T60 Visible Spectrophotometer (PG Instruments Limited, Leicester UK.). En cada caso se obtuvo un barrido espectral inicial que permitiera seleccionar la longitud de onda máxima a la cual se construyó la curva de calibrado correspondiente (Maggio, 2023).

3.5.2. Estabilidad de los Adsorbatos.

Una de las principales dificultades que representan los contaminantes emergentes, en especial los PF, se asocia a su estabilidad química que evita su degradación o cambios en sus propiedades fisicoquímicas. En el contexto farmacéutico, la estabilidad se define como la capacidad de un medicamento, o compuesto certificado para su uso, de conservar las características requeridas durante un período de tiempo determinado. Sin embargo, en el marco ambiental, que es de interés en este proyecto, se estudia el efecto de factores externos como humedad, temperatura, exposición a la luz, que pueden favorecer la degradación química o cambios en su estructura que aporten información a la hora de diseñar y aplicar diferentes tratamientos (Carrizosa Fernandez-Mazarambroz, 2017; Chaturvedi et al., 2021; Sánchez-Quiles et al., 2011).

En este trabajo se relevaron resultados de proyectos previos del grupo de trabajo, donde se hicieron pruebas de estabilidad en solución de CPX hasta 180 días (Cual, 2025) y de LID hasta 42 días (De Luca, 2024), en ambos casos la degradación fue despreciable. Por ende, se midieron concentraciones de los contaminantes emergentes sin considerar variaciones en las moléculas en solución por degradación, ya que los procedimientos experimentales tenían una duración menor a 30 días, lo que facilita la cuantificación de la materia adsorbida por la arcilla mediante espectroscopía UV-vis.

3.6. Adsorción en Solución.

El fenómeno de adsorción corresponde a un proceso interfacial en el cual una especie química disuelta (adsorbato) se acumula sobre la superficie de un sólido (adsorbente), generando una nueva interfase sólido-adsorbato. Este proceso tiene lugar cuando la

interacción energética entre la molécula y la superficie sólida resulta más favorable que las fuerzas de cohesión que mantienen al adsorbato en el seno de la solución (Chiou, 2002). A diferencia de la adsorción gas-sólido, en sistemas sólido-líquido intervienen simultáneamente interacciones soluto-superficie, soluto-solvente y solvente-superficie, lo que introduce mayor complejidad termodinámica y cinética (Rouquerol et al., 1999). Además, existen procesos de fisisorción y quimisorción. La fisisorción es un proceso donde la molécula adsorbida forma un enlace débil de Van Der Waals con el adsorbente; mientras que, en la quimisorción se forma un enlace generalmente covalente entre adsorbato y adsorbente reaccionando químicamente. Existen grandes diferencias en la energía de las uniones generadas y pueden presentar diferencias como el número de capas de adsorbato que se originan en la superficie del sólido (Cuerda Correa et al., 2016).

La magnitud y eficiencia del proceso de adsorción dependen de múltiples variables que pueden agruparse en tres categorías: propiedades del adsorbato, del adsorbente y del medio. En relación con el adsorbato son determinantes su naturaleza química, tamaño molecular, densidad electrónica, grado de solubilidad y concentración inicial. Por parte del sólido, influyen tanto las propiedades superficiales, como la densidad de carga, el tipo y cantidad de sitios activos disponibles, el área superficial específica, el volumen total de poros y su distribución de tamaños (Leyva Ramos, 2007). A estas variables se suman condiciones operativas del sistema, particularmente el pH que es de especial interés en el presente trabajo, la fuerza iónica y la temperatura, que modifican el equilibrio de interacciones.

En el caso de las esmectitas como es el caso de la montmorillonita y saponita, la carga superficial negativa se origina principalmente en sustituciones isomórficas. Esta carga estructural permanente no depende significativamente del pH del medio, sino de su origen geológico. Sin embargo, existen especies superficiales cuya presencia y carga sí dependen fuertemente por el pH, tales como cationes hidratados de interlámina, protones adsorbidos u otras especies quimisorbidas, que constituyen los denominados grupos de borde ocupando una fracción de la superficie efectiva del adsorbente arcilloso (10 % máximo) (Goyne et al., 2002; Sposito & Prost, 1982). Por otra parte, la superficie basal de siloxanos en la estructura tetraédrica representa la mayor fracción de la superficie específica total del mineral, superando ampliamente la contribución de los grupos de bordes presentes, por lo tanto, la variación del pH tiene un impacto limitado sobre la carga estructural global del sólido (Roca Jalil et al., 2015).

La presencia de los cationes de interlámina, cuando las montmorillonitas se dispersan en agua, permite que las mismas puedan comportarse como sistemas coloidales. La carga negativa superficial genera una atmósfera de ión-contracción que conforma la suspensión coloidal y este fenómeno se encuentra afectado por el pH de la solución que influye en la presencia de estos iones, y por lo tanto en su estabilidad. Se observa en dispersiones concentradas, el mineral arcilloso tiende a aglomerarse mientras que a bajas concentraciones de soluto, la montmorillonita tiende a formar una dispersión coloidal homogénea y estable (Luckham & Rossi, 1999).

También es importante destacar en arcillas fibrosas como la sepiolita, donde existe una gran superficie efectiva y una estructura de canales que presentan grupos de bordes como silanol e hidroxilos capaces de formar puentes de hidrógeno. Estos grupos además de estar influenciados por el pH generan una dependencia importante entre los fenómenos de adsorción y el tamaño de las moléculas de adsorbato, ya que existen sitios activos inaccesibles para ciertas moléculas (Alves et al., 2020).

El pH adquiere especial relevancia en este trabajo ya que no solo el adsorbente presenta cambios según el pH del medio, sumado a eso, los adsorbatos empleados pueden modificar su carga neta en función del pH del medio, adoptando formas catiónicas, neutras o aniónicas. Este cambio puede alterar la naturaleza de la interacción con la superficie mineral. Dado que en general las arcillas presentan carga negativa estructural, se espera una mayor retención cuando el adsorbato se encuentra en su forma protonada, pero no es el único factor a tener en cuenta (Roca Jalil et al., 2015)

Además de las interacciones electrostáticas, debe considerarse la afinidad relativa del adsorbato por el solvente. Si la molécula presenta baja interacción con el agua, aumenta su tendencia a asociarse con la superficie sólida. Existe, asimismo, un fenómeno de competencia entre el solvente y el adsorbato por ocupar los sitios activos del mineral (Rouquerol et al., 1999).

En sistemas líquido-sólido, la determinación experimental de la cantidad adsorbida es más compleja que en adsorción gas-sólido, ya que tanto el soluto como el solvente interactúan con la superficie. Por ello, la cantidad adsorbida obtenida es una magnitud aparente que puede calcularse mediante el balance de masa (Ecuación 2) propuesto por (Giles et al., 1973):

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

donde q_{ads} ($mg \cdot g^{-1}$) es la cantidad adsorbida por unidad de masa de sólido, V (L) es el volumen de la solución, C_i y C_{eq} ($mg \cdot L^{-1}$) representan las concentraciones iniciales y de equilibrio del adsorbato en solución y m (g) es la masa de adsorbente (Arcilla) empleada.

Antes de iniciar los estudios de adsorción de ciprofloxacina (CPX) y lidocaína (LID), ambos CE sobre minerales arcillosos, fue necesario definir las variables experimentales relevantes para interpretar el comportamiento del sistema. Entre ellas se consideraron la relación arcilla–solución, la concentración inicial del adsorbato, el pH, la temperatura y el tiempo de contacto. Estudios previos del grupo de investigación indicaron que una relación de 20 *mg* de sólido en 8 *mL* de solución (0,25 % $m \cdot V^{-1}$), a 20 °C resultan adecuados tanto para la interacción como para la posterior separación del sólido (Roca Jalil et al., 2015). La separación del complejo Arcilla-CE con el sobrenadante se realizó utilizando una centrífuga Sorvall RC-SC a 8000 rpm durante 20 minutos.

Finalmente, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio del sistema y la capacidad máxima de adsorción se determinan a partir del análisis de cinéticas e isothermas de adsorción (Cual, 2025; De Luca, 2024; Maggio, 2023; Roca Jalil et al., 2015).

3.6.1. Efecto de pH en la Adsorción.

Como se refiere en la sección previa, tanto los sólidos como las moléculas de adsorbato están influenciados por el pH del medio acuoso (Gaubá & Saxena, 2023; Kostrubiak et al., 2020). En este marco, conocer el comportamiento de la adsorción de cada sistema a diferentes valores de pH del medio es importante al momento de definir parámetros experimentales de trabajo, así como para proponer mecanismos de adsorción.

Con este fin, durante el trabajo se realizaron pruebas de contacto donde se mantuvieron constantes todas las variables experimentales y el uso de mismo equipamiento que se mencionó en la sección previa, siendo el único parámetro que sufría modificaciones el pH. Se midió la capacidad de adsorción de Ad-4 y Ad-8 en solución de CPX a 110 ppm y en el caso de LID a 1000 ppm, ajustado a valores de pH: 3, 5, 7.5, 9, 10 y sin ajuste realizadas por duplicado cada muestra. A partir de soluciones de HCl y NaOH estandarizadas se modificó el pH, de manera respectiva en cada solución. El tiempo de contacto fue de 24 h en agitación constante a 20 °C, luego se separó el sobrenadante de

cada muestra para medir su concentración de CPX o LID mediante espectroscopía UV-Vis, y se midió el pH luego del proceso de adsorción.

3.6.2. Cinéticas de Adsorción

Las pruebas cinéticas determinan el tiempo que es necesario para que el sistema de adsorción alcance el equilibrio. Para su estudio, se evalúa la cantidad adsorbida de un sistema en el que todos los parámetros (pH, cantidad de adsorbente, concentración de adsorbato) se mantienen y solo se varía el tiempo de contacto. De esta forma se evalúa el tiempo necesario para que, a las condiciones establecidas, el sistema alcance el equilibrio químico. Cuando es posible someter el comportamiento cinético a modelado, se puede obtener información fundamental sobre la etapa controlante del fenómeno de adsorción.

En el trabajo se tomaron resultados de estudios cinéticos realizados por el equipo de trabajo, en los que se utilizaron soluciones de contacto con concentraciones constantes y sin ajuste de pH. Los estudios cinéticos se realizaron a una concentración de 110 ppm, $pH = 5,00$ para CPX y de 1000 ppm a $pH = 5,18$ para LID. Los demás parámetros y equipos se mantuvieron según la sección 3.4. para ambos adsorbatos el tiempo de contacto varió desde 0,5 h hasta las 24 h (Cual, 2025; De Luca, 2024). Los resultados evidenciaron que los dos sistemas se saturan a menos de 4 h de contacto y estos resultados fueron considerados al momento de establecer los tiempos de contacto de las isothermas de adsorción, asegurando un amplio margen para alcanzar el equilibrio químico en 24 h de tiempo de contacto en los procedimientos llevados a cabo.

3.6.3. Isothermas de Adsorción.

Las isothermas de adsorción son representaciones gráficas de resultados experimentales en los que se evalúa la cantidad adsorbida del CE (q_{ads}) en función de la concentración en el equilibrio del mismo (C_{eq}), a 20 °C y a partir de C_i variables. La forma en la que se desarrolla depende del sistema y pueden evaluarse mediante diferentes modelos que permiten sugerir mecanismos de adsorción (Giles et al., 1973; Wang & Guo, 2020).

Las isothermas se clasifican en cuatro clases (Tipo L, S, H y C) según su pendiente inicial porque la misma indica la interacción de la especie en solución y la superficie de adsorbato. Esta clasificación, que se observa en la Figura 11 (Giles et al., 1973), permite sugerir la determinación del tipo de proceso de adsorción que sucede en el sistema.

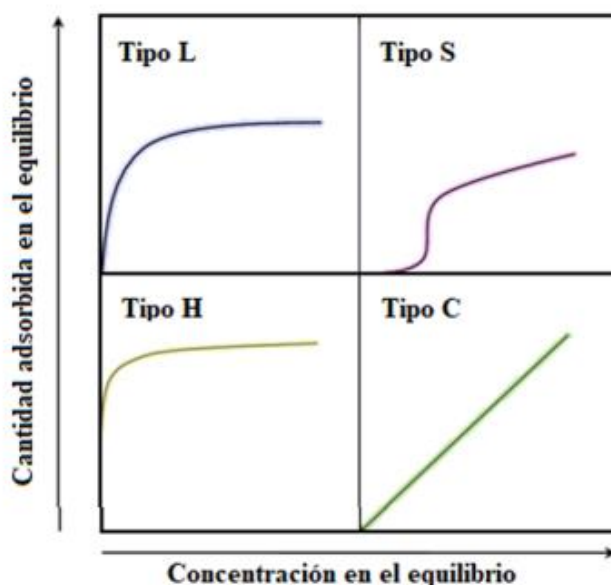


Figura 11. Clasificación de isothermas de adsorción según pendiente inicial. Extraído de De Luca, (2024).

Las isothermas de adsorción se agrupan en los siguientes cuatro tipos principales:

Isothermas tipo L (Langmuir): Este tipo de comportamiento se observa cuando existe una afinidad significativa entre el adsorbente y el adsorbato, la competencia con el solvente por los sitios activos es reducida. A medida que los sitios superficiales disponibles se van ocupando, el sistema alcanza un estado de saturación que se representa gráficamente como una meseta. A partir de esta región puede estimarse la capacidad máxima de adsorción, relacionada con la superficie efectiva del sólido.

Isothermas tipo S (Sigmoidal): Se presentan cuando la interacción inicial entre adsorbato y adsorbente es relativamente débil, mientras que las fuerzas de cohesión entre moléculas del adsorbato son elevadas. En concentraciones bajas, el adsorbato tiende a permanecer en solución; sin embargo, al incrementarse la concentración, las moléculas previamente adsorbidas favorecen la retención de nuevas especies, actuando como centros adicionales de interacción y generando un crecimiento progresivo de la adsorción.

Isothermas tipo H (alta afinidad): Son análogas a las isothermas tipo L, pero se caracterizan por una interacción adsorbato–adsorbente aún más intensa. Esto se manifiesta en una pendiente muy pronunciada de la cantidad adsorbida (q_{ads}) a bajas concentraciones del adsorbato, indicando una elevada afinidad inicial por la superficie.

Isothermas tipo C (constante de partición): En este caso, la cantidad adsorbida presenta una relación lineal con la concentración en equilibrio. Esto implica que los sitios activos

permanecen disponibles en proporción constante dentro del rango estudiado, sin evidenciarse un proceso claro de saturación en las condiciones experimentales evaluadas.

Una vez obtenida la isoterma experimental correspondiente, es posible analizar su forma y extraer información relevante sobre el sistema, proponiendo los mecanismos de adsorción involucrados mediante el ajuste a diferentes modelos teóricos.

1. *Modelo de Langmuir*: originalmente desarrollado para sistemas gas-sólido, también se aplica en estudios de adsorción en fase líquida cuando se asume una superficie homogénea con sitios energéticamente equivalentes. Este modelo considera que la superficie del adsorbente presenta un número finito de sitios activos bien definidos, cada uno de los cuales puede retener únicamente una molécula de adsorbato. Asimismo, supone que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que la energía asociada a la adsorción es constante para todos los sitios disponibles. La expresión matemática del modelo se presenta en la Ecuación 3:

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

Donde q_{ads} y q_m , expresados en $mg \cdot g^{-1}$, corresponden a la cantidad adsorbida y a la cantidad máxima adsorbida en la monocapa por gramo de adsorbente, respectivamente. La constante de Langmuir k ($L \cdot mg^{-1}$) representa la afinidad del adsorbato por los sitios activos del adsorbente, mientras que C_{eq} es la concentración del adsorbato en el equilibrio ($mg \cdot L^{-1}$)

2. *Modelo de Freundlich* es una formulación empírica que describe procesos de adsorción en sólidos con superficies energéticamente heterogéneas, es decir, con una distribución no uniforme de sitios activos (o presencia de sitios activos diferentes). En este modelo, la energía de adsorción no es constante, sino que varía según la naturaleza de cada sitio superficial. Como consecuencia, la cantidad adsorbida aumenta de manera no lineal con la concentración en equilibrio y no se observa una meseta de saturación de la superficie dentro del rango experimental estudiado. Esto implica que, a medida que se incrementa la concentración inicial, la cantidad retenida por el sólido continúa aumentando. La expresión matemática correspondiente se presenta en la Ecuación 4.

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

donde q_{ads} y q_m , tienen la misma significancia que en la Ecuación 3. Además, n es una medida adimensional de la intensidad de adsorción y $k_F (mg \cdot g^{-1}(mg \cdot L^{-1})^n)$ es la constante de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción.

3. *Modelo de Sips*: combina aspectos fundamentales de los modelos de Langmuir y Freundlich. Por un lado, incorpora la hipótesis de heterogeneidad superficial propuesta por Freundlich, considerando que los sitios activos poseen diferentes energías de adsorción. Por otro, mantiene la premisa de Langmuir de que no existen interacciones entre moléculas adsorbidas y que la adsorción ocurre hasta completar una monocapa. Este modelo resulta particularmente útil cuando el sistema presenta comportamiento tipo Freundlich a bajas concentraciones, pero tiende a una saturación similar a Langmuir a concentraciones elevadas. Su expresión matemática se detalla en la Ecuación 5.

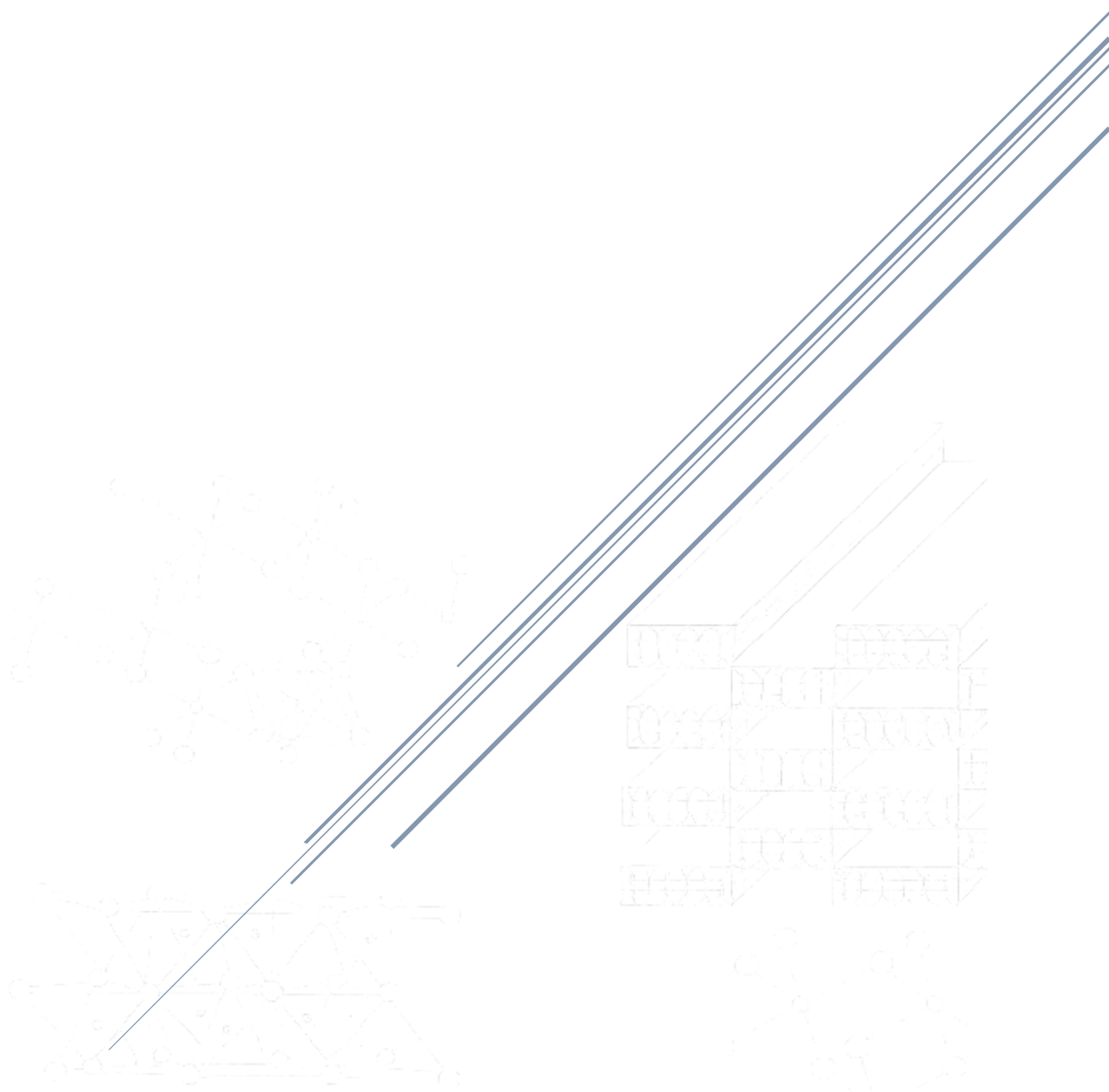
$$q_{ads} = q_m \cdot \frac{(b \cdot C_{eq})^{1/n}}{1 + (b \cdot C_{eq})^{1/n}} \quad (5)$$

donde q_{ads} y q_m , tienen la misma significancia que en la Ecuación 3. Mientras que b ($L \cdot mg^{-1}$) es un parámetro relacionado a la afinidad del adsorbato con la superficie y n es un parámetro adimensional que se relaciona con la heterogeneidad de la superficie.

En este trabajo para obtener las isothermas de adsorción de LID y CPX sobre RHF, Ad-8 y Ad-4 se varió la concentración de contacto entre 50 a 2000 ppm para cada CE y se mantuvieron los sistemas bajo agitación durante 24 h a 20 °C. Una vez alcanzado el tiempo de contacto se procedió como en todos los estudios previos. Los resultados experimentales se ajustaron a los modelos mencionados con el fin de obtener información acerca de los mecanismos ocurridos en la adsorción de cada uno de ellos.

CAPÍTULO 4

Resultados y Discusión



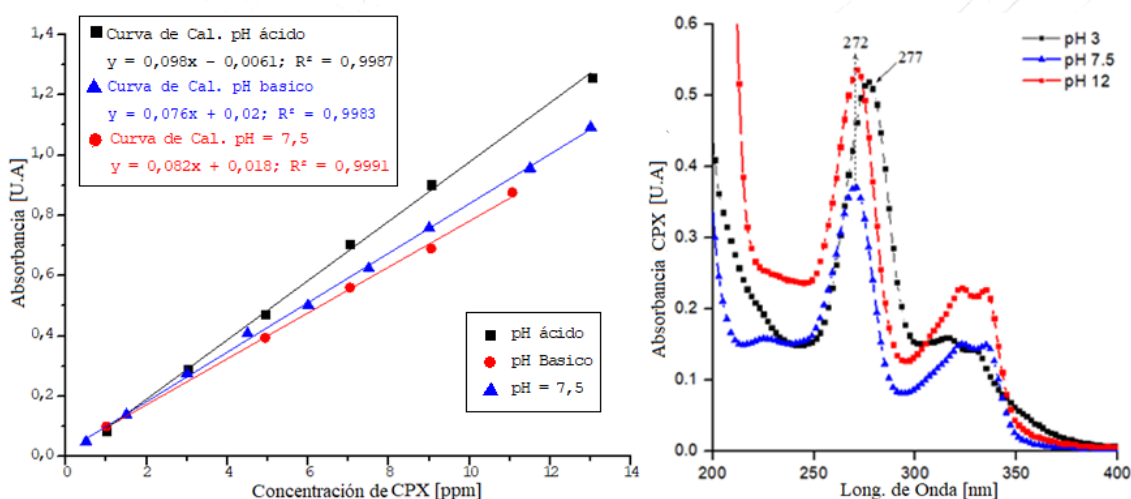
4. Resultados y Discusiones.

4.1. Cuantificación de Adsorbibles.

A lo largo del proyecto para poder determinar q_{ads} según Giles & Huitson, (1973) se debió primero determinar C_{eq} mediante su relación con la absorbancia. Las mediciones de absorbancia se llevaron a cabo en el espectrofotómetro para las soluciones de cada CE, en las condiciones indicadas en el Capítulo 3.

4.1.1. Cuantificación de CPX.

La medición de concentraciones de CPX se realizaron basándose en curvas de calibrado, preparadas a partir de soluciones con concentraciones entre 0,5 y 13 ppm. En este caso, se realizaron 3 curvas de calibrado ya que la longitud máxima de absorción depende del pH y se relaciona con la especie que se encuentra en mayor concentración en la solución. Como se observa en la Figura 12, la curva de calibración para pH ácidos se utilizó para cuantificar las muestras con $pH < 7$, mientras que las muestras a $pH 7,5$ se cuantificaron con la curva de calibrado respectiva y para las muestras con valores de $pH > 8$ se utilizó la curva de calibrado a pH básico. Es importante destacar que la prueba de estabilidad se realizó con una concentración de CPX 7 ppm durante 180 días a diferentes valores de pH (Cual, 2025). Por lo tanto, es posible asegurar la estabilidad de la molécula en las condiciones de trabajo.



Se observa un corrimiento de $\lambda_{m\acute{a}x}$, desde 271 nm a pH ácidos, hasta 277 nm a pH básico, debido a esto es importante tener una curva de calibrado apropiada para medir correctamente la concentración de ciprofloxacina en los sobrenadantes.

4.1.2. Cuantificación de LID.

En el caso de la lidocaína, fue necesaria solo una curva de calibrado, ya que el máximo de absorbancia es independiente del pH de la muestra, como se observa en la Figura 13. La curva se obtuvo para concentraciones entre 50 y 1000 ppm, sin ajustes de pH a una $\lambda_{\text{máx}}$ de 263 nm. Las pruebas de estabilidad llevadas a cabo previamente fueron realizadas a 500 ppm durante 42 días lo que permite asegurar que la molécula no se degrada en las condiciones de trabajo (De Luca, 2024).

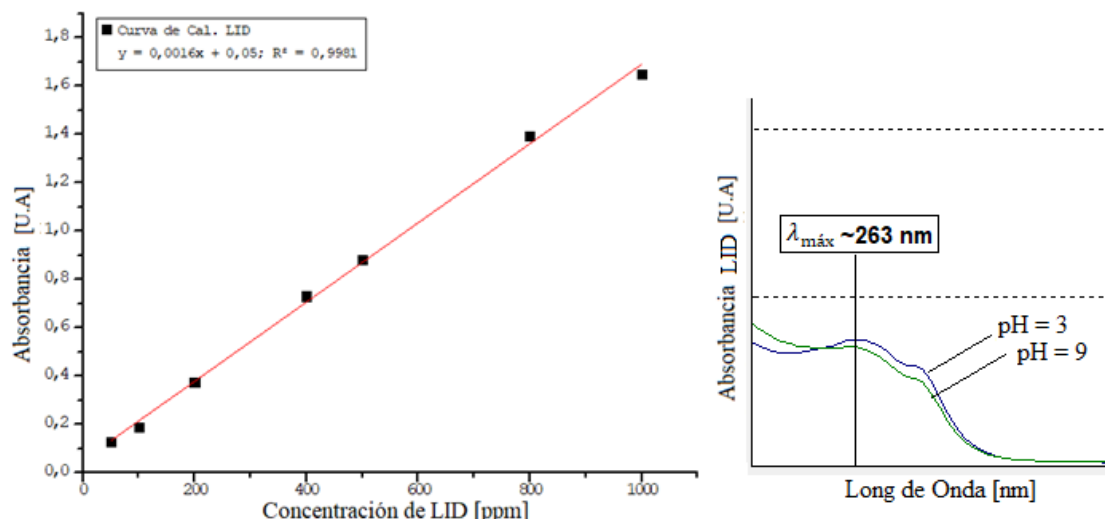


Figura 13. Curva de Calibrado LID y barridos espectrales de solución LID (500 ppm) a diferentes pH.

4.2. Estudios de adsorción de CPX.

Como se mencionó en la sección 3.4.2, las pruebas de adsorción llevadas a cabo en el proyecto tuvieron en cuenta resultados de cinéticas de adsorción obtenidos previamente en el grupo de trabajo. Así, para los sistemas CPX-(Ad-4) y CPX-(Ad-8), se determinó que se alcanzan el equilibrio luego de 120 min (Musso & Roca-Jalil, 2025; Roca-Jalil et al., 2024). En cambio, para CPX-(RHF) el tiempo de contacto reportado fue de 240 min (De Luca, 2024; Maggio, 2023). Por ende, al colocar durante 24 h en contacto los sistemas, se asegura alcanzar el equilibrio en todos los sistemas estudiados.

4.2.1. Adsorción de CPX vs pH.

El estudio del efecto del pH sobre los procesos de adsorción de CE sobre minerales arcillosos son de utilidad para determinar pH óptimo de adsorción para cada arcilla, principalmente a través del análisis de cambios en la carga del adsorbato y su impacto en posibles aplicaciones futuras.

Las curvas de adsorción de CPX en función de pH se realizaron según las condiciones mencionadas en el Capítulo 3, para los tres adsorbentes. La concentración de las

soluciones de contacto para la CPX fue de 110 ppm, la misma concentración que se han utilizado en trabajos previos, lo que permitirá evaluar comparativamente los resultados (Cual, 2025; De Luca, 2024). En este proyecto las soluciones se ajustaron a pH: 3; 5; 7,5; 9 y 10, estos ensayos se realizaron a 20°C siguiendo el procedimiento detallado en la sección 3.4.

En la Figura 14, se presenta la cantidad adsorbida CPX (q_{ads}) en función del pH para los tres adsorbentes estudiados. Se observa una influencia del pH del medio en la magnitud de CPX adsorbida (Roca Jalil et al., 2015; Roca-Jalil et al., 2017). En el rango de pH ácido para todos los adsorbentes se mantiene q_{ads} relativamente constante, siendo levemente mayor la capacidad de adsorción de Ad-8 con respecto a Ad-4 y RHF. Mientras que a valores de $pH > 8$ se denota una influencia negativa en la capacidad de adsorción de todos los adsorbentes, esto se puede relacionar a una reducción de especies cargadas positivamente en el medio acuoso. A su vez, a valores de pH alcalinos la influencia en Ad-8 es menor en comparación con RHF, la cual presenta una disminución marcada de q_{ads} .

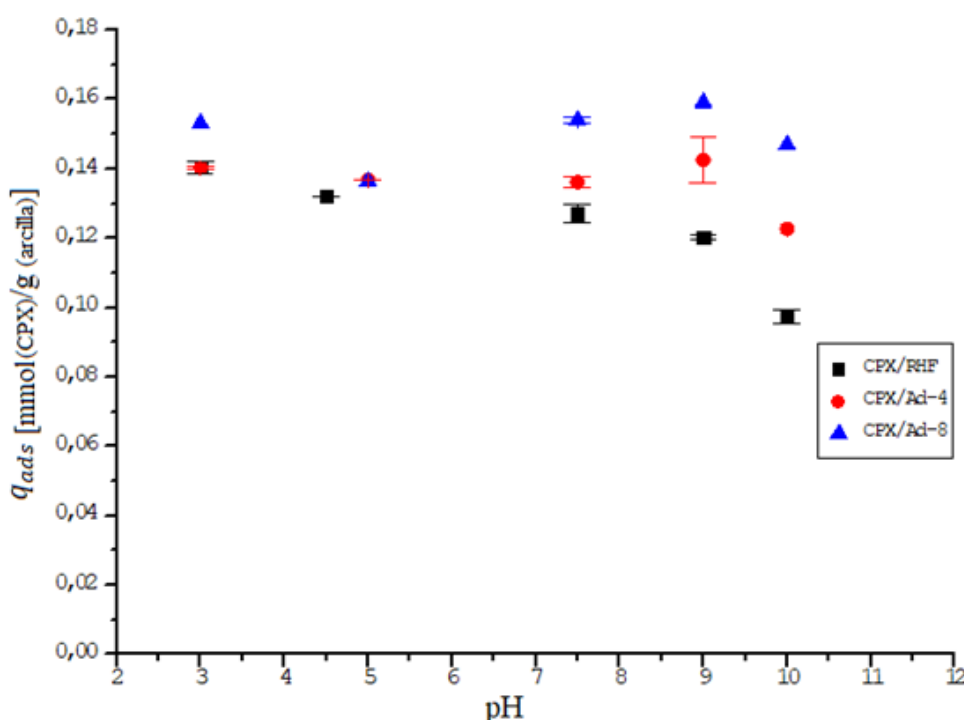


Figura 14. Curva de pH para Ad-4, Ad-8 y RHF vs. q_{ads} . (CPX).

En términos generales, la adsorción de CPX se ve favorecida cuando las especies predominantes se encuentran en regiones de pH en las que el grupo amino está protonado y por lo tanto la molécula tiene al menos una carga positiva, que es el caso de $CPXH_2^+$ y

$CPXH^{\pm}$ (Laird & Fleming, 1999; Underwood et al., 2016). Si se considera el diagrama de especies de CPX (Figura 4), el cual se detalló en el capítulo previo, estas especies son mayoritarias a valores de $pH < 8$, favoreciendo el proceso de adsorción sobre adsorbentes con carga neta negativa, como es el caso de los tres adsorbentes estudiados (Jaques, 2020; Yanquin et al., 2019).

Las muestras Ad-8 y RHF, correspondientes a esmectitas del tipo saponita y montmorillonita respectivamente, presentan comportamientos similares frente a la variación del pH del medio. En ambos casos la adsorción es mayor en condiciones ácidas, donde la ciprofloxacina se encuentra principalmente en su forma protonada ($CPXH_2^+$) y zwitteriónica ($CPXH^{\pm}$), que se encuentra cargada positivamente en una región de la molécula. Esto puede deberse a que estas especies con carga positiva interactúan favorablemente con la carga estructural negativa característica de estos minerales (Antonelli et al., 2020; Parolo et al., 2008; Wang & Guo, 2020). Además, la presencia de cationes intercambiables en el espacio interlamilar favorece mecanismos de intercambio catiónico, ampliamente reportados para las esmectitas (Yan et al., 2012). Asimismo, si se comparan, Ad-8 presenta mayor adsorción en estas condiciones, posiblemente debido a su mayor valor de CIC ($90,86 \text{ cmol}(+).kg^{-1}$). A medida que aumenta el pH disminuye la proporción de especies cargadas positivamente y aparece la especie aniónica de la molécula, lo que reduce la contribución de este mecanismo y provoca una disminución en la cantidad adsorbida. Sin embargo, la adsorción no se hace nula a pH alcalinos, lo que indicaría la participación de otras interacciones como fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno con los grupos de borde y la superficie siloxánica de las láminas (Borchardt, 1989; Jaques, 2020; Yanquin et al., 2019).

En contraste con estos materiales laminares, la muestra Ad-4, compuesta mayoritariamente por sepiolita, presenta una estructura fibrosa que condiciona el proceso de adsorción. Este mineral posee canales estructurales bien definidos y baja carga estructural evidenciada por su CIC ($37,5 \text{ cmol}(+).kg^{-1}$), lo que implica que la adsorción podría ocurrir principalmente en los canales. Según autores como Gil et al., (2011) y Li et al., (2002) la adsorción de moléculas orgánicas en materiales porosos sucede en poros de tamaño 1,3 a 1,8 veces mayor que la molécula de adsorbato. Considerando esto, la molécula de CPX, con dimensiones de $1,30 \times 0,60 \times 0,70 \text{ nm}$ no podría adsorberse al interior de la estructura debido a que el área transversal de los canales es de $1,06 \times 0,37 \text{ nm}$. Por ende, la adsorción podría ocurrir principalmente sobre la superficie externa de

las fibras, en sitios activos accesibles en la estructura (Musso et al., 2025; Roca-Jalil et al., 2024; Ruiz-Hitzky et al., 2011). En estos sitios la interacción entre la CPX y el sólido involucra los grupos funcionales presentes en la molécula. En medios ácidos y cercanos a la neutralidad, los grupos protonados presentes en la CPX favorecen la interacción con la superficie del mineral, mientras que a pH más elevados pueden participar otros grupos funcionales de la molécula. A diferencia de las esmectitas, donde predomina el intercambio catiónico (CIC), en la sepiolita la adsorción se encuentra más asociada a interacciones superficiales sobre los sitios accesibles del mineral (Chang et al., 2016b; Guerra et al., 2010).

En conjunto, los resultados muestran que el pH del medio influye en la adsorción de ciprofloxacina, principalmente debido a la especiación de la molécula en solución y de la naturaleza estructural del adsorbente, observándose resultados similares en los tres adsorbentes (Roca-Jalil et al., 2017). En las esmectitas, como Ad-8 y RHF, la carga estructural negativa y la presencia de cationes intercambiables favorecen la adsorción en medios ácidos. En cambio, la sepiolita (Ad-4) la adsorción se relaciona principalmente con interacciones superficiales en la estructura fibrosa del mineral. Estas diferencias estructurales explican el comportamiento observado para los tres materiales a lo largo del rango de pH analizado (Maggio, 2023; Musso et al., 2025; Roca-Jalil et al., 2024).

4.3. Estudios de adsorción de LID.

De la misma manera que para la CPX, en el caso de la LID, se consideraron los resultados de cinéticas de adsorción que se realizaron bajo los procedimientos y condiciones mencionados en la sección 3.4.2. En los tres sistemas con lidocaína estudiados como LID-(Ad-4) según Musso & Roca-Jalil, (2025), LID-(Ad-8) según Roca-Jalil et al., (2024) y LID-(RHF) según el trabajo realizado por De Luca, (2024), se determinó que un tiempo de contacto de 24 h es suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción en todos los sistemas estudiados.

4.3.1. Adsorción vs pH de LID.

Las curvas de adsorción en función del pH se realizaron según las condiciones mencionadas en el Capítulo 3 para los tres adsorbentes evaluados en este trabajo. Las soluciones de contacto de LID se prepararon con $C_i = 500 \text{ ppm}$ y se ajustaron a los mismos valores de pH que en el trabajo realizado por De Luca (2024). En este proyecto, las soluciones se ajustaron a $pH = 3, 5, 7,5, 9$ y 10 , y los ensayos se realizaron a 20°C

siguiendo el procedimiento detallado en la Sección 3.4.

Con el objetivo de comparar el comportamiento de los distintos materiales en función del pH, se recopilaron y se presentan resultados obtenidos previamente en el grupo de trabajo para la muestra RHF con $C_i = 1000$ ppm de LID (De Luca, 2024). Estos datos se utilizaron únicamente con fines comparativos respecto al comportamiento general de los sistemas.

En la Figura 15 se presenta la cantidad adsorbida de LID (q_{ads}) en función del pH para los tres adsorbentes. Se observa, en todos los casos, una cantidad adsorbida máxima a pH ácidos y una fuerte caída en q_{ads} cuando se supera el $pH = 7,5$. Este quiebre coincide claramente con el $pK_a = 7,9$ de la lidocaína, ya que por debajo de este valor la molécula se encuentra mayoritariamente en su forma catiónica (LID) H^+ mientras que a valores de pH superiores predomina la especie neutra (LID). Por lo tanto, la disminución de la adsorción en medio básico se relaciona directamente con la pérdida de carga positiva del adsorbato y con la consecuente reducción de la atracción electrostática con la superficie de las arcillas empleadas como adsorbentes que, como se mencionó, se caracterizan por presentar una carga neta negativa (Matsuki et al., 2005; Roca Jalil et al., 2020).

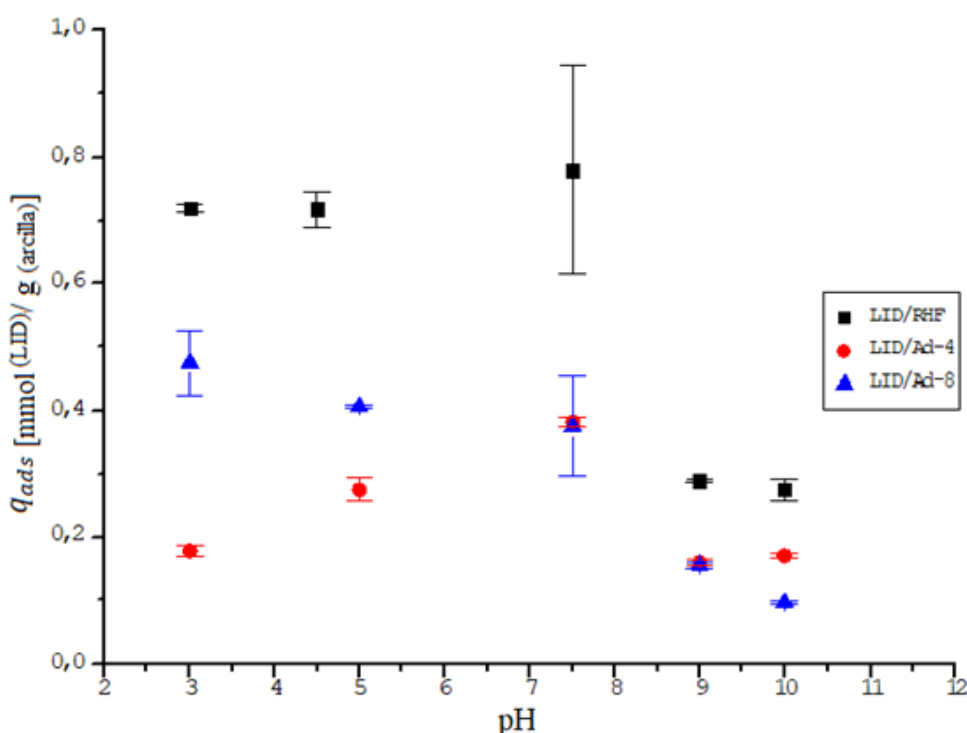


Figura 15. Curva de pH para Ad-4, Ad-8 y RHF vs. q_{ads} (LID).

Las muestras Ad-8 y RHF, presentan comportamientos similares frente a la variación del pH del medio. En ambos casos la adsorción es favorecida en condiciones ácidas,

manteniéndose relativamente constante mientras la lidocaína se encuentra protonada y puede interactuar favorablemente con la carga estructural negativa de estos minerales arcillosos. Esto nuevamente se debe a que, en estas condiciones, se favorece la adsorción mediante intercambio catiónico, mecanismo ampliamente reportado para la adsorción de compuestos orgánicos catiónicos sobre esmectitas (Jaques, 2020; Lombardi et al., 2002; Yanquin et al., 2019). A medida que aumenta el pH y la molécula pasa a su forma neutra, la contribución de este mecanismo disminuye y se observa una caída importante en la cantidad adsorbida. Sin embargo, al igual que en la adsorción de CPX, la adsorción no se hace nula a pH alcalinos, lo que indica que también participan otras interacciones más débiles con la superficie del mineral (Borchardt, 1989; García-Villén et al., 2018; Underwood et al., 2016).

En contraste con estos materiales laminares, la muestra Ad-4, compuesta mayoritariamente por sepiolita, presenta una estructura fibrosa que condiciona el proceso de adsorción. La sepiolita posee una elevada superficie específica, S_{BET} (Tabla 1), rasgo que controlan su capacidad de interacción con moléculas orgánicas (Cual, 2025; Laird & Fleming, 1999; Musso et al., 2025; Roca Jalil et al., 2020). Al igual que lo observado para la CPX, en este caso, la adsorción ocurriría principalmente sobre la superficie externa a los canales, en defectos estructurales accesibles. Sin embargo, en este caso el comportamiento a pH ácidos evidencia que la cantidad adsorbida es considerablemente menor a $pH = 3$, aumentando hasta $pH = 7,5$ y luego disminuyendo a valores de pH alcalinos. Una de las causas de este comportamiento, podría atribuirse a la competencia entre los protones presentes y la especie $(LID)H^+$ por los grupos silanol y grupos externos disponibles en la superficie para la adsorción. En efecto al aumentar el pH, la concentración de protones disminuye y la cantidad adsorbida de $(LID)H^+$ aumenta, hasta superar el pK_a de la molécula de lidocaína (Matsuki et al., 2005; Musso et al., 2025; Roca Jalil et al., 2020). Este fenómeno causado por grupos superficiales es posiblemente más notorio en la muestra fibrosa por presentar una elevada superficie externa. Asimismo, podría afectar la presencia de grupos silanol y sustituciones isomórficas en la hoja tetraédrica a diferencia de las muestras de esmectitas que presentan mayor cantidad de sustituciones isomórficas en la hoja O , en especial RHF (Lopez Galindo et al., 1996; Ruiz-Hitzky et al., 2011). Esto genera una mayor influencia de la competencia entre $(LIDN)H^+$ y H^+ sobre los valores de q_{ads} .

Si bien la adsorción para minerales arcillosos fibrosos depende en mayor medida de su

estructura porosa (lo que le otorga un comportamiento particular a la muestra de Ad-4), considerando los valores propuestos por Gil et al., (2011) y Li et al., (2002), la molécula de LID (1,04 x 0,60 x 0,59 nm) requeriría de poros entre 1,3 y 1,8 veces del tamaño de la molécula, lo que explica la baja adsorción de esta muestra, dado que la LID no tendría acceso a los canales debido a que el área de los mismos es de 1,06 x 0,37 nm en la estructura de la Sepiolita.

En conjunto, los resultados muestran que el pH del medio también influye en la adsorción de lidocaína, principalmente a través de la especie que predomina en solución y de la naturaleza estructural del adsorbente. En todos los materiales la adsorción se ve favorecida a valores de pH inferiores a 7,5 donde la especie catiónica de la lidocaína interactúa con la superficie negativa de las arcillas mediante atracción electrostática. En las esmectitas, como Ad-8 y RHF, este proceso se encontraría dominado por el intercambio catiónico en el espacio interlamilar, mientras que en la sepiolita (Ad-4) la adsorción se asociaría principalmente a interacciones superficiales, y una alta concentración de protones puede ser desfavorable.

4.4. Isotermas de Adsorción.

Las isotermas de adsorción se obtuvieron en las condiciones indicadas en el Capítulo 3. En este trabajo, las isotermas se determinaron empleando soluciones de contacto con un rango de concentraciones iniciales de 0,15 – 6 $mmol.L^{-1}$ (50 – 2000 ppm) para la CPX y entre 0,20 – 4,25 $mmol.L^{-1}$ (50 – 1000 ppm) para la LID. En todos los ensayos, los sistemas se mantuvieron a 20 °C durante 24 horas de contacto, sin realizar ajuste del pH, aunque los valores se encontraron cercanos a 5.

Para el análisis de los resultados, los datos experimentales fueron ajustados mediante los modelos de Freundlich, Langmuir y Sips considerando como condición de borde que para una concentración de equilibrio nula ($C_{eq} = 0$) la cantidad adsorbida sea también igual a cero ($q_{ads} = 0$).

4.4.1. Isotermas de Adsorción de CPX.

La Figura 16 muestran las isotermas de adsorción de CPX sobre las arcillas con sus correspondientes ajustes a los tres modelos, cuyos parámetros se pueden observar en la Tabla 2.

La forma de las isotermas de adsorción permite una primera interpretación del comportamiento del sistema y, en ese marco, las isotermas de adsorción de CPX sobre

RHF y Ad-8 se clasifican como tipo H (alta afinidad) según (Giles et al., 1973). Esta primera clasificación sugiere una gran afinidad de la especie a ser adsorbida por la superficie, que se evidenció por el rápido crecimiento observado a bajas C_{eq} . Ante esto, se sugiere que la molécula se adsorbe sobre la superficie con gran afinidad y que la adsorción es gradual hasta saturar los sitios superficiales. En cambio, en el caso de la isoterma con Ad-4, se clasifica como tipo L, donde la adsorción ocurre gradualmente con baja competencia entre el solvente y la especie en solución y no existe un aumento repentino tan marcado a bajas C_{eq} (Al-Ghouti & Da’ana, 2020; Bilgiç, 2008).

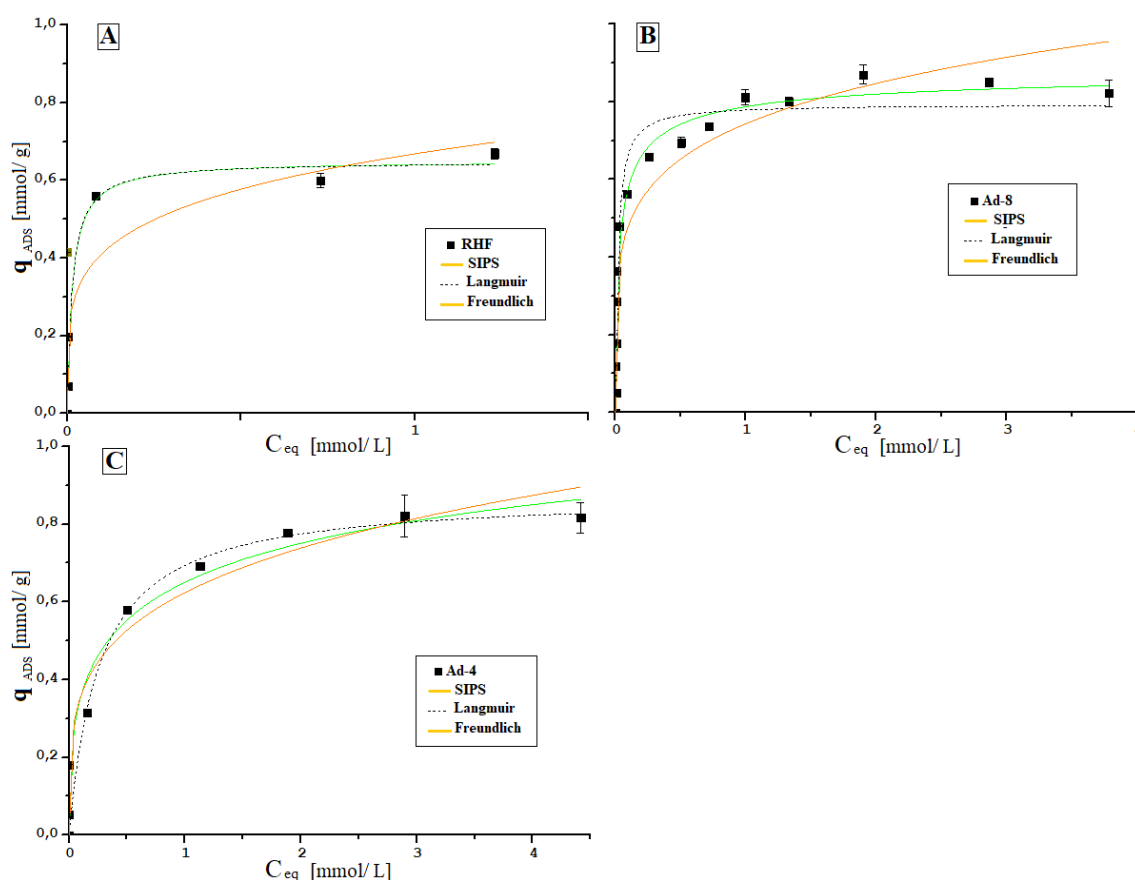


Figura 16. Isotermas de Adsorción de CPX sobre RHF (A), Ad-8 (B) y Ad-4 (C), y sus ajustes a Langmuir (Línea entre cortada negra), Freundlich (Naranja), Sips (Verde).

Los parámetros de ajuste obtenidos para cada modelo se resumen en la Tabla 2. Los resultados evidencian que los mejores ajustes corresponden al modelo de Sips, lo que sugiere una mayor heterogeneidad de los sistemas, ya sea generada por la interacción de la especie en solución con diferentes sitios o por la interacción de diferentes especies presentes ($CPXH_2^+$ y $CPXH^\pm$). El parámetro n se asocia a la heterogeneidad del sistema, cuando el mismo tiene valores cercanos a 1 (como en el caso de RHF), la ecuación de Sips se transforma en la de Langmuir. Esto resulta consistente con los valores similares

obtenidos para ambos modelos y sugiere que, en este caso, la especie presente en solución se adsorbe en un mismo tipo de sitios hasta saturar la superficie. El aumento de n desde Ad-8 hasta Ad-4 sugiere que, en estos casos, podría haber otros mecanismos que estén aportando también a la adsorción, mayormente en Ad-4. Sugiriendo, por ejemplo, adsorción cooperativa.

Tabla 2. Parámetros de los modelos de Isotermas con CPX.

Modelo	Parámetros	RHF	Ad-8	Ad-4
Sips	$q_m [mmol.g^{-1}]$	0,65	0,89	1,45
	$b [L.mmol^{-1}]$	67,21	28,34	0,60
	n	1,02	1,63	2,50
	R^2	0,98	0,97	0,98
Langmuir	$q_m [mmol.g^{-1}]$	0,65	0,79	0,89
	$k [L.mmol^{-1}]$	68,55	52,84	3,78
	R^2	0,98	0,95	0,97
Freundlich	$k_F [mmol.g^{-1}.(mmol.L^{-1})^n]$	0,67	0,74	0,62
	n	4,73	5,30	4,11
	R^2	0,89	0,91	0,96

Los resultados de las isotermas evidencian que la cantidad adsorbida de CPX, en las condiciones estudiadas correspondientes a la muestra Ad-8, arrojan valores de q_m que representan el 98% de CIC para Ad-8. Como también para RHF de 89% lo que refuerza que el mecanismo predominante de adsorción en estos sistemas es el intercambio iónico. (Musso et al., 2025; Roca-Jalil et al., 2024). Por otro lado, Ad-4 tiene una capacidad de intercambio catiónico considerablemente menor que los demás adsorbentes, siendo q_m 3,8 veces mayor que la CIC. Esta relación, refleja que existe más de un mecanismo de adsorción y posiblemente el intercambio catiónico no sea predominante (dado que los cationes se encuentran mayoritariamente en los canales del material). En este caso, la adsorción posiblemente se relacione con los sitios disponibles debido a su alta superficie específica aparente ($316 m^2.g^{-1}$), considerablemente mayor a las muestras de Ad-8 ($203 m^2.g^{-1}$) y RHF ($33 m^2.g^{-1}$). En efecto, a mayor superficie existan mas sitios con los que la CPX pueden interactuar mediante interacciones tales como puente hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, o formación de complejos superficiales con cationes superficiales (Musso et al., 2025; Roca-Jalil et al., 2017).

4.4.2. Isotermas de Adsorción de LID.

Las isotermas de adsorción de LID sobre los tres adsorbentes utilizados se muestran en la Figura 17, junto con los ajustes obtenidos para los distintos modelos, cuyos parámetros se resumen en la Tabla 3.

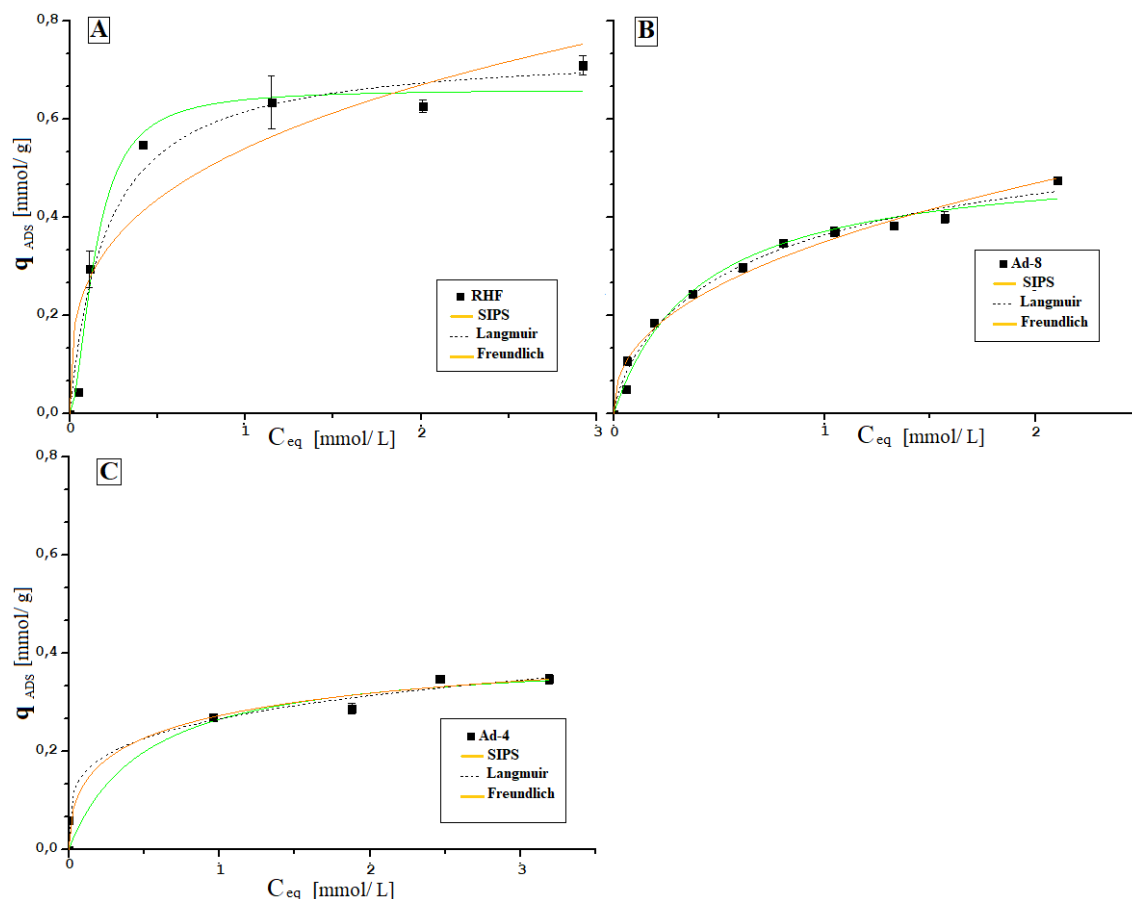


Figura 17. Isotermas de adsorción de LID sobre RHF (A), Ad-8 (B) y Ad-4 (C), y sus ajustes a Langmuir (Línea entre cortada negra), Freundlich (Naranja), Sips (Verde).

La forma de las isotermas obtenidas permite clasificarlas en todos los casos del Tipo L, (Giles & Huitson en 1973), sugiriendo un comportamiento de la adsorción en primera instancia gradual con baja competencia entre el solvente y la especie en solución, y una posterior meseta que indica la saturación total de los sitios superficiales (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Roca Jalil et al., 2020).

Los ajustes a los diferentes modelos, presentados en la Tabla 3, evidenciaron que el comportamiento de la adsorción de LID sobre los tres materiales nuevamente se ajusta mejor al modelo de Sips. Esto sugiere, nuevamente, que la especie en solución podría adsorberse en diferentes sitios activos disponibles en la superficie o bien que la especie en solución interactúe con la misma de formas diferentes (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Matsuki et al., 2005).

Tabla 3. Parámetros de los modelos de Isotermas con LID.

Modelo	Parámetros	RHF	Ad-8	Ad-4
Sips	$q_m [mmol.g^{-1}]$	0,66	0,67	0,53
	$b [L.mmol^{-1}]$	6,84	1,26	1,15
	n	0,56	1,33	0,96
	R^2	0,98	0,99	0,96
Langmuir	$q_m [mmol.g^{-1}]$	0,74	0,52	0,40
	$k [L.mmol^{-1}]$	4,79	2,45	1,99
	R^2	0,97	0,94	0,96
Freundlich	$k_F [mmol.g^{-1}.(mmol.L^{-1})^n]$	0,54	0,35	0,27
	n	3,24	2,36	4,25
	R^2	0,89	0,98	0,96

En el caso de la muestra RHF, la cantidad adsorbida alcanza un valor de q_m correspondiente al 88 % de la CIC mientras que para Ad-8 este valor representa solo un 73 %. Así mismo, si se observa la forma de las isotermas a bajas C_{eq} , la misma sugiere que existiría mayor afinidad de RHF por la especie en solución que para Ad-8. Esto podría deberse a la composición química de estos materiales, si se plantea una adsorción mediante intercambio catiónico, es de esperar que los cationes Na^+ presentes en la muestra RHF sean más sencillamente intercambiables que los cationes Mg^{2+} presentes en la interlámina de la saponita. Así, la composición de la interlámina de los materiales podría generar que, para alcanzar su máxima capacidad de adsorción, Ad-8 requiere mayores concentraciones iniciales de $LIDH^+$. No obstante, serían necesarios estudios complementarios para concluir sobre este hecho. Por último, Ad-4 es el material con menor capacidad de adsorción y esto podría explicarse, nuevamente, considerando que la LID no accede al interior de los canales y por tanto solo se adsorbe en sitios superficiales accesibles.

Finalmente, si se compara la adsorción de ambos CE con los tres materiales se puede observar que la adsorción de LID es menor sobre las muestras de Ad-8 y Ad-4 comparado a los $mmol.g^{-1}$ adsorbidos de CPX. En cambio, para el caso de RHF presentan un valor aproximadamente equivalente de q_m para ambos adsorbatos, lo que genera una ventaja

por la capacidad de remover tanto CPX y LID de manera favorable para los 2 sistemas. Este hecho podría deberse fundamentalmente a la composición de las muestras dado que es evidente que el mecanismo que gobierna la adsorción es el intercambio catiónico, pero no es el único ocurrido. En el caso de las muestras españolas el catión presente en interlámina es Mg^{2+} , más difícil de intercambiar por especies que tiene solo una carga positiva como son $CPXH_2^+$ y $(LID)H^+$, esto podría sugerir que en el caso de Ad-8 parte de la adsorción ocurriría por intercambio y existiría un aporte de algún otro tipo. Esto no sería relevante en el caso de Ad-4 dado que ninguna de las especies accede a la estructura porosa del material.

Si se comparan los resultados obtenidos para el caso de la LID, se puede establecer un orden decreciente en la capacidad de adsorción de los materiales: $RHF > Ad-8 > Ad-4$, siendo éste último el material que presenta una capacidad de adsorción considerablemente menor en comparación a los demás adsorbentes evaluados. Esto sugiere que la adsorción sobre RHF es independiente del tamaño de la molécula de LID y solo depende de las condiciones experimentales (considerando las pruebas de adsorción vs pH) y gobernada por un mecanismo de intercambio catiónico. En cambio, los minerales arcillosos de origen español presentarían aporte a la adsorción a través de otros mecanismos relacionados con su porosidad o bien su composición (Ruiz-Hitzky et al., 2011; Schoonheydt et al., 2018).

Luego de observar el comportamiento de LID y CPX en isotermas de adsorción con tres arcillas naturales, es posible afirmar que la capacidad de adsorción de los minerales arcillosos es favorable para los CE modelos. En el caso de la CPX, el adsorbente que arroja resultados más favorables es Ad-8 con una adsorción ligeramente más elevada que RHF y presentando buena capacidad de remover CPX del medio acuoso incluso a C_{eq} bajas. Mientras para las isotermas de LID, se observa que RHF tiene la mayor capacidad de remoción, al mismo tiempo que Ad-8 pierde capacidad de adsorción en comparación con la CPX. Para la LID en general, la adsorción a bajas C_{eq} es menos eficiente, pero RHF es el adsorbente que mas retiene en estas condiciones. Por último, al utilizarse Ad-4 como adsorbente tiene resultados menos favorables para LID, y en menor medida para CPX, probablemente su estructura fibrosa y baja CIC no es eficiente para estos CE.

4.5. Estudios de Complejos de Adsorción.

4.5.1. Estudios FTIR de Complejos de Adsorción.

Los estudios FTIR se realizan para obtener información sobre los complejos resultantes de la adsorción y evidencias de las posibles interacciones entre las moléculas de los CE y los adsorbentes. En este proyecto mediante diferencias entre los resultados de FTIR de los adsorbentes y los complejos, se buscó sugerir un posible mecanismo de adsorción (Hubert et al., 2009; Madejová et al., 2017b).

4.5.1.1. Complejos de Adsorción con CPX.

La Figura 18 muestra los espectros FTIR de todas las muestras naturales y de sus correspondientes complejos de adsorción con CPX. Cabe destacar que, para interpretar las variaciones en los mismos es necesario analizar, en primer lugar, las bandas características del antibiótico.

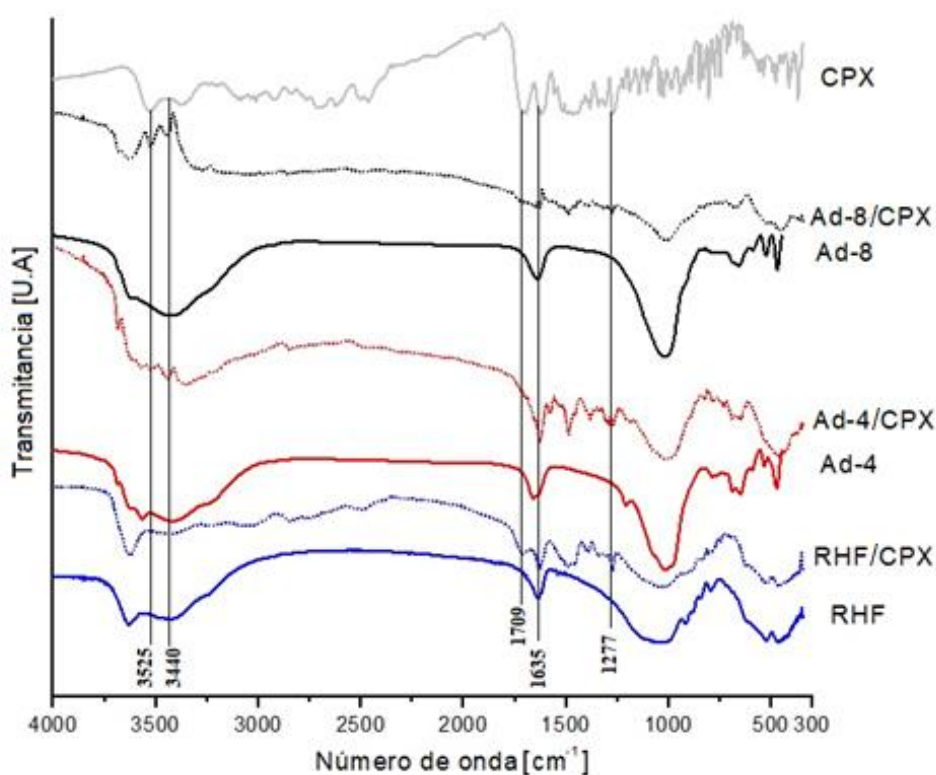


Figura 18. Espectros FTIR obtenidos para la adsorción de CPX sobre A). RHF; B). Ad-8; C). Ad-4.

Las bandas encontradas en el espectro FTIR de ciprofloxacina se resumen en la Tabla 4, junto con la asignación a los enlaces responsables de la misma. En el mismo se observó una banda ancha de intervalo $3550\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ atribuida al estiramiento $O\text{--}H$ y las interacciones de puente de hidrógeno y una de $3050\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ el carácter aromático de la molécula a través del estiramiento del enlace $C\text{--}H$ presentes en el anillo aromático. En

la región de frecuencia más baja se registran las bandas a 1709 cm^{-1} asociada al estiramiento del carbonilo ($C=O$) perteneciente al ácido carboxílico, así como también las de 1620 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} , relacionadas con el estiramiento asimétrico y simétrico del complejo del ion carboxilato. La banda en 1264 cm^{-1} es atribuida a la protonación del grupo carboxílico (Perveen, 2020; Sahoo et al., 2011a; Sahoo, et al., 2011b).

Tabla 4. Datos obtenidos de FTIR acerca de CPX (Perveen, 2020; Roca-Jalil et al., 2017; Sahoo et al., 2011b, 2011a).

Rango del número de onda [cm^{-1}]	Asignación de la señal
3550-3300	$\nu\text{ O-H}$ asociado al puente de hidrogeno; OH^+
3050-3000	$\nu_{ar}\text{ C-H}$ asociado al anillo aromático
1709	$\nu\text{ C=O}$ asociado al ácido carboxílico
1620; 1490	$\nu_{asim}; \nu_{sim}$ asociada al complejo del Ion Carboxilato
1264	$\delta\text{ O-H}$ protonación del grupo carboxílico

Los espectros IR de las arcillas naturales se muestran también en la Figura 18 y se resumen en la Tabla 5. Los tres materiales presentan bandas comunes asociadas a la presencia de agua fisiadsorbida como la de 3420 cm^{-1} relacionada con estiramiento O-H de agua interlaminar y la de 1630 cm^{-1} que se asocia con la deformación de los grupos hidroxilos del agua adsorbida. Todos los espectros muestran la banda de mayor intensidad a 1030 cm^{-1} asignada al estiramiento de los enlaces Si-O-Si de los oxígenos basales (Cual, 2025; Madejová, 2002; Musso et al., 2025; Roca-Jalil et al., 2024; Yanquin et al., 2019). Por otro lado, a frecuencias más bajas, se observa una banda a 795 cm^{-1} con una intensidad leve, que corresponde con estiramientos del enlace Si-O de sílice libre como en el cuarzo, lo que puede sugerir trazas de impurezas en el mineral arcilloso. Por último, a 525 cm^{-1} y 470 cm^{-1} se aprecian las bandas asociadas a movimientos fuera del plano tanto del enlace Si-O como Al-O y deformaciones del enlace Si-O-Si (Fiorinistefani, 2012; Hayati-Ashtiani, 2011). Es importante mencionar que para la muestra RHF, estas bandas tienen la misma intensidad (Caccamo et al., 2020), mientras que para las arcillas Ad-8 y Ad-4 la primera señal, de mayor energía de enlace, es de una intensidad considerablemente menor a la segunda posiblemente debido a la ausencia de Al-O en su estructura (Jaques, 2020; Musso et al., 2025; Roca-Jalil et al., 2024).

Tabla 5. Datos obtenidos de FTIR acerca de las muestras RHF, Ad-8, Ad-4.

	Rango del número de onda [cm^{-1}]	Asignación de la señal
RHF, Ad-8, Ad-4	3420	ν O-H asociado al hidroxilo interlaminar
	1630	δ O-H de hidroxilos de H_2O adsorbidos
	1030	ν Si-O-Si de oxígenos basales (O_b)
	795	ν Si-O asociado a impurezas de Cuarzo
	525	δ Si-O; δ Al-O deformaciones fuera del plano
	470	δ Si-O-Si
RHF	918	ν N-H asociado al puente de hidrogeno; NH^+
	879	
	844	
Ad-8	3688	ν OH-Mg-Mg
	691	ν N-H asociado al puente de hidrogeno; NH^+
		δ Si-O-Mg
Ad-4	3688	ν OH-Mg-Mg
	1200	ν Si-O-Si, asociado a la inversión de O_b
	691	δ Si-O-Mg

Existe un conjunto de bandas asociadas a la composición química de las arcillas. En este sentido las arcillas magnéticas presentan una banda a 3688 cm^{-1} característica del estiramiento de OH-Mg-Mg y debido a que el catión central en su hoja O es el Mg (Musso et al., 2025; Suárez et al., 2016; Theo Klopogge & Ponce, 2021). Mientras que en el espectro de RHF, que es una esmectita dioctaédrica (presenta Al como catión central de su hoja O) se aprecian tres bandas de intensidad leve a 918, 879 y 844 cm^{-1} y se relacionan con deformaciones de enlace Al-OH-Al, Al-Fe-OH y Al-OH-Mg respectivamente, lo cual tiene sentido debido a la mayor presencia de sustituciones isomórficas en comparación al otro par de muestras (Caccamo et al., 2020; De Luca, 2024; Roca-Jalil et al., 2017, 2024). A su vez, la muestras Ad-8 y Ad-4 presentan una banda a 691 cm^{-1} , la cual se sugiere que tiene relación con deformaciones del enlace Si-O-Mg característico de hojas O con estructura trioctaédrica (Chahi et al., 2002). Finalmente, el espectro de Ad-4 presenta un pico a 1200 cm^{-1} que es típico de la estructura en listones de arcillas fibrosas y la distingue de la muestra Ad-8 (Cual, 2025; Suárez et al., 2016).

Las interacciones de CPX con las arcillas se evidenció con corrimientos de bandas en FTIR de los complejos de adsorción (RHF/CPX, Ad-8/CPX y Ad-4/CPX), como también con la ausencia de señales previamente analizadas en espectros de CPX (pura) y/o de la arcilla natural pertinente. Es importante destacar como punto en común de todos los espectros IR de los Complejos con CPX, la ausencia de absorción o en su defecto disminución de intensidad considerablemente de las bandas a 1630 cm^{-1} y 3420 cm^{-1} asociadas a la deformación y estiramiento de enlaces $O-H$ respectivamente, que se encontraban presentes por la adsorción moléculas de H_2O interlaminar. Mientras que la banda relacionada con los estiramientos de enlace $O-H$ en posiciones octaédricas sigue observándose sin corrimientos a 1030 cm^{-1} en el espectro de los tres complejos (Figura 18). Las interacciones de CPX con las muestras de RHF y Ad-8 comparten puntos en común, como se observa en los espectros RHF/CPX y Ad-8/CPX, el corrimiento de las señales desde 1620 cm^{-1} hasta 1635 cm^{-1} asociada con estiramientos asimétrico del ion carboxilato, y por otra parte desde 1264 cm^{-1} hasta 1277 cm^{-1} la señal relacionada con la protonación del grupo carboxílico. Lo que sugiere la participación de estos enlaces en la adsorción de la molécula orgánica sobre la arcilla (Z. Li et al., 2011; Roca-Jalil et al., 2017).

En cambio, las interacciones de CPX con la muestra de la arcilla fibrosa Ad-4, que se analiza en el espectro Ad-4/CPX, en el mismo se observan la ausencia de la señal a 1709 cm^{-1} asignado al estiramiento del carbonilo ($C=O$) perteneciente al ácido carboxílico, como el corrimiento de la banda de 1620 cm^{-1} hasta 1635 cm^{-1} y la agudización de la señal a 1490 cm^{-1} asignados al estiramiento asimétrico y simétrico del ion carboxilato de la CPX respectivamente (Z. Li et al., 2011; Roca-Jalil et al., 2017). A su vez, se apreció la presencia de un par de picos a 3525 y 3440 cm^{-1} en el espectro del complejo de Ad-8, como también una nueva banda a 3350 cm^{-1} en la prueba del complejo de Ad-4, en ambos casos se relacionan con interacciones de puente de hidrógeno en el fenómeno de adsorción sobre Ad-8 y Ad-4, al mismo tiempo en el espectro de la arcilla fibrosa la señal asignada a la protonación del grupo carboxílico (1264 cm^{-1}) no sufre variaciones, como si lo hace en los dos espectros previamente analizados.

Estos corrimientos y variaciones en las principales bandas previamente reportados por varios autores y por el equipo de trabajo (Cual, 2025; De Luca, 2024; Jaques, 2020), sugieren que tanto el grupo carboxilato, como el carbonilo, al ingresar a la interlámina del mineral natural se encuentran interactuando con los sitios disponibles en la superficie

de la arcilla natural. Cabe mencionar que, a medida que aumenta la cantidad de CPX adsorbida en la arcilla, el espectro comienza a tener características más notables del antibiótico (Cual, 2025), sin embargo, la estructura natural de todas las arcillas empleadas se mantiene, sin modificaciones importantes en las principales señales reportadas.

4.5.1.2. Complejos de Adsorción con LID.

La Figura 19 muestra los espectros de adsorción de todas las muestras y los complejos de adsorción de LID. Para interpretar las variaciones en los mismos se analizaron, en primer lugar, las bandas características del anestésico que se resumen en la Tabla 6, junto con los enlaces a los que se asigna cada una de ellas (Abou-Okeil et al., 2018; Badawi et al., 2016; Groningsson et al., 1985; Powell, 1986). En el mismo se identifican las bandas de 3455 y 3385 cm^{-1} atribuidas a vibraciones del enlace $N-H$ de la amida, involucradas en interacciones puentes de hidrógeno, junto con una banda 3180 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace $N-H$ del mismo grupo. En el rango entre 3050 y 2850 cm^{-1} se observan bandas asociadas al estiramiento de grupos metilo unidos al anillo aromático, específicamente xileno (Abou-Okeil et al., 2018; Badawi et al., 2016; Groningsson et al., 1985; Powell, 1986).

Tabla 6. Datos obtenidos de FTIR acerca de la LID.

Rango del número de onda [cm^{-1}]	Asignación de la señal
3455; 3385	ν $N-H$ asociado al puente de hidrogeno; NH^+
3180	ν $N-H$ estiramiento del enlace $N-H$ (amida)
3050-2850	ν CH_3 unidos al anillo aromático
1655	ν $C=O$ asociado a la amida
1480	δ $N-H$
790	δ $C-H$

En la región de frecuencias más bajas se identifica una banda en 1655 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del carbonilo ($C=O$) de la amida. En la región de la huella digital del espectro IR, se destaca la banda en 1480 cm^{-1} correspondiente a la flexión del enlace $N-H$, presente en ambos grupos etilos, mientras que las señales en 1400 y 790 cm^{-1} se asocian a deformaciones $C-H$ del anillo aromático respectivamente, confirmando la estructura aromática del compuesto (Groningsson et al., 1985; Powell, 1986).

El estudio de los complejos con lidocaína (RHF/LID, Ad-8/LID y Ad-4/LID) mediante FTIR implica tener en cuenta el análisis de los adsorbentes realizado en la sección previa

(4.1.5.1.). Todos los espectros IR de los complejos con LID mostraron ausencia de bandas de absorción a 1630 cm^{-1} y 3440 cm^{-1} asociadas a la deformación y estiramiento de enlaces $O-H$ respectivamente, que se encontraban presentes por la adsorción moléculas de H_2O interlaminar en los materiales naturales.

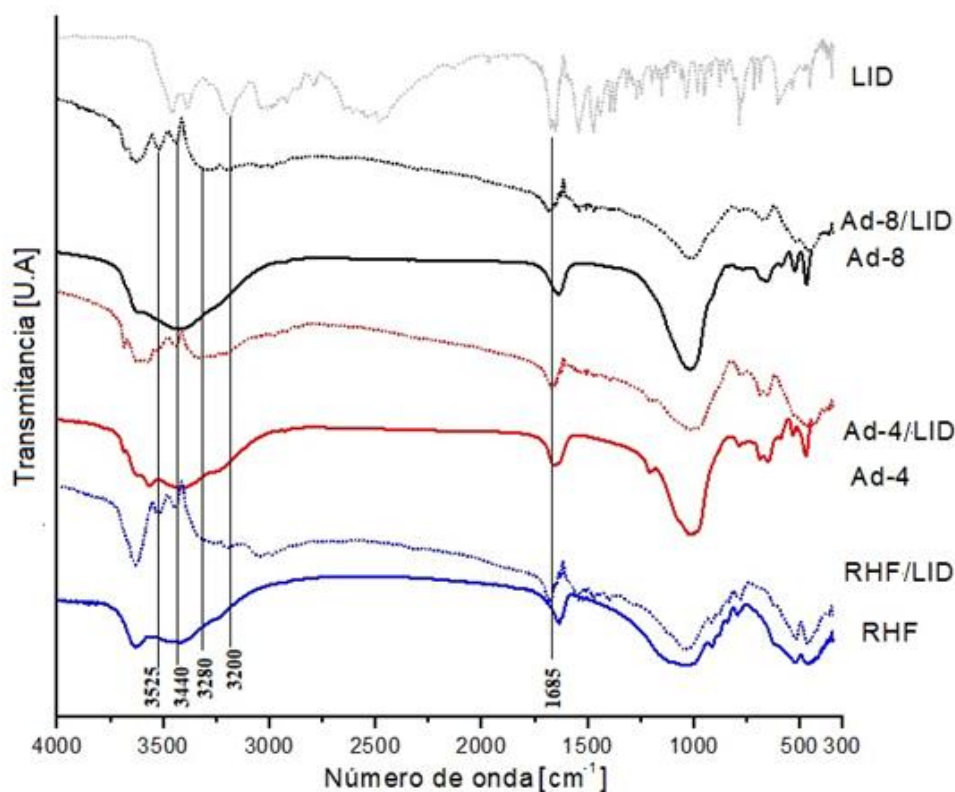


Figura 19. Espectros FTIR obtenidos para la adsorción de LID sobre A). RHF; B). Ad-8; C). Ad-4.

Los espectros de los complejos de RHF/LID y Ad-8/LID muestran el corrimiento de las señales desde 1655 cm^{-1} hasta 1685 cm^{-1} asociada al estiramiento del carbonilo ($C=O$) de la amida, lo que sugiere que podría estar involucrado en la adsorción. Sumado a esto, las bandas de 3455 y 3385 cm^{-1} , relacionadas con las interacciones puente de hidrógeno del enlace $N-H$, se desplazan hasta 3525 y 3440 cm^{-1} , lo que refleja su posible participación en los fenómenos de adsorción. Además, todos los espectros de los complejos con lidocaína presentan un leve corrimiento de la señal a 3180 cm^{-1} hasta 3200 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace $N-H$, acompañado de una nueva banda a 3280 cm^{-1} , lo que se asocia con un posible nuevo modo de estiramiento asimétrico o vibracional de mayor energía del enlace $N-H$ y se vincula a cambios en este grupo funcional en la molécula de LID al ser adsorbida sobre las arcillas naturales. Estos cambios también se observaron en espectro del complejo con Ad-4/LID exceptuando la banda asociada al estiramiento del carbonilo ($C=O$) de la amida que permanece a 1655

cm^{-1} sin desplazamiento, lo que sugiere que en este caso el carbonilo no interviene en la adsorción.

4.5.2. Estudios DRX de Complejos de Adsorción.

La obtención de difractogramas de los complejos de adsorción se realiza con el objetivo de determinar variaciones en el espacio basal (d_{001}) de la arcilla natural y, dependiendo de cómo sea esta variación, sugerir posibles interacciones entre las moléculas de CE y el adsorbente.

4.5.2.1. Estudios DRX de Complejos de Adsorción con CPX.

En la Figura 20, se observan los difractogramas de las arcillas naturales RHF, Ad-8 y Ad-4 junto con los complejos correspondientes RHF/CPX, Ad-8/CPX y Ad-4/CPX.

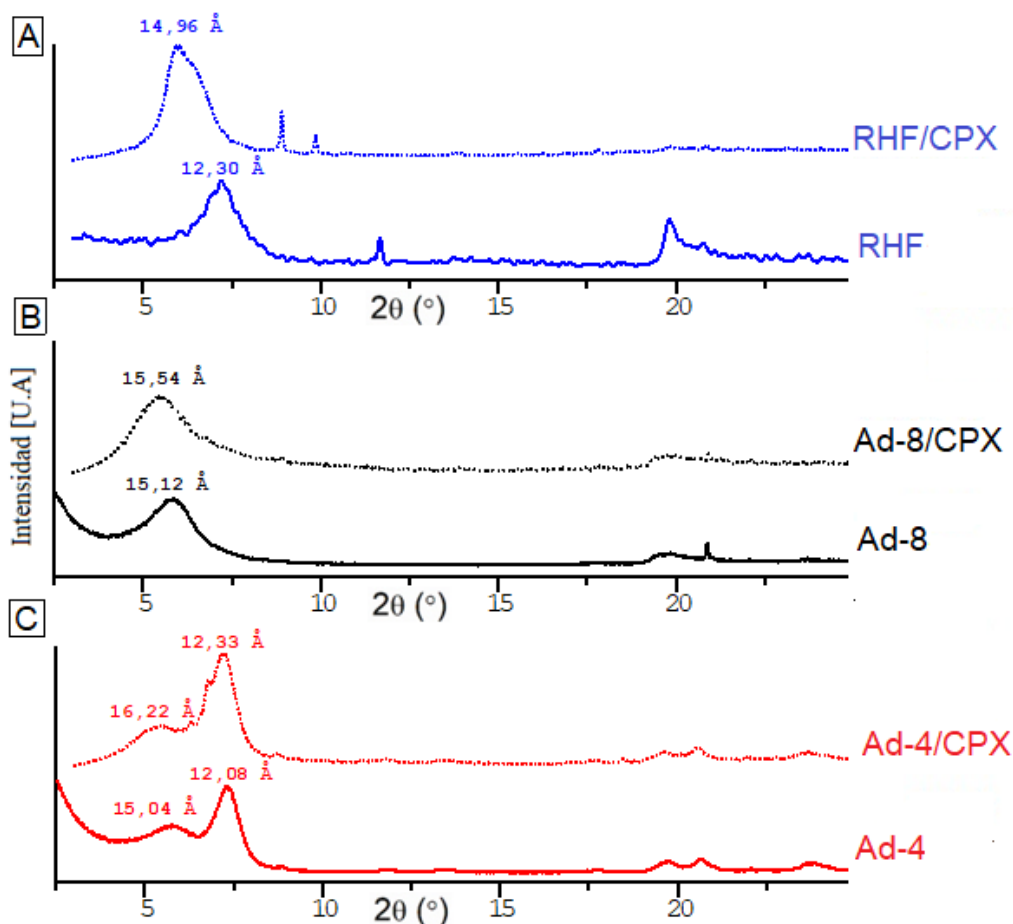


Figura 20. Difractogramas de los complejos de CPX A). RHF (N), RHF/CPX; B). Ad-8 (N), Ad-8/CPX; C). Ad-4 (N), Ad-4/CPX.

Para la muestra RHF los resultados muestran un aumento en el espaciado basal desde $12,30 \text{ \AA}$ hasta $14,96 \text{ \AA}$. El primero de ellos es característico de esmectitas sódicas lo que implica que este incremento se debe a la presencia en la interlámina de moléculas de CPX.

Si se considera que la dimensión de una lámina TOT es de alrededor de $9,6 \text{ \AA}$, el espacio exclusivo de la interlámina corresponde a $\cong 5,36 \text{ \AA}$, lo que podría corresponder al “ancho” de la molécula de CPX hidratada, similar a resultados encontrados en trabajos previos del grupo de trabajo (Jaques, 2020; Maggio, 2023)

Las muestras magnéticas tienen espaciados basales de alrededor de $15,12 \text{ \AA}$ dado que, en estos casos, el catión de interlámina es el Mg^{2+} , lo que implica que el mismo tiene mayor esfera de hidratación y, por lo tanto, mayor separación de láminas. Los resultados muestran que no se observa una variación considerable en el espaciado basal para el complejo de Ad-8 que alcanza $15,54 \text{ \AA}$. Este resultado podría sugerir que las moléculas adsorbidas pueden no estar en la interlámina, sin embargo, podría deberse también a que el intercambio ocurrió y no es detectable mediante esta técnica. Para ratificar esto sería necesario realizar estudios adicionales, no obstante, que la CPX está presente ya que se corroboró mediante FTIR. En el DRX de Ad-4, se observan dos señales y esto se relaciona con la composición de esta muestra que, si bien su principal componente es la sepiolita, sin embargo, presenta 21% de esmectita trioctaédrica rica en magnesio. En efecto, se explica una señal de mayor intensidad asignada a la porción fibrosa de arcilla y un segundo pico relacionado con la fracción minoritaria (Lopez Galindo et al., 1996; Musso et al., 2025). La señal asociada a la esmectita sufre un aumento del espaciado basal desde $15,04 \text{ \AA}$ hasta $16,22 \text{ \AA}$, sugiriendo que podría estar ingresando la molécula de CPX mediante intercambio catiónico. El pico de mayor intensidad, asociado a la sepiolita, no presentó un cambio significativo, dado que la estructura fibrosa no es expandible. Estos resultados sugieren que la molécula de CPX podría encontrarse en la interlámina, pero únicamente en la fracción de esmectita presente en la muestra, no así en la porción mayoritaria de sepiolita (Cual, 2025; Roca-Jalil et al., 2024).

4.5.2.2. Estudios DRX de Complejos de Adsorción con LID.

En la Figura 21, se observan los difractogramas de las arcillas naturales RHF, Ad-8 y Ad-4 junto con sus complejos correspondientes RHF/LID, Ad-8/LID y Ad-4/LID.

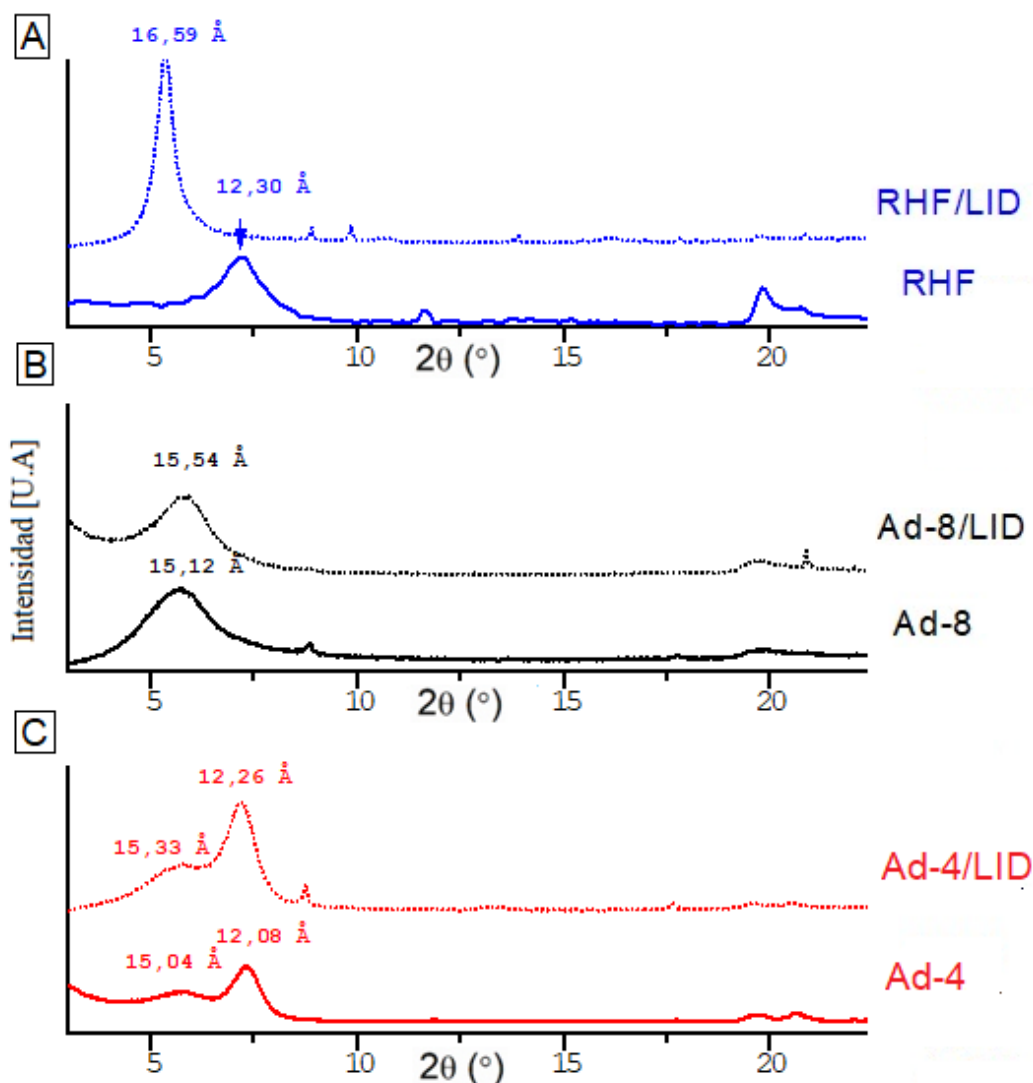
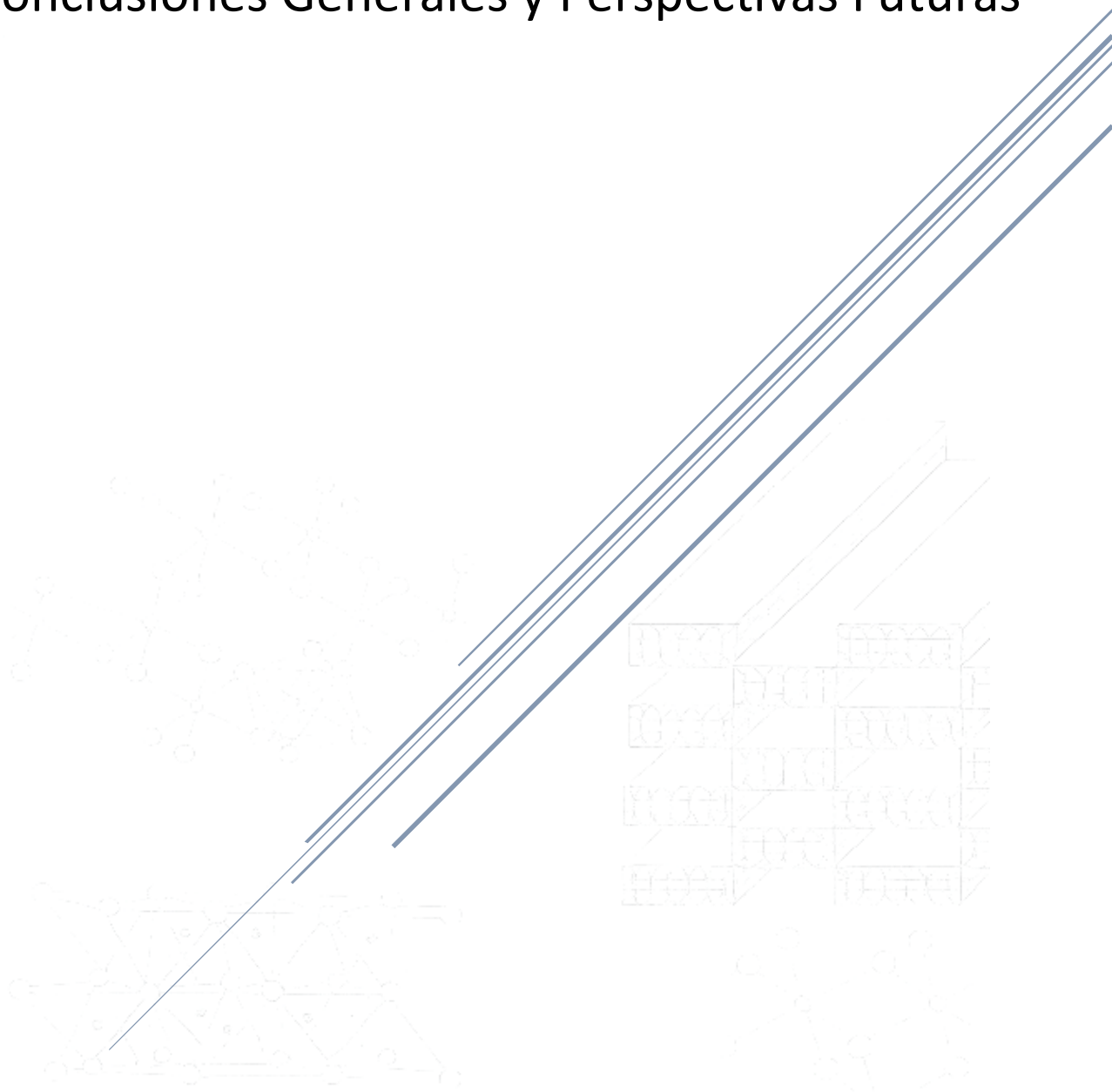


Figura 21. Difractogramas de los complejos de LID A). RHF (N), RHF/LID; B). Ad-8 (N), Ad-8/LID; C). Ad-4 (N), Ad-4/LID.

En los difractogramas de la Figura 21, se observa un comportamiento similar al observado para los complejos de CPX, en RHF se aprecia un aumento en el espacio basal desde $12,30 \text{ \AA}$ hasta $16,59 \text{ \AA}$ y este incremento se explica por la presencia de moléculas de LID en la interlámina de la arcilla. Si se comparan ambos complejos, el aumento de espaciado basal para el complejo RHF/LID es mayor al observado para RHF/CPX, lo que es consecuencia directa del tamaño de las moléculas adsorbidas. De la misma manera que para CPX, el DRX de Ad-8 muestra un aumento desde $15,12 \text{ \AA}$ hasta $15,54 \text{ \AA}$ mientras que en Ad-4, se observan dos señales ($12,08$ y $15,04 \text{ \AA}$). En ambos casos, el espaciado obtenido para el complejo es levemente mayor que el obtenido para el material natural, lo que podría asociarse a la presencia de LID en la interlámina. Para corroborar la presencia de LID en la interlámina de estos materiales serían necesarios estudios adicionales, sin embargo, el FTIR evidenció la presencia de la misma en los complejos.

CAPÍTULO 5

Conclusiones Generales y Perspectivas Futuras



5. Conclusiones y Perspectivas Futuras.

La implementación de una etapa complementaria para el tratamiento de efluentes no solo requiere conocer el adsorbente a utilizar, sino también garantizar la factibilidad del proceso mediante la disponibilidad de los insumos y aspectos logísticos asociados a un potencial escalado industrial. En este sentido, los minerales arcillosos son una opción sumamente interesante por ser económicos, naturales y por mostrar su buen desempeño como adsorbentes de contaminantes emergentes. No obstante, el diseño del proceso a proponer requiere conocer propiedades de los sistemas y para esto es necesario, en primer lugar, conocer su capacidad máxima de adsorción. Este estudio buscó aportar información en este sentido, para lo cual se comparó la capacidad de una bentonita regional (RHF) y dos arcillas españolas (Ad-8 y Ad-4) para adsorber ciprofloxacina y lidocaína. A continuación, se presentan las conclusiones obtenidas:

- Los tres adsorbentes evaluados demostraron ser capaces de retener CPX y LID desde medios acuosos en las condiciones estudiadas.
- La capacidad de adsorción en todos los sistemas se mantiene relativamente constante a pH ácidos; mientras que, a valores de pH mayores a 8 la retención disminuye significativamente, efecto que es mucho más crítico para la LID, posiblemente debido a su baja polaridad.
- Los estudios de adsorción de CPX arrojaron como resultado que la muestra Ad-8 se destacó como la más favorable, aunque con buenos desempeños para los tres materiales estudiados.
- Las isotermas de adsorción de CPX mostraron que, en las condiciones estudiadas, los materiales RHF y Ad-8 presentan gran afinidad adsorbato-adsorbente, esto garantiza la remoción eficiente del antibiótico incluso a las bajas concentraciones típicas de los CE en efluentes reales.
- Las isotermas de adsorción de LID demostraron que la muestra regional RHF es la que presenta la mayor capacidad de retención para este anestésico. Le sigue en eficiencia la muestra Ad-8, ambas exhibieron una capacidad de remoción significativamente superior en comparación con Ad-4.
- El análisis de los espectros IR para los complejos con CPX permitió inferir la participación del ion carboxilato y el grupo carboxílico en la interacción con las

muestras RHF y Ad-8, lo que permite sugerir la formación de complejos de esfera interna. En el caso de Ad-4, se observan diferencias claras, si bien existe interacción del grupo carbonilo, no se encontraron indicios claros de la formación de complejos superficiales, se sugiere en este caso una mayor influencia de interacciones puente de hidrógeno.

- El análisis de los espectros IR para los complejos con LID mostró que la interacción ocurre a través del estiramiento del carbonilo de la amida y la formación de puentes de hidrógeno asociados al enlace N-H. Para la muestra Ad-4, la diferencia radica en que no se halló evidencia de la participación del carbonilo, centrándose el mecanismo casi exclusivamente en la interacción por puentes de hidrógeno.
- El análisis por DRX reveló que solo las fases de esmectita dioctaédrica (mineral mayoritario en RHF y fracción minoritaria en Ad-4) sufren un cambio en el espaciado basal d_{001} . El aumento de aproximadamente 5 Å permite concluir que las moléculas de los CE se alojan en la interlámina como cationes hidratados, permitiendo proponer mecanismos de intercambio catiónico como principales responsables de la adsorción en estos materiales.
- Los mecanismos de adsorción propuestos indican que en Ad-4 el proceso es predominantemente superficial y por porosidad, especialmente en la fracción fibrosa. En Ad-8 y RHF, el mecanismo se asocia a la formación de complejo de esfera interna e intercambio catiónico. En el caso de RHF predomina el intercambio catiónico interlaminar característico de las bentonitas regionales. Por otro lado, en Ad-8 se sugiere una mayor relevancia de procesos fuera de la interlámina y asociados a su elevada superficie específica aparente (S_{BET}).

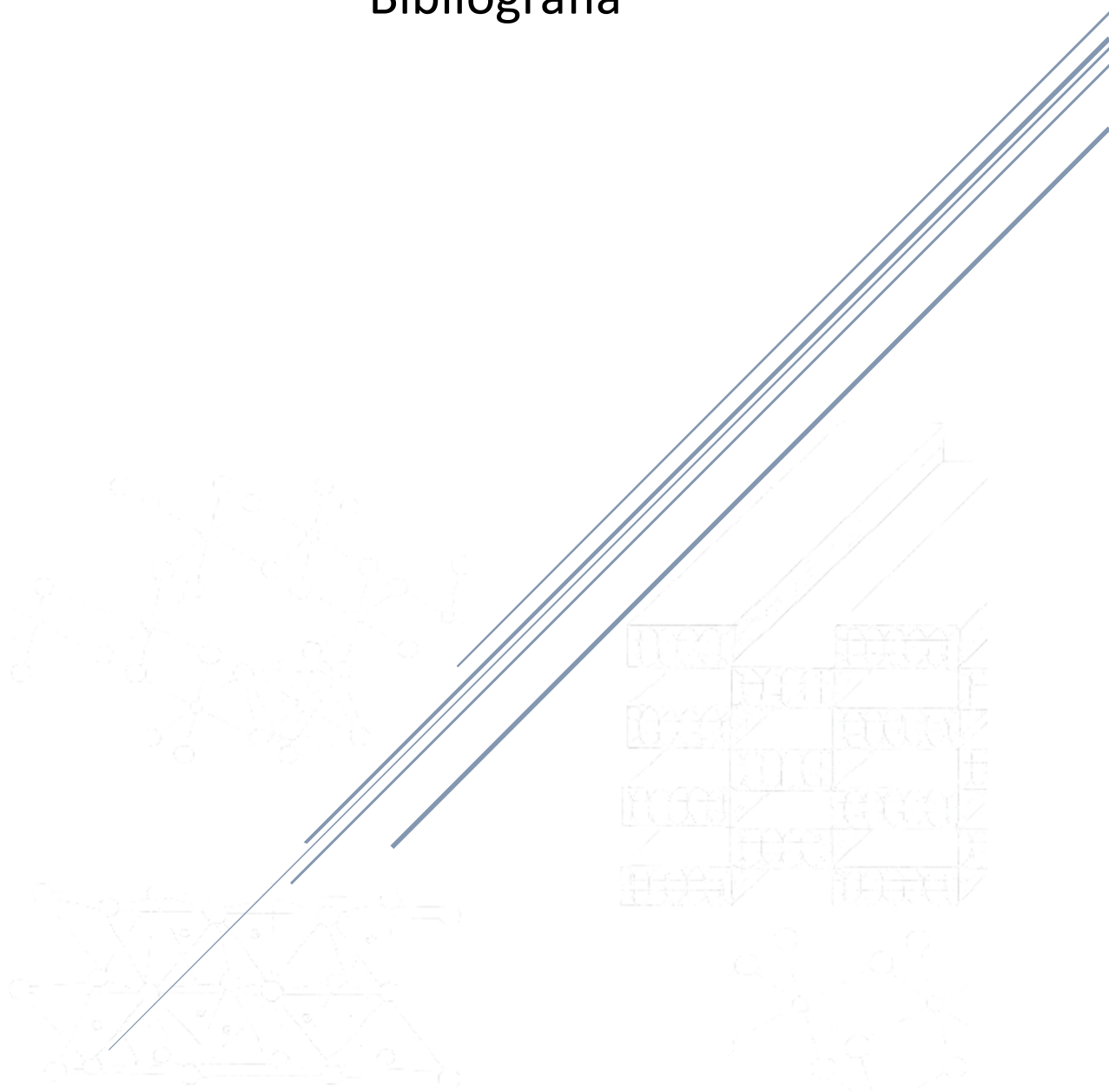
En este trabajo se ha demostrado que tanto las arcillas de origen español (Ad-4 y Ad-8) como la regional (RHF) tienen la capacidad de retener CE en medio acuoso. Si bien todas las muestras poseen un potencial propio con buena eficiencia de remoción, al considerar una futura proyección a escala de planta de tratamiento, factores como la disponibilidad y el costo logístico, lleva a concluir que el uso de la bentonita RHF tiene mayor potencial. La utilización de estos materiales naturales como método complementario en plantas de tratamiento aporta, sin duda, un valor agregado a los recursos minerales de la región, generando un impacto directo y sustentable en la industria.

Finalmente, se plantea como una perspectiva futura de gran relevancia estudiar en mayor profundidad los sistemas propuestos a diferentes condiciones, así como posibilidades de reutilización/degradación de los complejos para el futuro diseño de una posible etapa cuaternaria.



CAPÍTULO 6

Bibliografía



6. Bibliografía.

- Abambagade Abera Mitiku. (2020). *A Review on Water Pollution: Causes, Effects and Treatment methods*.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Alves, L., Ferraz, E., Santarén, J., Rasteiro, M. G., & Gamelas, J. A. F. (2020). Improving colloidal stability of sepiolite suspensions: Effect of the mechanical disperser and chemical dispersant. *Minerals*, 10(9), 1–20. <https://doi.org/10.3390/min10090779>
- Antonelli, R., Malpass, G. R. P., Da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553>
- Avellá, B., Landriscini, S. G., & Preiss, O. (2018). *Complejo frutícola de Río Negro y Neuquén. Exportaciones, principales competidores y factores que condicionan la competitividad*.
- Ball, P. (1986). Ciprofloxacin: an overview of adverse experiences. In *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* (Vol. 18). <http://jac.oxfordjournals.org/>
- Barceló, D., & de Alda, M. J. L. (2007). *Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes*.
- 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., & Lagaly, G. (2013). General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 1–19). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>
- Bilgiç, C. (2008). *Investigation of the Factors Affecting the Removal of an Acid Dye from Aqueous Solution by Adsorption Using Bentonite and Sepiolite*.
- Borchardt, G. (1989). *Chapter 14 Smectites*.
- Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2013). Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 21–81). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Caccamo, M. T., Mavilia, G., Mavilia, L., Lombardo, D., & Magazù, S. (2020). Self-assembly processes in hydrated montmorillonite by FTIR investigations. *Materials*, 13(5). <https://doi.org/10.3390/ma13051100>
- Carrizosa Fernandez-Mazarambroz, B. (2017). *NUEVAS TENDENCIAS EN LA PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE MEDICAMENTOS*.
- Chahi, A., Petit, S., & Decarreau, A. (2002). *INFRARED EVIDENCE OF A DIOCTAHEDRAL-TRIOCTAHEDRAL SITES OCCUPANCY IN Palygorskite*.

- Chang, P. H., Jiang, W. T., Li, Z., Kuo, C. Y., Wu, Q., Jean, J. S., & Lv, G. (2016a). Interaction of ciprofloxacin and probe compounds with palygorskite PFI-1. *Journal of Hazardous Materials*, 303, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.012>
- Chaturvedi, P., Shukla, P., Giri, B. S., Chowdhary, P., Chandra, R., Gupta, P., & Pandey, A. (2021). Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. In *Environmental Research* (Vol. 194). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110664>
- Chiou, C. T. (2002). *PARTITION AND ADSORPTION OF ORGANIC CONTAMINANTS IN ENVIRONMENTAL SYSTEMS*.
- Cual, D. T. (2025). “Remoción de contaminantes emergentes utilizando minerales arcillosos como posible etapa complementaria en procesos de tratamiento de efluentes.”
- Cuerda Correa, E. M., Merino, Á., & Carrasco Marín, F. (2016). *Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos*.
- De Luca, E. (2024). “Estudios de remoción de contaminantes emergentes usando sólidos regionales con potenciales aplicaciones en tratamiento de agua.”
- De Souza, S. (1989). *Ciencia e tecnologia de argilaspersio*.
- Fawell, J., & Nieuwenhuijsen, M. J. (2003). Contaminants in drinking water. In *British Medical Bulletin* (Vol. 68, pp. 199–208). <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg027>
- Ferrer Polo, J., & Torrecillas, A. S. (2018). *TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS DE AGUAS RESIDUALES*.
- Fiorinistefani, V. (2012). *ESTABILIDADE ESTRUTURAL DA ESMECTITA DOPADA COM LANTÂNIO SOB ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS*.
- García Romero E. (2004). *Génesis de arcillas magnéticas en la cuenca de Madrid: interrogantes planteados*.
- García-Villén, F., Carazo, E., Borrego-Sánchez, A., Sánchez-Espejo, R., Cerezo, P., Viseras, C., & Aguzzi, C. (2018). Clay minerals in drug delivery systems. In *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and Pharmaceutical Applications* (pp. 129–166). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00010-4>
- Gauba, P., & Saxena, A. (2023). Ciprofloxacin properties, impacts, and remediation. In *CAB Reviews: Perspectives in Agriculture, Veterinary Science, Nutrition and Natural Resources* (Vol. 2023). CABI International. <https://doi.org/10.1079/cabreviews.2023.0005>
- 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., Huitson, A., & Smith David. (1973). *A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm*.
- Girbal-Blacha, N. M. (2013). *El poder de la tierra en la Argentina. De la cultura agrícola al agronegocio*.
- Gomez, S. D., Bustos, P. S., Sánchez, V. G., Ortega, M. G., & Guiñazú, N. (2020). Trophoblast toxicity of the neonicotinoid insecticide acetamiprid and an acetamiprid-based formulation. *Toxicology*, 431. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2020.152363>

- Goyne, K. W., Zimmerman, A. R., Newalkar, B. L., Komarneni, S., Brantley, S. L., & Chorover, J. (2002). Surface Charge of Variable Porosity Adsorbents. In *Journal of Porous Materials* (Vol. 9).
- Grijalva Menéndez, R. E. (2008). *ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD ECONÓMICA DE UN HORNO DE REGENERACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR*.
- Grim, R. E. (1953). *CLAY MINERALOGY*.
- Groningsson, K., Lindgren, J.-E., Lundberg, E., Sandberg, R., & Wahlen, A. (1985). *LIDOCAINE BASE AND HYDROCHLORIDE* (p. 621). Academic Press.
- Guerra, D. L., Batista, A. C., Corrêa da costa, P. C., Viana, R. R., & Airoidi, C. (2010). Adsorption of arsenic ions on Brazilian sepiolite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(1), 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.041>
- Guggenheim, S., & Martin, R. T. (1995). REPORT DEFINITION OF CLAY AND CLAY MINERAL: JOINT REPORT OF THE AIPEA NOMENCLATURE AND CMS NOMENCLATURE COMMITTEES. In *Clays and Clay Minerals* (Vol. 43, Number 2).
- Halling-Sørensen B., H.-C. Holten Lützhøft, H. R. Andersen, & F. Ingerslev. (2000). *Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin*. <http://esc.syrres>.
- Hayati-Ashtiani, M. (2011). Characterization of nano-porous bentonite (Montmorillonite) particles using FTIR and BET-BJH analyses. *Particle and Particle Systems Characterization*, 28(3–4), 71–76. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201100030>
- Herranz, J. E., & Pozo, M. (2022). Sepiolite and Other Authigenic Mg-Clay Minerals Formation in Different Palustrine Environments (Madrid Basin, Spain). *Minerals*, 12(8). <https://doi.org/10.3390/min12080987>
- Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., & Lanson, B. (2009). Advances in characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: From decomposition to profile fitting. *European Journal of Soil Science*, 60(6), 1093–1105. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01194.x>
- Ianes, J., Piraldi, S., Cantoni, B., & Antonelli, M. (2025). Micropollutants removal, residual risk, and costs for quaternary treatments in the framework of the Urban Wastewater Treatment Directive. *Water Research X*, 29. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2025.100334>
- Jaques, M. V. (2020). *RESIDUOS DE MINERALES ARCILLOSOS REGIONALES Y SUS DERIVADOS COMO SOPORTE EN LA REMOCIÓN DE CIPROFLOXACINA*.
- Kılıç, Z. (2021, August 31). Water Pollution: Causes, Negative Effects and Prevention Methods. *İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(2), 129–132. <https://doi.org/10.47769/izufbed.862679>
- Kostrubiak, M., Vatovec, C. M., Dupigny-Giroux, L. A., Rizzo, D. M., Paganelli, W. C., & Tsai, M. H. (2020). Water Pollution and Environmental Concerns in Anesthesiology. In *Journal of Medical Systems* (Vol. 44, Number 9). Springer. <https://doi.org/10.1007/s10916-020-01634-2>
- Kraser, M. V. (2016). *Fuentes de contaminación: un aporte al estudio de la calidad del arroyo duran*.

- Laird, D. A., & Fleming, P. D. (1999). MECHANISMS FOR ADSORPTION OF ORGANIC BASES ON HYDRATED SMECTITE SURFACES. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(8), 1668–1672.
- Lepori, E. C. V., Bovi Mitre, G., Nassetta, M., & Filloy, J. (2013). *SITUACIÓN ACTUAL DE LA CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS EN ARGENTINA*.
- Leyva Ramos, R. (2007). *IMPORTANCIA Y APLICACIONES DE LA ADSORCION EN FASE LIQUIDA*.
- Li, Lei., Quinlivan, P. A., & Knappe, D. R. U. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40, 2085–2100.
- Li, Z., Hong, H., Liao, L., Ackley, C. J., Schulz, L. A., MacDonald, R. A., Mihelich, A. L., & Emard, S. M. (2011). A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88(1), 339–344. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.07.011>
- Lombardi, B. ;, Baschini, M. ;, & Torres Sánchez, R. M. (2002). CHARACTERIZATION OF MONTMORILLONITES FROM BENTONITE DEPOSITS OF NORTH PATAGONIA, ARGENTINA: PHYSICOCHEMICAL AND STRUCTURAL PARAMETER CORRELATION. In *The Journal of the Argentine Chemical Society* (Vol. 90, Number 6).
- Lopez Galindo, A., Ruiz, J. T., & Lopez, A. J. M. G. (1996). MINERAL Palygorskite QUANTIFICATION IN SEPIOLITE-DEPOSITS USING X-RAY DIFFRACTION AND CHEMICAL DATA. *Clay Minerals*, 31, 217–224.
- Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*. www.elsevier.nl/locate/cis
- Macchi, P., Loewy, R. M., Lares, B., Latini, L., Monza, L., Guiñazú, N., & Montagna, C. M. (2018). The impact of pesticides on the macroinvertebrate community in the water channels of the Río Negro and Neuquén Valley, North Patagonia (Argentina). *Environmental Science and Pollution Research*, 25(11), 10668–10678. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1330-x>
- Madejová, J. (2002). *FTIR techniques in clay mineral studies*.
- Madejová, J., Gates, W. P., & Petit, S. (2017a). IR Spectra of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 8, pp. 107–149). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
- Madejová, J., Gates, W. P., & Petit, S. (2017b). IR Spectra of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 8, pp. 107–149). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
- Maggio, A. A. (2023). *DESARROLLO DE ADSORBENTES A PARTIR DE RESIDUOS DE ARCILLAS DE LA REGION NORPATAGONICA*.
- Matsuki, H., Yamanaka, M., Kamaya, H., Kaneshina, S., & Ueda, I. (2005). Dissociation equilibrium between uncharged and charged local anesthetic lidocaine in a surface-adsorbed film. *Colloid and Polymer Science*, 283(5), 512–520. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1177-1>
- Mayans, L. (2020). *Degradación de contaminantes emergentes mediante la técnica Fenton Heterogéneo empleando arcillas pilareadas como fuente de hierro*.
- Meier, L. P., & Kahr, G. (1999). DETERMINATION OF THE CATION EXCHANGE CAPACITY (CEC) OF CLAY MINERALS USING THE COMPLEXES OF COPPER(II)

- ION WITH TRIETHYLENETETRAMINE AND TETRAETHYLENEPENTAMINE. *Clays and Clay Minerals*, 47(3), 38–388.
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M. R., Picos-Corrales, L. A., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., & Crini, G. (2022). Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), 2311–2338. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>
- Musso, T. B., et al. (2025). The Efficiency of Fibrous Mg Clays for the Removal of Ciprofloxacin and Lidocaine from Water—The Role of Associated Clay Minerals. *Minerals*, 15(10). <https://doi.org/10.3390/min15101083>
- Musso, T. B., Roehl, K. E., Pettinari, G., & Vallés, J. M. (2010). Assessment of smectite-rich claystones from Northpatagonia for their use as liner materials in landfills. *Applied Clay Science*, 48(3), 438–445. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.001>
- Ovin Ania, M. C. (2003). *DEPURACIÓN DE EFLUENTES INDUSTRIALES CON CARBÓN ACTIVO. ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES Y REGENERACIÓN DEL ADSORBENTE*.
- Parolo, M. E., Savini, M. C., Vallés, J. M., Baschini, M. T., & Avena, M. J. (2008). Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Applied Clay Science*, 40(1–4), 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.08.003>
- Perelomov, L., Gertsen, M., Mandzhieva, S., Sychev, V., Dudnikova, T., Khaidanov, I., Perelomova, I., Minkina, T., & Atroshchenko, Y. (2025). Adsorption of Antibiotics by Natural Clay Minerals. In *Minerals* (Vol. 15, Number 7). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/min15070733>
- Perveen, N. (2020). Comparative Purity Study of UV Spectrophotometric and Fourier-Transform Infrared Spectroscopic (FTIR) Techniques for the Determination of Ciprofloxacin Hydrochloride Tablets. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, 32(3). <https://doi.org/10.26717/bjstr.2020.32.005246>
- Petrović, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685–696. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01105-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1)
- Powell, M. F. (1986). *LIDOCAINE AND LIDOCAINE HYDROCHLORIDE*.
- Pozo, M., & Calvo, J. P. (2018). An overview of authigenic magnesian clays. *Minerals*, 8(11). <https://doi.org/10.3390/min8110520>
- Pozo Manuel, & Galán Emilio. (2015). *AIPEA Educational Series Publication No. 2*. www.digilabs.it
- Ramalho R.S. (1990). *Tratamiento De Aguas Residuales*.
- Rhouta, B., Zatile, E., Bouna, L., Lakbita, O., Maury, F., Daoudi, L., Lafont, M.-C., Amjoud, barek, Senocq, F., & Jada, A. (2013). Comprehensive physicochemical study of dioctahedral palygorskite-rich clay from Marrakech High Atlas (Morocco). *Physics and Chemistry of Minerals*, 40(5). <https://doi.org/10.1007/s00269-013>
- 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., Sanchez, M., Pozo, M., Soria, C. O., Vela, L., Gurnik, N., & Baschini, M. (2020). Assessment of natural and enhanced peloids from the Copahue thermal system

- (Argentina): Effects of the drying procedure on lidocaine adsorption. *Applied Clay Science*, 196. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105751>
- Roca-Jalil, M. E., Baschini, M., & Sapag, K. (2017). Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using pillared clays. *Materials*, 10(12). <https://doi.org/10.3390/ma10121345>
- Roca-Jalil, M. E., 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(10). <https://doi.org/10.3390/min14100966>
- Rodríguez Ameijide, V. A. (2018). “Estudios de adsorción de colorante natural sobre arcillas naturales y sus aplicaciones en enseñanza de la química.”
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 323, pp. 361–380). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Romero, F. G., Paz, R., & Pagliettini Liliana. (2014). *Revista Interdisciplinaria de Estudios Agrarios* N° 41.
- Rotondo, L. N. (2020). *IMPACTO POR HIDROCARBUROS EN EL SEDIMENTO, EL SUELO Y EL AGUA DE UN EMBALSE PATAGÓNICO: EMPLEO DE MICROALGAS COMO BIOINDICADORAS DE CONTAMINACIÓN Y REMEDIACIÓN.*
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids.*
- Rúa-Gómez, P. C., Guedez, A. A., Ania, C. O., & Püttmann, W. (2012). Upgrading of wastewater treatment plants through the use of unconventional treatment technologies: Removal of lidocaine, tramadol, venlafaxine and their metabolites. *Water (Switzerland)*, 4(3), 650–669. <https://doi.org/10.3390/w4030650>
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Álvarez, A., Santarén, J., & Esteban-Cubillo, A. (2011). Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite. In *Developments in Clay Science* (Vol. 3, pp. 393–452). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53607-5.00017-7>
- S. Sharma, & A. Bhattacharya. (2016). Drinking water contamination and treatment techniques. In *Applied Water Science* (Vol. 7, Number 3, pp. 1043–1067). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0455-7>
- Sahoo, S., Chakraborti, C. K., Mishra, S. C., Naik, S., & Nanda, U. N. (2011a). FTIR AND RAMAN SPECTROSCOPY AS A TOOL FOR ANALYZING SUSTAINED RELEASE HYDROGEL OF CIPROFLOXACIN/CARBOPOL POLYMER. *IJPSR*, 2(2), 268–277. www.ijpsr.com
- Sahoo, S., Chakraborti, C., Mishra, S., Naik, S., & Nanda, U. (2011b). *FTIR AND XRD INVESTIGATIONS OF SOME FLUOROQUINOLONES.*
- Sala, F. J. (2021). *EMPLEO DEL PROCESO FENTON PARA LA REGENERACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO SATURADO CON CONTAMINANTES ORGÁNICOS.*
- Sánchez-Quiles, I., Nájera-Pérez, M. D., Espuny-Miró, A., & Titos-Arcos, J. C. (2011). Review of the Stability of Photosensitive Medications. *Farmacia Hospitalaria (English Edition)*, 35(4), 204–215. <https://doi.org/10.1016/j.farmae.2010.05.004>

- Schoonheydt, R. A., & Johnston, C. T. (2013). Surface and interface chemistry of clay minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 139–172). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00005-5>
- Schoonheydt, R. A., Johnston, C. T., & Bergaya, F. (2018). Clay minerals and their surfaces. In *Developments in Clay Science* (Vol. 9, pp. 1–21). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00001-9>
- Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, J. (2001). *QUÍMICA ANALÍTICA Novena edición*.
- Sposito, G., & Prost, R. (1982). *Structure of Water Adsorbed on Smectites*.
- Suárez, M., García-Rivas, J., García-Romero, E., & Jara, N. (2016). Mineralogical characterisation and surface properties of sepiolite from Polatli (Turkey). *Applied Clay Science*, 131, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.032>
- Taboada, Miguel., & Andrade, Fernando. (2017). *Los desafíos de la agricultura Argentina : satisfacer las futuras demandas y reducir el impacto ambiental*. Presidencia de la Nación, Ministerio de Agroindustria, INTA, Dirección Nacional Asistente de Información, Comunicación y Calidad.
- Teglia, C. M., Gutierrez, F. A., MacHado, S., Hadad, H. R., Maine, M. A., & Goicoechea, H. C. (2025). Spatial occurrence of emerging contaminants in rivers and wastewater. Analysis of environmental and human risks. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 44(2), 397–409. <https://doi.org/10.1093/etjnl/vgae075>
- Theo Klopogge, J., & Ponce, C. P. (2021). Spectroscopic studies of synthetic and natural saponites: A review. *Minerals*, 11(2), 1–28. <https://doi.org/10.3390/min11020112>
- Underwood, T., Erastova, V., & Chris Greenwell, H. (2016). Ion adsorption at Clay-Mineral surfaces: The hofmeister series for hydrated smectite minerals. *Clays and Clay Minerals*, 64(4), 472–487. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2016.0640310>
- UNESCO. (2020). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2020, Agua y Cambio Climático*. www.unesco.org/water/wwap.
- Valdés, M. E., Santos, L. H. M. L. M., Rodríguez Castro, M. C., Giorgi, A., Barceló, D., Rodríguez-Mozaz, S., & Amé, M. V. (2021). Distribution of antibiotics in water, sediments and biofilm in an urban river (Córdoba, Argentina, LA). *Environmental Pollution*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116133>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- World Health Organization. (2011). *Guías para la calidad del agua de consumo humano*. <http://apps.who.int/>
- Yan, W., Hu, S., & Jing, C. (2012). Enrofloxacin sorption on smectite clays: Effects of pH, cations, and humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 372(1), 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.016>
- Yanquin, T. :, Directora, K. C., Roca Jalil, D., & Eugenia, M. (2019). *ARCILLAS NATURALES Y PILAREADAS CON HIERRO COMO POTENCIALES ADSORBENTES DE ANTIBIÓTICOS*.
- Zappettini E, Celeda A.M, & Pinto A. (2007). *Bentonita. SEGEMAR - UNSAM*.