

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ORGANOARCILLAS CON POSIBLES APLICACIONES EN SALUD Y AMBIENTE



*Proyecto Integrador Profesional para obtener el grado de:*

**INGENIERA QUÍMICA**

**María Belén Gomez**



Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional del Comahue

**Directora:** Ma. Eugenia Roca Jalil

**Co-Directora:** Vanina A. Rodríguez Amejjide

Neuquén, diciembre 2021

## Agradecimientos

*Si lloras por no ver el sol, las lágrimas no te dejarán ver las estrellas...*

*Primero que nada, el mayor agradecimiento a mi mamá, que sé que dio todo y más por permitirme desarrollar mi carrera de la mejor manera posible. A mis amigas de toda la vida, por estar siempre cuando las necesité. A todos nuestros profesores que formaron parte de nuestra formación técnica y profesional. A mis compañeros, por mostrarme la cara más linda de la ingeniería y la solidaridad con la que enfrentamos las adversidades, porque sabemos que no es una carrera fácil a la que nos enfrentamos, y el conocernos y apoyarnos siempre ha hecho que podamos superarla. A mi novio, por estar en las buenas, y sobre todo en las malas.*

*Y todo estaba pintado de color de rosa, todo marchaba bien, hasta que apareció el 2020 con su pandemia mundial, durante una etapa crítica que lo cambió todo. Fue una crisis a nivel personal en muchos sentidos, que incluyeron lo económico y emocional, hasta que lentamente fue pasando.*

*Y en los momentos más oscuros, ahí estuvo siempre el apoyo incondicional de la gente del Laboratorio de Aguas y Arcillas, del Departamento de química, de la Universidad Nacional del Comahue. Euge, que peleó contra vientos y mareas para hacer este trabajo posible. Fue difícil, hasta que se consiguió llevar a cabo. Un enorme agradecimiento a ellas, “las repolleras”, Euge y Vani, que nunca se rindieron. Y también agradecer a Miria por presentarme a Euge en primer lugar, y permitirme entrar y conocer el laboratorio cuando apenas terminaba la secundaria.*

*Fue una época de mucho crecimiento personal para mí, en la que aprendí más allá de lo técnico. Crecí como persona y entiendo que aún tengo mucho por aprender y mejorar, así que gracias a todos los que formaron parte de esta etapa y me hicieron entender que siempre que llovió paró, que los malos momentos en algún momento finalizan, y la importancia de mantener la mente positiva para lograr nuestros objetivos.*

## Resumen

La región del alto valle de Río Negro-Neuquén cuenta con bentonitas naturales de altísima pureza que se utilizan actualmente en diferentes industrias pero que tienen el enorme potencial de ser desarrollados como adsorbentes debido a que son abundantes, económicos y, por su condición de naturales, amigables con el ambiente. Las antocianinas (ACy) son un grupo muy importante de pigmentos hidrosolubles naturales, responsables del color rojo, púrpura y azul de diferentes plantas, frutas y flores. Estas sustancias presentan enormes potencialidades para su aplicación en salud, pero son muy inestables en medios acuosos. En el presente trabajo, cuatro bentonitas de la zona del alto valle identificadas como: TAE, T5, BSAM y BCB fueron caracterizadas y evaluadas como adsorbentes de antocianinas para la obtención de organoarcillas (OC). Las OC son nuevos materiales que pueden ser utilizados como posibles adsorbentes de sustancias apolares contaminantes desde medios acuosos o bien ser aplicadas en sí mismos en salud o cosmética. Los materiales naturales se caracterizaron estructural y fisicoquímicamente mediante diferentes técnicas que evidenciaron que, en todos los casos, son bentonitas con altos contenidos de montmorillonita (entre 90 y 99 %). Esta caracterización también mostró que los materiales TAE, T5 y BSAM son montmorillonitas sódicas, mientras que BCB es una montmorillonita cálcica. Los estudios de adsorción realizados mostraron que los materiales regionales tienen capacidades de adsorción de 48,75; 28,14; 24,77 y 8,10 mg ACy/g de arcilla para las muestras TAE, BSAM, T5 y BCB, respectivamente. En todos los casos, los resultados sugieren que el mecanismo de adsorción de ACy sobre las muestras naturales corresponde a un mecanismo de adsorción por intercambio catiónico. Esto implica que, durante la adsorción, el catión flavilio presente en la solución de ACy se adsorbe desplazando los cationes presentes en el material natural. Esto último se respaldó con el estudio de los complejos de adsorción que permitió comprobar que las ACy se encuentran presentes en la interlámina de los materiales con aumentos de espaciados basales de 12,6 Å a alrededor de 14,2 Å. Los materiales sintetizados mostraron además ser considerablemente más hidrofóbicos que los naturales, indicando que pueden ser aplicados como adsorbentes de moléculas apolares. Asimismo, las OC sintetizadas son materiales sumamente amigables con el ambiente y no tóxicos, lo cual abre un abanico de posibles nuevas aplicaciones en salud y cosmética que podría impactar en la industria regional.

## Abstract

The *Alto Valle de Rio Negro-Neuquén* region have high-quality bentonites, currently used in many industries. These natural materials are abundant, economical, and environmentally friendly. Therefore, they could be good adsorbents for emerging contaminants and other organic compounds from water. Anthocyanins (ACy) are natural hydrosoluble pigments responsible for the red, purple, and blue colour in different plants, fruits, and flowers. These substances present a great potential for health-related applications, but they are highly unstable in aqueous solutions. In this work, four local bentonites, identified as TAE, T5, BSAM, and BCB, were characterized and evaluated as anthocyanin adsorbents for obtaining Organoclays (OC). OC are new materials that can be evaluated as adsorbents for non-polar contaminants which are not usually removed from natural clays. Additionally, OC can be used for health and cosmetical applications. Natural materials characterization was performed through different techniques and evidence that, in all cases, bentonites present high content of montmorillonite (between 90 and 99 %). Moreover, the results showed that TAE, T5 and BSAM are sodium montmorillonites, whereas BCB is a calcium montmorillonite. Adsorption studies showed that regional materials have adsorption capacities of 48.75, 28.14, 24.77, and 8.10 [mg<sub>ACy</sub>/g<sub>Clay</sub>] for TAE, BSAM, T5, and BCB, respectively. In all cases, the adsorption results suggest a cation exchange adsorption mechanism for ACy on natural clays which is according to the fact that the flavylium cation is the specie present in solution at studied conditions. The results for adsorption complex studies verified that anthocyanin molecule is found in the interlayer space incrementing basal space from 12.6 Å up to 14.2 Å. Additionally, the OC obtained showed that they are considerably more hydrophobic materials than natural clays, suggesting that can be applied as non-polar molecules adsorbents. Besides, synthetized OC are highly environmentally friendly and non-toxic materials, which opens a range of new possible applications in health and cosmetical industries, as well as it can have an impact on the regional industry.

## Índice

Agradecimientos.....	i
Resumen .....	ii
Abstract.....	iii
1. Introducción.....	1
2. Objetivos .....	5
2.1. Objetivo General.....	5
2.2. Objetivos Específicos.....	5
3. Materiales y Métodos: .....	5
3.1. Materiales: Minerales arcillosos .....	5
3.1.1. Arcillas naturales .....	6
3.1.2. Clasificación de los minerales arcillosos .....	8
3.1.3. Esmectitas.....	10
3.2. Adsorbible: Antocianinas.....	12
3.2.1. Estructura de las Antocianinas.....	12
3.2.2. Efecto del pH.....	15
3.2.3. Efecto de la temperatura .....	16
3.2.4. Efectos de la concentración, actividad y oxígeno. ....	16
3.2.5. Extracción de Antocianinas .....	16
3.3. Técnica de cuantificación de Antocianinas: Método de Diferencial de pH .....	17
3.3.1. Análisis por espectrofotometría UV-Vis .....	17
3.3.2. Cuantificación de soluciones acuosas de antocianinas: Método del diferencial de pH. ....	18
3.4. Técnicas de caracterización .....	19
3.4.1. Difracción de Rayos X (DRX) .....	19
3.4.2. Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	23
3.4.3. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	23
3.4.4. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	25
3.4.5. Análisis Termogravimétrico (ATG). ....	27
3.4.6. Índice de hinchamiento.....	28
3.5. Estudios de adsorción .....	29
3.5.1. Adsorción desde solución y factores que afectan a la misma. ....	30
3.5.2. Cinética de adsorción.....	32
3.5.3. Isoterma de adsorción.....	34
3.6. Estudios de caracterización de los complejos .....	38
3.6.1. Isotermas de adsorción vapor de agua .....	42

4.	Resultados .....	43
4.1.	Selección de material de partida .....	43
4.1.1.	Caracterización estructural y química.....	43
4.1.2.	Análisis Termogravimétrico .....	50
4.2.	Caracterización del adsorbente .....	52
4.3.	Estudios de adsorción .....	55
4.3.1.	Cinética de adsorción.....	55
4.3.2.	Isoterma de adsorción .....	58
4.4.	Caracterización de complejos de ACy-Mt.....	62
4.4.1.	Difracción de Rayos X .....	62
4.4.2.	Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier.....	65
4.4.3.	Estudios de adsorción de vapor de agua para los complejos ACy-Mt.....	67
5.	Conclusiones .....	69
6.	Referencias .....	71

## Índice de figuras

Figura 3-1: Estructura de las hojas tetraédricas y octaédricas en filosilicatos. Adaptado de Brigatti, et al., 2013.....	7
Figura 3-2: Clasificación de los minerales arcillosos. Basado en Murray, 2000. ....	9
Figura 3-3: Estructura de las montmorillonitas. Adaptado de Murray, 2000. ....	11
Figura 3-4: Subclasificación de los compuestos fenólicos. ....	12
Figura 3-5: Estructura básica de los flavonoides, extraído de Von Elbe y Schwartz, 2000. ....	13
Figura 3-6: Estructura de los Flavanos, extraído de Von Elbe y Schwartz, 2000.....	13
Figura 3-7: Estructura general de las Antocianinas, modificado de Durst y Wrolstad (2001). ....	14
Figura 3-8: Transformaciones Estructurales de la Cianidina en función del pH, basado en Rodríguez Ameijide, 2018. ....	15
Figura 3-9: Espectro electromagnético.....	20
Figura 3-10: Difracción de Rayos X mediante un cristal. Extraído de Skoog, et al., 2001. ....	21
Figura 3-11: Esquema de un difractor, extraído de Skoog, et al. (2001). ....	22
Figura 3-12: Orden de selectividad en el intercambio catiónico de los minerales arcillosos para distintos cationes.....	24
Figura 3-13: Tipos de vibración para distintos tipos de moléculas triatómicas lineales y no lineales. Extraído de (Skoog, et al., 2001). ....	26
Figura 3-14: Proceso de adsorción. ....	29
Figura 3-15: Isotermas de adsorción de acuerdo con la clasificación de Giles et al. (1974). Extraído de (Galán del Álamo, 2013). ....	35
Figura 3-16: Representación multiescalar de la hidratación de montmorillonitas. Adaptado de Salles, et al. (2010). ....	40
Figura 4-1: Difractogramas de los cinco minerales arcillosos en estudio. Fuente original: (Rodríguez Ameijide, 2018).....	44
Figura 4-2: Capacidad de intercambio catiónico de las bentonitas.....	47
Figura 4-3: FTIR de los minerales arcillosos. ....	48

Figura 4-4: Termogramas (TG en líneas llenas) y DTG (en líneas punteadas) correspondientes de los minerales arcillosos T5, BCB, TAE, BSAM. ....	51
Figura 4-5: Mapa del potencial electrostático para la molécula de cianidina-3-glucósido (Castañeda Ovando, et al., 2005). ....	52
Figura 4-6: Efecto de la variación del pH en la coloración de las soluciones de Antocianinas. ....	53
Figura 4-7: Ensayos de estabilidad. Arriba, gráficos 1 y 2 muestran los barridos de soluciones a pH 11 a distintos tiempos, sometidos a los efectos de la luz (1) y la oscuridad (2). Abajo, los gráficos 3 y 4 representan los barridos de las soluciones ajustadas a pH 3, en presencia de luz (3) y oscuridad (4). ....	54
Figura 4-8: Concentración de ACy medida en relación de dilución 0,25:5 mL en función del tiempo. ....	55
Figura 4-9: Cinéticas de adsorción de las ACy sobre montmorillonitas naturales TAE, T5, BSAM y BCB a pH 3 y su correspondiente ajuste al modelo pseudo segundo orden. ....	56
Figura 4-10: Isotermas de adsorción de ACy sobre montmorillonitas naturales TAE, T5, BSAM y BCB a pH 3 y su correspondiente ajuste a los modelos de Langmuir (en línea continua) y de Sips (en línea discontinua). ....	58
Figura 4-11: Isotermas de adsorción para el mineral arcilloso TAE a dos pH distintos. A la izquierda a pH 3 y a la derecha a pH 4,5. ....	61
Figura 4-12: Difractograma de los minerales arcillosos y su organoarcilla ACy-Mt. ....	62
Figura 4-13: Estructura química de la antocianina mayoritaria en el repollo morado. A la izquierda se observa el largo y el ancho y a la derecha se observa el espesor. ....	64
Figura 4-14: Esquema de adsorción de ACy sobre montmorillonita. Extraído de (Rodríguez Ameijide, 2018). ....	65
Figura 4-15: Espectros FTIR de las arcillas y sus complejos ACy-Mt. ....	66
Figura 4-16: Isoterma de adsorción de vapor de agua para las bentonitas naturales. ....	68
Figura 4-17: Curvas de adsorción de Vapor de Agua para todas las especies analizadas. ....	69

## Índice de tablas

Tabla 3-1: Clasificación estructural de los filosilicatos, modificada de Rodríguez Ameijide, 2018 basada en Fernandez, 2015. ....	10
Tabla 3-2: Tipos de sustituyentes en el anillo B que da origen a los 6 tipos de Agliconas, de acuerdo con Von Elbe y Schwartz, 2000 y Durst y Wrolstad, 2001. Basado en Rodríguez Ameijide, 2018. ....	14
Tabla 4-1: Asignaciones características de DRX para las bentonitas naturales. Fuente original: (Rodríguez Ameijide, 2018). ....	45
Tabla 4-2: Composición porcentual de las muestras ensayadas. Fuente original: (Rodríguez Ameijide, 2018). ....	45
Tabla 4-3: Composición química elemental en % en peso expresada como óxidos. ....	46
Tabla 4-4: Índice de hinchamiento de las bentonitas estudiadas. Fuente: (Rodríguez Ameijide, 2018) ....	49
Tabla 4-5 Porcentaje de pérdida de peso total durante el ATG para cada muestra ensayada. ....	52
Tabla 4-6: Parámetros obtenidos para la cinética de adsorción de ACy a pH 3 para los modelos de pseudo-primer orden y pseudo segundo orden. ....	57
Tabla 4-7: Parámetros calculados los tres modelos e isotermas de adsorción de ACy sobre arcillas. ....	60
Tabla 4-8: Espaciados basales calculados a partir de los difractogramas. ....	63
Tabla 4-9: Asignaciones correspondientes a los minerales arcillosos y antocianina de acuerdo con autores. ....	67

## 1. Introducción

El desarrollo sustentable busca satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer sus propias necesidades e impacta en ejes ambientales, económicos y sociales. Este concepto ha nacido en los últimos años a partir de una creciente preocupación por la contaminación ambiental y la búsqueda de maneras de mitigarla y prevenirla. De la mano de lo que representa el desarrollo sustentable, existe también una creciente tendencia por mejorar la calidad de vida de las personas mediante la implementación de buenos hábitos alimenticios, que incluyan alimentos ricos en vitaminas y antioxidantes naturales.

Las antocianinas son compuestos orgánicos que se encuentran en los pétalos de las flores y en las frutas (Kohno, *et al.*, 2009; Goto y Kondo, 1991). Son responsables de su coloración. Al ser compuestos naturales, no tóxicos, pueden ser utilizados como tintes naturales de alimentos. Sin embargo, la durabilidad de la coloración no es satisfactoria para uso práctico ya que los productos son fácilmente decolorados debido a la estabilidad de la molécula cuando es expuesta a la luz (Kohno, *et al.*, 2009; Bakowska, *et al.*, 2003; Torskangerpoll y Andersen, 2004) o a condiciones básicas (Brouillard y Delaporte, 1977; Brouillard y Dubois, 1977). Desde el punto de vista de la salud, existe un creciente interés por la investigación de estos pigmentos, dado que se ha encontrado que dichos componentes tienen una serie de efectos positivos que incluyen reducción de enfermedades coronarias, efectos anticancerígenos, antitumorales, antiinflamatorios, antidiabéticos, mejora de la agudeza visual y antineurodegenerativo (Garzón, 2008; Wiczowski, *et al.*, 2013).

Las arcillas son materiales naturales, constituidos principalmente por minerales de pequeño tamaño de partícula, que son plásticos con el contenido apropiado de agua y se endurecen al ser secados o calcinados (Moore y Reynolds, 1997). Existen diversos tipos de minerales arcillosos, dentro de los cuales los más comunes son los filosilicatos, conformados por la fracción fina de rocas, sedimentos y suelos y por lo tanto, es común que se encuentren en su estructura compuestos inorgánicos y materia orgánica. Las bentonitas son una roca componente del suelo que se encuentra compuesta principalmente por un mineral arcilloso del grupo de los filosilicatos denominado montmorillonita.

Desde el punto de vista económico, se conoce que la República Argentina se encuentra posicionada como el segundo productor de bentonita de América del Sur (Brown, *et al.*, 2018). Dentro de la producción nacional, la provincia de Río Negro

representa casi el 50% de la producción total debido a que contiene uno de los mayores yacimientos de bentonita de nuestro país, ubicado en el departamento de General Roca. Las bentonitas extraídas en esta región son generalmente sódicas y de alta pureza en montmorillonita. Por su gran abundancia y propiedades fisicoquímicas, han sido y son actualmente, utilizadas en numerosas aplicaciones industriales tales como cerámica, fluidos de inyección de pozos de petróleo, arenas de moldeo para fundición y clarificantes de vinos, entre otras. Ante esto, estudios que amplíen el conocimiento sobre nuevas aplicaciones de las bentonitas regionales son de gran interés, dado que aportarían un valor agregado a las mismas lo que, a su vez, podría impactar de forma beneficiosa en la industria minera regional.

Desde el punto de vista ambiental y a nivel mundial, los filosilicatos más estudiados como adsorbentes son las esmectitas y las caolinitas, existiendo un gran número de reportes de su comportamiento, tanto en forma natural como tratadas, para retener contaminantes emergentes presentes en el agua. Las bentonitas regionales, tanto naturales como modificadas, han mostrado muy buena capacidad de remover fungicidas y antibióticos desde medios acuosos pudiendo ser una posible respuesta a estas problemáticas ambientales (Lombardi, *et al.*, 2003 ; Parolo, *et al.*, 2008, 2010 ; Roca Jalil, *et al.*, 2013, 2014, 2015, 2017, 2018).

El buen comportamiento de este tipo de materiales como adsorbentes, asociado al hecho que son inocuos, económicos y amigables con el ambiente, ha fomentado su evaluación en otras áreas de aplicación. Un ejemplo de esto es el gran número de reportes que proponen utilizarlos en la industria farmacéutica como excipientes, ingredientes o como posibles vehiculizadores de diferentes tipos de principios activos (Jayrajsinh S. *et al.*, 2017; ul Haque y Nasar, 2018).

La utilización de bentonitas naturales como adsorbentes desde medios acuosos requiere considerar su comportamiento coloidal dado que su capacidad adsorbente se encuentra directamente relacionada con la misma. Cuando la concentración de arcilla en la dispersión es alta, puede flocular y los sitios superficiales disponibles para la adsorción son bajos mientras que, a bajas concentraciones, el material puede delaminarse dificultando considerablemente su separación del medio. Este comportamiento limita la utilización de los materiales naturales, generando un encarecimiento del proceso o, especialmente, una baja efectividad de este según las condiciones de trabajo. En respuesta a esta problemática, existe la posibilidad de mejorar el proceso de adsorción y separación mediante la modificación del material natural adsorbiendo alguna especie que aumente

sus propiedades hidrofóbicas. Existen diferentes tipos de modificaciones posibles, una de ellas fue ampliamente estudiada en el grupo de trabajo en el que se llevó a cabo este Proyecto Integrador Profesional (PIP), que es la pilarización para obtener arcillas pilareadas (PILC, por sus siglas en inglés Pillared Interlayer Clays). Este proceso consiste en intercambiar los cationes propios del material natural por oligocaciones inorgánicas de algún metal a elección y, mediante un tratamiento térmico, generar una estructura micro-mesoporosa resistente a la temperatura y de mayor hidrofobicidad (Roca Jalil, *et al.*, 2013, 2014, 2017, 2018).

Otra posibilidad de modificación del material natural consiste en utilizar para ese intercambio cationes orgánicos, obteniendo lo que se denomina organoarcillas (OC por sus siglas en inglés de Organo Clays) (He, *et al.*, 2014; Guégan, 2019). Como su nombre lo indica, una OC se obtiene mediante intercambio de los cationes propios de interlámina de los materiales naturales por cationes orgánicos, dentro de los cuales los que han sido más ampliamente estudiados son los surfactantes catiónicos del tipo de sales de amonio cuaternarias (Okada y Ogawa, 2011; Park, *et al.*, 2011; Zhu, *et al.*, 2019). Como consecuencia, se obtienen materiales con comportamientos coloidales diferentes a los materiales naturales y con estructuras porosas considerablemente distintas a las obtenidas para las PILC. Asimismo, debido a su mayor hidrofobicidad, estos materiales pueden ser apropiados para la retención de sustancias orgánicas menos polares ya sea en aplicaciones ambientales o relativas a la salud (Lee y Tiwari, 2012; Zhu, *et al.*, 2016; Awad, *et al.*, 2019; Okada y Ogawa, 2011; Park, *et al.*, 2011; Zhu, *et al.*, 2019).

Se tiene la hipótesis de que la síntesis de organoarcillas a partir de bentonitas patagónicas permitirá obtener materiales considerablemente más hidrofóbicos y con posibilidades de retener contaminantes emergentes o principios activos de baja polaridad, favoreciendo la adsorción de estos y facilitando la separación del adsorbente del medio acuoso.

Ante esto, y considerando que existen pocos reportes de OC obtenidas a partir de materiales regionales, en el presente PIP se propuso ampliar el conocimiento sobre la síntesis y caracterización de este tipo de materiales. La modificación seleccionada profundizará sobre la interacción de las bentonitas de la región del Alto Valle de Río Negro-Neuquén con antocianinas del repollo morado en solución acuosa. Estudios preliminares evidencian la posibilidad de sintetizar estos materiales y, en este sentido, se espera avanzar en el conocimiento sobre las propiedades de los complejos de adsorción obtenidos. Además, se espera obtener materiales que evidencien mayor hidrofobicidad

mejorando su comportamiento en medios acuosos y con posibilidades de ser evaluado tanto como adsorbente de contaminantes como vehiculizador de antocianinas como principio activo (Funes, *et al.*, 2020; Naranjo, *et al.*, 2013; Ibarguren, *et al.*, 2014).

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar organoarcillas a partir de bentonitas naturales patagónicas y antocianinas; y evaluar la posibilidad de utilizarlas como vehiculizadores de este principio activo.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Seleccionar los materiales naturales con propiedades adecuadas para su modificación utilizando como criterio de selección los estudios previos realizados en el grupo de trabajo.
- Realizar estudios de adsorción de antocianina sobre bentonitas naturales tales como cinéticas e isothermas de adsorción.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y análisis termogravimétrico (ATG), con el fin de detectar interacciones entre el adsorbente y el adsorbato.

## 3. Materiales y Métodos:

### 3.1. Materiales: Minerales arcillosos

Los minerales arcillosos son los constituyentes principales de los distintos tipos de suelos, cumpliendo un rol fundamental en características tales como su textura, porosidad y permeabilidad, entre otras. Comúnmente se denominan arcillas y de una forma general este término refiere a materiales naturales, constituidos principalmente por minerales de pequeño tamaño de partícula, que son plásticos con el contenido apropiado de agua y se endurecen al ser secados o calcinados (Moore y Reynolds Jr., 1997). Existen diferentes tipos de minerales arcillosos, los más comunes son los filosilicatos, conformados por la fracción fina de rocas, sedimentos y suelos y que generalmente están acompañados por otros compuestos inorgánicos y materia orgánica, dependiendo de su procedencia. Debido a su gran abundancia y propiedades fisicoquímicas, las arcillas han sido utilizadas en numerosas aplicaciones industriales tales como cerámica, fluidos de

inyección de pozos de petróleo, petroquímica, arenas de moldeo para fundición y clarificantes de vinos, entre otros (Murray, 2000).

Bentonita se denomina a la roca componente del suelo que se encuentra constituida principalmente por el mineral arcilloso montmorillonita y que pertenece, a su vez, al grupo de filosilicatos denominados esmectitas (Murray, 2000).

En las últimas décadas se han desarrollado estudios que han aportado información acerca de nuevas aplicaciones asociadas a su destacado comportamiento como adsorbentes de diversas sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas. En este sentido, han sido evaluados en múltiples aplicaciones ambientales especialmente como adsorbentes de contaminantes emergentes en su forma natural o modificados (Lee y Tiwari, 2012; Zhu, *et al.*, 2016; Awad, *et al.*, 2019; Quesada, *et al.*, 2019) y por esta misma razón han sido utilizados en la industria farmacéutica como excipientes, ingredientes activos y actualmente como posibles vehiculizadores de diferentes tipos de fármacos (Carretero, *et al.*, 2013; De Sousa Rodrigues, *et al.*, 2013; Jayrajsinh, *et al.*, 2017; Moraes, *et al.*, 2017; ul Haque y Nasar, 2018).

Las bentonitas estudiadas en el presente trabajo fueron provistas por dos yacimientos regionales, uno situado en la periferia del Lago Pellegrini, a cargo de la empresa Bentonita del Lago, del cual provienen las muestras denominadas TAE y T5 y, por otro lado, Minera José Cholino e Hijos SRL correspondiente al área del Alto Valle, de donde proceden las muestras BSAM y BCB. A todas se les realizaron análisis para su caracterización, con el objetivo de conocer su estructura y composición. Los análisis realizados incluyen Difracción de rayos X (DRX), Fluorescencia de rayos X (FRX), Capacidad de intercambio catiónico (CIC), Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) e Índice de hinchamiento (Rodríguez Amejjide, 2018).

### 3.1.1. Arcillas naturales

Las arcillas naturales han sido utilizadas por el hombre desde la antigüedad. Se utilizaron en alfarería desde el 7000 A.C. y en cerámica a partir del siglo IX. Actualmente muchos autores la consideran como un material del siglo XXI por su abundancia, bajo costo y por ser amigables con el medio ambiente. Por esta misma razón se utilizan en industrias metalúrgica, petroquímica, farmacéutica, cerámica, cementera, etc. Mientras que para un ceramista la arcilla es un material natural que cuando se mezcla con agua en

la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica, para un sedimentólogo es un término granulométrico que abarca los sedimentos de grano inferior a 2 $\mu$ m.

El término arcilla es amplio y no tiene una definición única, sino que depende de quién lo defina y del uso que se le dé al material (Fernandez, 2015; Roca Jalil, 2010; Rodríguez Amejjide, 2018). La definición a la cual se hace referencia en el presente trabajo es la que surgió en el año 1995 por la *Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (AIPEA)* y la *Clay Minerals Society (CMS)*: “Una arcilla es un material natural compuesto fundamentalmente por minerales de grano fino, el cual es generalmente plástico con el contenido apropiado de agua y se endurece cuando se lo seca al aire o calcina” (Guggenheim y Martin, 1995).

Los principales elementos químicos que componen a los minerales arcillosos son Silicio (Si), Hidrógeno (H), Aluminio (Al) y Oxígeno (O). En menor proporción contienen Sodio (Na), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Hierro (Fe), entre otros. Estos elementos se combinan formando unidades estructurales tetraédricas u octaédricas. Como puede observarse en la Figura 3-1A, las unidades tetraédricas consisten en un catión tetraédrico, generalmente Silicio, ubicado como átomo central, rodeado por cuatro átomos de oxígeno coordinados a este en los vértices. Por otro lado, observando la misma Figura 3-1B, las unidades octaédricas consisten en un catión octaédrico central, generalmente Aluminio, rodeado por seis átomos de Oxígeno ya sea en forma Al-O, o bien Al-(OH). Luego, estas unidades a su vez se combinan para dar origen a hojas tetraédricas (T) u octaédricas (O).

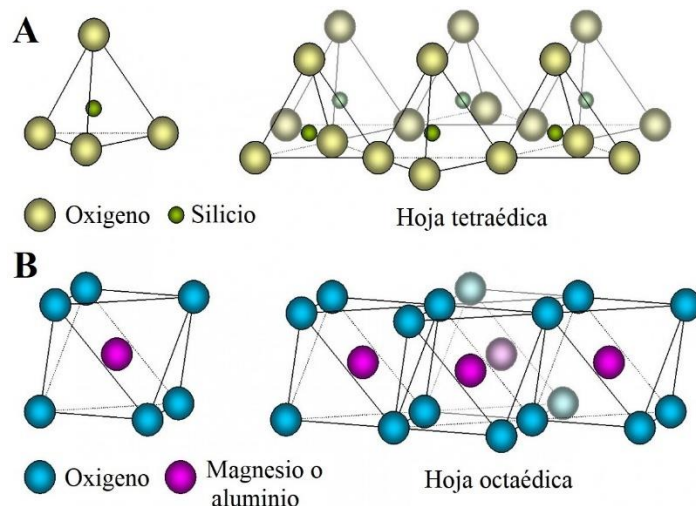


Figura 3-1: Estructura de las hojas tetraédricas y octaédricas en filosilicatos. Adaptado de Brigatti, et al., 2013.

Las hojas tetraédricas se forman mediante la coordinación de tres de los vértices del tetraedro con sus vecinos en una extensión infinita, constituyendo una red hexagonal bidimensional, y cuya unidad estructural es  $(\text{SiO}_4)^4-$ . En el caso de las hojas octaédricas, sus bordes se comparten como se muestra en la [Figura 3-1B](#), también formando redes bidimensionales. Cuando el aluminio, cuyo número de valencia es +3, es el catión presente en las hojas octaédricas, solo dos tercios de las posiciones posibles están completas para balancear las cargas y, por lo tanto, al mineral se lo denomina dioctaédrico. Cuando el magnesio, con número de valencia +2, es el catión presente todas las posiciones están cubiertas para balancear las cargas y al mineral se lo denomina trioctaédrico ([Murray, 2000](#)).

Como estas estructuras bidimensionales se combinan apilándose para formar los distintos minerales arcillosos en forma de láminas, se los denomina filosilicatos. Esta palabra hace referencia a este tipo de estructura, ya que del griego “*filos*” significa hoja ([Roca Jalil, et al., 2015](#); [Rodríguez Ameijide, 2018](#); [Jaques, 2020](#)).

Cuando el Silicio es reemplazado por Aluminio en las hojas tetraédricas, y el Aluminio por cationes divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ ) en las hojas octaédricas, tienen lugar las denominadas sustituciones isomórficas. Este fenómeno genera déficit de carga en las láminas formadas y para ser compensados son atraídos otros iones, cationes interlaminares, que se introducen entre las láminas. Los más frecuentes son alcalinos ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) o alcalinotérreos ( $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ). Luego, las hojas se mantienen unidas por los cationes de la interlámina, determinando así sus propiedades superficiales y coloidales ([Jaques, 2020](#); [Rodríguez Ameijide, 2018](#)).

### 3.1.2. Clasificación de los minerales arcillosos

A pesar de que las arcillas se componen de hojas octaédricas y tetraédricas como unidades base, su estructura y composición puede variar en gran medida. Esto se debe principalmente al arreglo y composición de las hojas, lo cual impacta en sus propiedades físicas y químicas ([Murray, 2000](#)).

En primer lugar, los minerales arcillosos pueden clasificarse dependiendo de la organización espacial de las hojas de las arcillas. El tipo 1:1 o TO, está constituido por láminas formadas por una hoja tetraédrica unida a una octaédrica, un ejemplo de este tipo bilaminar sería la Caolinita. Por otro lado, el tipo 2:1 o TOT, consiste en una hoja octaédrica central, unida a dos hojas tetraédricas, las esmectitas son un claro ejemplo de

este tipo trilaminar. El tipo mixto, que incluye a las cloritas, se compone de una estructura 2:1 y una hoja octaédrica adicional. Finalmente, los de tipo fibroso, o de estructura en cadena, consisten en mezcla de hojas tipo 1:1 y 2:1. Ejemplos de este último tipo son la Sepiolita y la Palygorskita (Rodríguez Ameijide, 2018; Jaques, 2020).

En términos generales, la Figura 3-2 muestra la clasificación de los minerales arcillosos propuesta por Grim (1968), la cual es una base para marcar la nomenclatura y las diferencias entre los mismos.

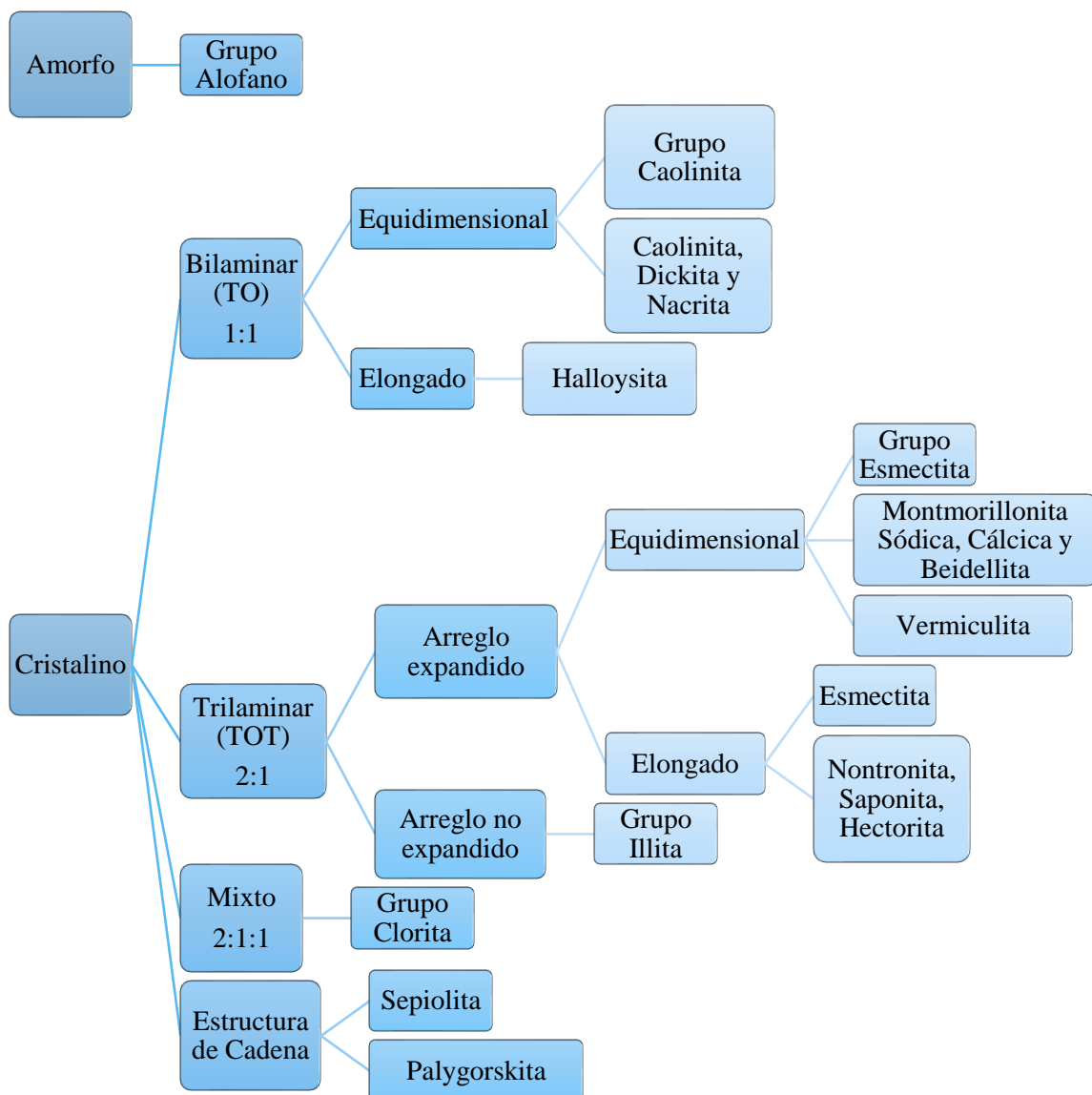


Figura 3-2: Clasificación de los minerales arcillosos. Basado en Murray, 2000.

Otro tipo de clasificación, propuesta por la mencionada AIPEA, se presenta en la **Tabla 3-1** la cual se basa en el tipo de apilamiento, tipo de catión en la hoja octaédrica y la carga neta estructural de los diversos tipos de minerales arcillosos ([Rodríguez Amejjide, 2018](#)).

*Tabla 3-1: Clasificación estructural de los filosilicatos, modificada de Rodríguez Amejjide, 2018 basada en Fernández, 2015.*

<b>Tipo</b>	<b>Dioctaédricos</b>		<b>Trioctaédricos</b>		<b>Carga Neta Laminar</b>
<b>Bilaminar TO 1:1</b>	Canditas	Caolinita	Serpentina	Antigorita	X=0
		Nacrita		Crisoltilo	
		Dickita		Lizardita	
		Halloysita		Bertierina	
<b>Trilaminar TOT 2:1</b>	Pirofilita		Talco		X=0
	Esmectitas	Montmorillonita	Esmectitas	Saponita	X=0,2-0,6
		Beidellita		Hectorita	
		Nontronita			
	Vermiculitas		Vermiculitas		X=0,6-0,9
	Ilitas		Ilitas		X=0,9
Micas	Moscovita	Micas	Biotita	X=1	
	Paragonita		Flogopita		
			Lepidolita		
<b>Mixto TOTO 2:1:1</b>	Cloritas		Cloritas		X= Variable
<b>Fibrosos</b>	Paligorskita		Sepiolita		

### 3.1.3. Esmectitas

La variedad de las esmectitas es de interés para el presente estudio, dado que la materia prima para la formación de organoarcillas provistas generalmente presentan alta pureza en Montmorillonita, la cual es un tipo de Esmectita.

Los principales minerales que abarca el grupo de las esmectitas son:

- Montmorillonita Sódica
- Montmorillonita Cálrica
- Saponita (Montmorillonita con Magnesio)

- Nontronita (Montmorillonita con Hierro)
- Hectorita (Montmorillonita con Litio)
- Beidellita (Montmorillonita con Aluminio)

Estos minerales arcillosos se componen de dos hojas tetraédricas con una hoja octaédrica central (Tipo TOT). Tanto las moléculas de agua como los cationes pueden ocupar el espacio entre las hojas. La distribución teórica, sin considerar sustituciones isomórficas, es la que se muestra en la [Figura 3-3](#), generando así una estructura neutra cuya fórmula teórica es  $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$  y la composición teórica es de 66,7% de  $SiO_2$ , 28,3% de  $Al_2O_3$  y 5% de  $H_2O$ . Sin embargo, en las esmectitas existe una considerable sustitución en las hojas octaédricas y algunas en las tetraédricas. Si las posiciones octaédricas están principalmente cubiertas por Aluminio, el mineral es Beidellita; si están cubiertas por magnesio, el mineral es saponita; y si están cubiertas por hierro, el mineral es Nontronita. Las esmectitas más comunes son las Montmorillonitas cálcicas, cuya deficiencia de carga es balanceada por los cationes de Calcio y agua interlaminares, su espacio basal es de 14.2 Å. Finalmente, las montmorillonitas sódicas tienen un espacio basal de 12.2 Å y su deficiencia de carga es balanceada por iones sódicos y agua interlaminares ([Murray, 2000](#)).

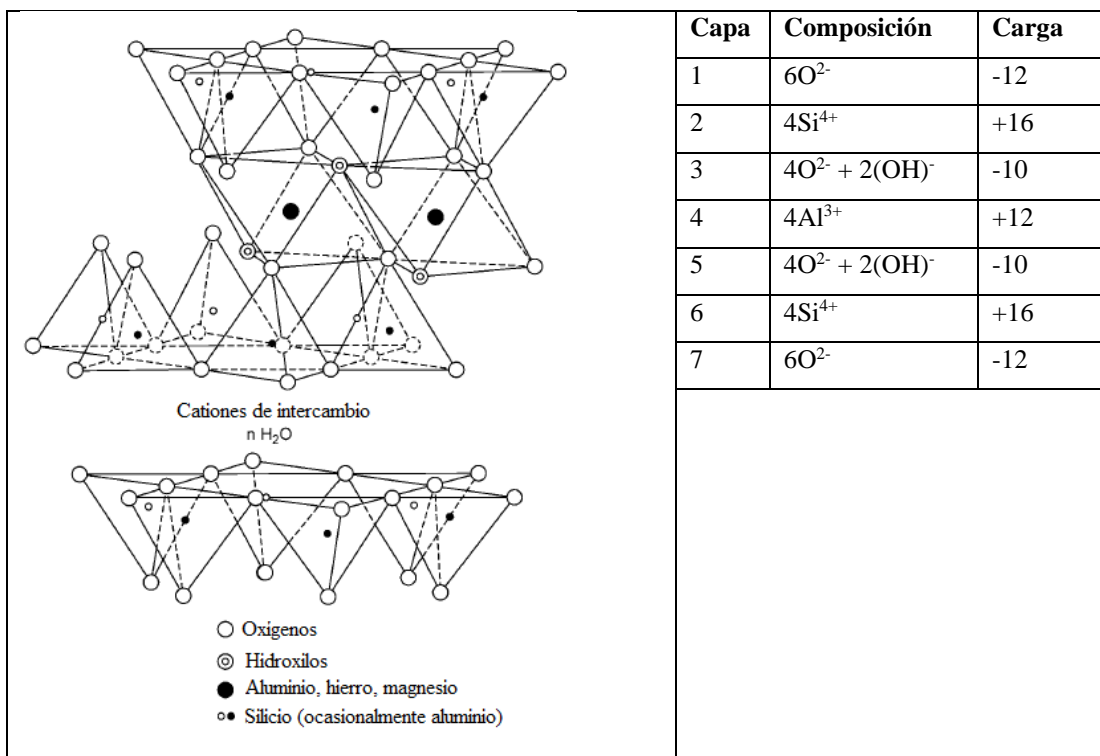


Figura 3-3: Estructura de las montmorillonitas. Adaptado de [Murray, 2000](#).

### 3.2. Adsorbible: Antocianinas

Las antocianinas son especies pertenecientes al subgrupo de los flavonoides, siendo estos un importante grupo de los compuestos fenólicos (Figura 3-4). El vocablo antocianina deriva de las palabras griegas *anthos*, que significa flor y *kyanos*, que hace referencia al color azul (Von Elbe y Schwartz, 2000).

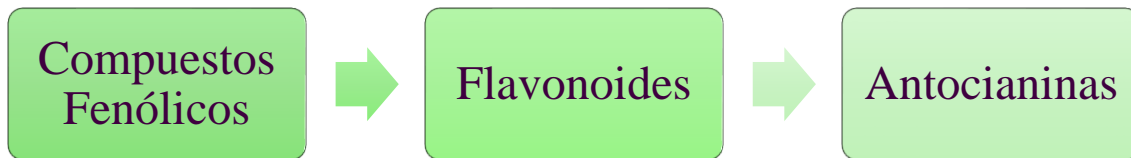


Figura 3-4: Subclasificación de los compuestos fenólicos.

Las antocianinas son pigmentos de origen vegetal, responsables de su coloración, que abarcan tonalidades tales como azul, púrpura, violeta, magenta, rojo y naranja de diversas frutas, verduras y cereales (Garzón, 2008; Von Elbe y Schwartz, 2000). Esta pigmentación también las convierte en sustancias idóneas a ser utilizadas como indicadores naturales de pH (Rodríguez Amejjide, 2018). En los últimos años, ha existido un creciente interés por el estudio científico de estos componentes en aspectos relacionados a la salud, debido a su probable función en la reducción de enfermedades coronarias, cáncer, diabetes, efectos antiinflamatorio y mejoramiento de la agudeza visual y comportamiento cognitivo. Por lo tanto, las antocianinas podrían otorgar un valor agregado en productos aptos para el consumo humano (Garzón, 2008; Wiczowski, *et al.*, 2013).

De acuerdo con estudios de distintos autores, los principales factores que afectan a la estabilidad de las antocianinas son el pH, la temperatura y la concentración de oxígeno (Von Elbe y Schwartz, 2000).

#### 3.2.1. Estructura de las Antocianinas

Los flavonoides se caracterizan por su esqueleto carbonado  $C_6C_3C_6$  como se muestra en la Figura 3-5.

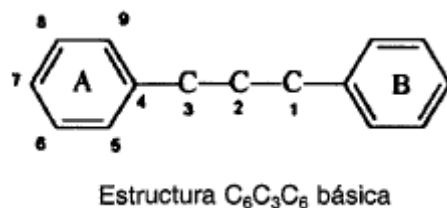


Figura 3-5: Estructura básica de los flavonoides, extraído de Von Elbe y Schwartz, 2000.

Entonces, de acuerdo con los autores Von Elbe y Schwartz (2000) en el libro “La Química de Los Alimentos”, dentro de los Flavonoides se encuentran los subgrupos Flavononas y los Flavanos. El subgrupo de las Flavononas incluye: Chalconas, Flavanonas, Flavonas, Flavanoles y Flavonoles. Por otro lado, dentro del subgrupo de los Flavanos, se encuentran las Catequinas y las Antocianidinas, siendo estas últimas los compuestos de interés para el presente proyecto (ver Figura 3-6).

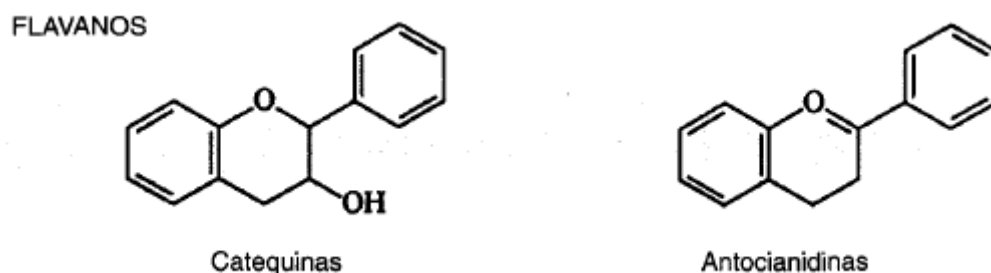


Figura 3-6: Estructura de los Flavanos, extraído de Von Elbe y Schwartz, 2000.

Dentro de cada grupo existen diversos compuestos, dependiendo de los sustituyentes de los anillos A y B (Von Elbe y Schwartz, 2000).

Químicamente, las antocianinas son glucósidos de antocianidinas, pertenecientes a la familia de los flavonoides, compuestos por dos anillos aromáticos A y B unidos por una cadena de 3 C (Garzón, 2008). Su estructura básica es 2-fenilbenzopirilo de la sal de flavilio. Cuando se hidroliza la cadena de azúcar de una antocianina, la aglicona (el producto sin azúcar de la hidrólisis) se conoce con el nombre de antocianidina (Von Elbe y Schwartz, 2000).

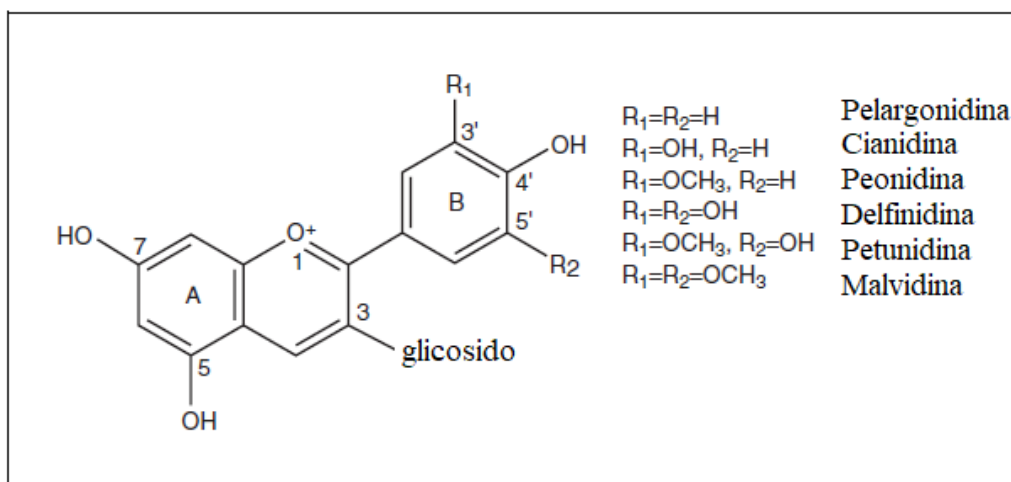


Figura 3-7: Estructura general de las Antocianinas, modificado de *Durst y Wrolstad (2001)*.

Las antocianinas presentes en la naturaleza contienen diversas antocianidinas, pero en los alimentos ordinariamente existen sólo seis (*Von Elbe y Schwartz, 2000*). Teniendo en cuenta la estructura molecular de las antocianinas que se muestra en la *Figura 3-7*, las posibles sustituciones que puede sufrir la molécula en el anillo B son las que se muestran en la *Tabla 3-2*.

Tabla 3-2: Tipos de sustituyentes en el anillo B que da origen a los 6 tipos de Agliconas, de acuerdo con *Von Elbe y Schwartz, 2000* y *Durst y Wrolstad, 2001*. Basado en *Rodríguez Ameijide, 2018*.

Aglicona	Sustitución		$\lambda_{max}$ (nm)
	R1	R2	Espectro Visible
<i>Pelargonidina</i>	H	H	494 (naranja)
<i>Cianidina</i>	OH	H	506 (naranja-rojo)
<i>Delfinidina</i>	OH	OH	508 (azul-rojo)
<i>Peonidina</i>	OCH <sub>3</sub>	OH	506 (naranja-rojo)
<i>Petunidina</i>	OCH <sub>3</sub>	H	508 (azul-rojo)
<i>Malvidina</i>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	510 (azul-rojo)

La coloración de las antocianinas depende del número y orientación de sus grupos R. A mayor sustituyentes hidroxilos, la molécula presenta tonalidades que son más azuladas; mientras que incrementos en grupos metoxilo producen coloraciones rojizas. (*Garzón, 2008*).

Naturalmente, las antocianinas consisten en antocianidinas con sustituciones glicosídicas en las posiciones 3 y/o 5 con mono, di, o trisacáridos que incrementan su solubilidad y estabilidad (Rodríguez Amejjide, 2018).

### 3.2.2. Efecto del pH

El pH del medio que contenga a la antocianina puede afectar tanto a su estabilidad como a su estructura. A pH inferior a 3, su estructura predominante es la de catión flavilio estable de color rojo intenso. Mientras que la acidez favorece la estabilidad de esta, a valores de pH altos se produce la desprotonación y adición de agua en la posición 2, dando lugar a la formación de la pseudobase carbinol o hemicetal (B), a medida que aumenta el pH, la estructura varía. A valores de pH superiores a siete se presentan las formas quinonidales (A, A-) de color púrpura que se degradan rápidamente por oxidación con el aire alcanzando la forma chalcona (C), o de cadena abierta, o bien, a valores de pH superiores a 10 (ver Figura 3-8). Estas formas son incoloras y bastante inestables. (Garzón, 2008).

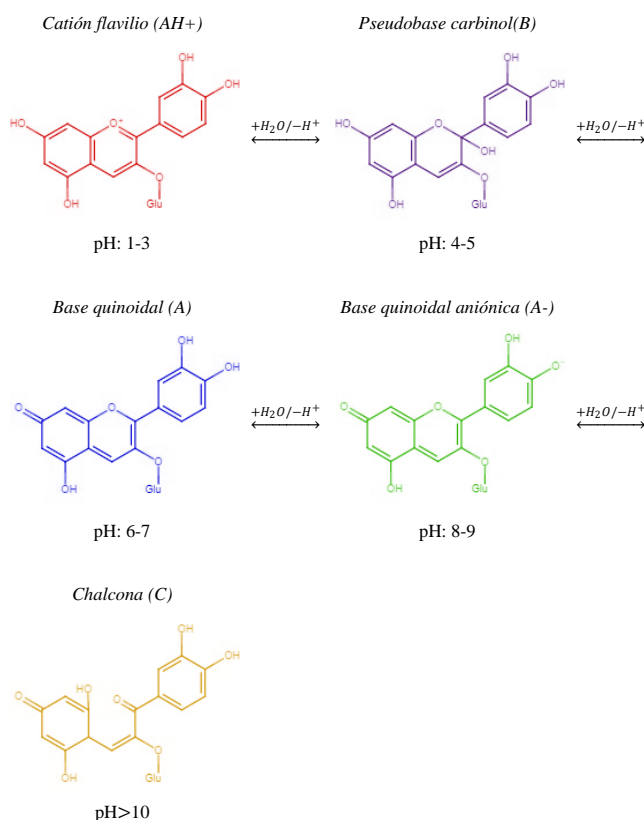


Figura 3-8: Transformaciones Estructurales de la Cianidina en función del pH, basado en Rodríguez Amejjide, 2018.

### 3.2.3. Efecto de la temperatura

En general, las características estructurales que producen a un aumento de estabilidad a bajos valores de pH también llevan a un aumento de estabilidad térmica. Por ejemplo, las antocianidinas altamente hidrolizadas son menos estables que las metiladas, glicosiladas o acetiladas (Von Elbe y Schwartz, 2000). El aumento de temperatura puede producir la pérdida del azúcar glicosilante en la posición 3 de la molécula y apertura del anillo, formando así chalconas incoloras (Garzón, 2008).

El calor desplaza el equilibrio hacia la chalcona y la reacción inversa es más lenta que la reacción directa.

### 3.2.4. Efectos de la concentración, actividad y oxígeno.

Existen estudios que demuestran que, a una misma concentración, la estabilidad de la molécula es independiente de la estructura de la antocianina. Al aumentar la concentración, se presentan fenómenos de autoasociación entre dos cationes flavilio, dos formas hemiacetales, dos bases quinoidales, e inclusive una base quinoidal y un catión flavilio, protegiendo así a la molécula de antocianina.

Otro efecto importante es el de la actividad del agua, si esta es muy alta, causa degradación de las antocianinas, probablemente por una mayor interacción entre el agua y el catión flavilio para formar el hemiacetal (Garzón, 2008).

Finalmente, las antocianinas son susceptibles al oxígeno molecular, debido a la naturaleza insaturada de sus estructuras (Von Elbe y Schwartz, 2000).

### 3.2.5. Extracción de Antocianinas

Existen estudios que demuestran que es posible extraer antocianinas (ACy) del repollo morado en solventes como agua, soluciones de ácido clorhídrico y soluciones acuosas de etanol, demostrando un alto rendimiento en soluciones de un 4% v/v de HCl, como así también en etanol al 50% v/v (Chandrasekhar, *et al.*, 2012). Sin embargo, en el presente estudio se utilizó agua destilada como solvente, manteniendo la representatividad de los resultados con los expuestos en estudios previos por el grupo de trabajo (Rodríguez Ameijide, 2018).

El método de extracción de antocianinas empleado se conoce como método de extracción simple en el cual se extrajeron ACy de la planta de repollo morado de elevada coloración en una relación 0,6 g/mL de agua destilada.

La técnica consistió en enjuagar las hojas del repollo con agua destilada, seleccionando a aquellas de mayor coloración, pesar y adicionar la cantidad de solvente adecuada a la relación mencionada. Luego, se calentó el sistema hasta ebullición y se dejó 45 minutos tapado con papel aluminio. Para llevar a cabo el proceso de calentamiento se utilizó un agitador magnético marca Velp Científica modelo Arex digital con placa calefactora y sonda PT100.

Luego, mediante el método de tría, se separaron las hojas sólidas del repollo de la solución y finalmente se filtró al vacío utilizando inicialmente un filtro membrana de 3 micrones, y posteriormente uno de 0,45 micrones.

### 3.3. Técnica de cuantificación de Antocianinas: Método de Diferencial de pH

#### 3.3.1. Análisis por espectrofotometría UV-Vis

Las moléculas de antocianinas presentan diversas formas estructurales al variar la acidez del medio en el que se encuentran, por lo tanto, son útiles como indicadores naturales del pH ya que presentan distintas soluciones coloreadas al variar la estructura del grupo cromóforo que se detecta en la región del espectro electromagnético comprendida entre los 200 nm hasta los 800 nm.

El aumento de sustituyentes en la molécula de antocianina da un color más intenso siendo la intensidad del color el resultado de un cambio batocrómico (mayor longitud de onda), lo que significa que la banda de absorción se desplaza desde el violeta hacia el rojo. Los efectos batocrómicos son causados por grupos auxocromos. Los grupos auxocromos son donadores de electrones, en este caso son los grupos hidroxilo y metoxilo, siendo mayor el efecto para el caso del último (Von Elbe y Schwartz, 2000). Los espectros de las antocianinas se caracterizan por tener dos bandas separadas, una entre 480 nm y 550 nm y otra entre 240 nm y 285 nm (Castañeda Ovando, *et al.*, 2005). Sumando a la identificación de la antocianina, la espectroscopia de absorción molecular en la región del ultravioleta y visible también permite la cuantificación de las antocianinas en solución acuosa a partir del método conocido como “Diferencial de pH”.

En este estudio, para efectuar los espectros de absorción de las antocianinas en solución acuosa se utilizó el espectrofotómetro T60 Visible Spectrophotometer de PG Instruments Limited, en la región electromagnética que abarca longitudes de onda desde 260 nm a 700 nm.

Existen estudios que demuestran que el repollo morado es rico en un tipo de antocianina en particular, denominada cianidina-3-diglucósido-5-glucósido (Ahmadiani, *et al.*, 2014; Ahmadiani, *et al.*, 2016). Sin embargo, los métodos de cuantificación de ACy se basan en los parámetros de la cianidina-3-glucósido utilizada como estándar (Giusty y Wrolstad, 2001). Mediante su peso molecular y su coeficiente de absorción relativa es posible cuantificar soluciones acuosas de antocianinas (Hrazdina, *et al.*, 1977; Chandrasekhar, *et al.*, 2012).

### 3.3.2. Cuantificación de soluciones acuosas de antocianinas: Método del diferencial de pH.

El método propuesto por Giusty y Wrolstad (2001) utilizado en el presente trabajo consistió en diluir una cierta cantidad de la solución de antocianina en soluciones ajustadas a pH 1 y buffer a pH 4,5, hasta un volumen final de 5 mL, en la razón de dilución adecuada a ser leída por el equipo. La solución ajustada a pH 1 consiste en KCl 0,025 M, mientras que el buffer a pH 4,5 se trata de una solución de Acetato de Sodio 0,4 M que constituye un equilibrio entre el acetato y el ácido acético. Dichas soluciones deben mantenerse en contacto con la solución de ACy por 15 minutos antes de ser leída y, finalmente se registra en cada una el valor de absorbancia a la longitud de onda de 530 nm (cercano a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorbancia de esta región para esta muestra). La concentración de antocianina estará dada por:

$$[ACy] = \frac{A \cdot M \cdot DF}{\epsilon \cdot l} \quad (3.1) \quad \left[ \frac{g}{L} \right] \approx \left[ \frac{mg}{mL} \right]$$

Sea M el peso molecular de la cianidina-3-glucosido (449,2 g.mol<sup>-1</sup>) la cual se utiliza como referencia en el método propuesto por Giusty y Wrolstad (2001) para la cuantificación de ACy,  $\epsilon$  el coeficiente de absorción molar (26900 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>), DF el factor de dilución y A la diferencia de absorbancias en cada uno de los sistemas (Chandrasekhar, *et al.*, 2012). El parámetro A se calcula como:

$$A = (A_{530nm} - A_{700nm})_{pH 1} - (A_{530nm} - A_{700nm})_{pH 4.5} \quad (3.2)$$

### 3.4. Técnicas de caracterización

#### 3.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Existen diversos ensayos que involucran al uso de la espectroscopía de rayos X. Esta se basa en la emisión, absorción, difusión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Estos ensayos son muy utilizados para la determinación tanto cualitativa como cuantitativa de diversos elementos químicos, siempre y cuando su número atómico sea superior al del Sodio (Skoog, *et al.*, 2001). En el presente trabajo se utilizaron tanto Difracción de Rayos X como Fluorescencia de Rayos X para caracterizar a los minerales arcillosos que actuarán como soporte de las organoarcillas.

La difracción de Rayos X (DRX) es una técnica mediante la cual es posible conocer información sobre las dimensiones cristalinas y secuencias de láminas de los minerales arcillosos. Además, es útil para obtener información de posibles heterogeneidades del material estudiado (Roca Jalil, 2015). También permite distinguir complejos de hidratación en las interláminas de las esmectitas (Brigatti, *et al.*, 2013). En este trabajo la DRX se utilizó tanto para conocer la composición mineralógica de las bentonitas naturales, su identificación y semi-cuantificación, como para evaluar los cambios frente a la posterior adsorción de ACy y formación de complejo entre el mineral arcilloso y la antocianina (ACy-Mt).

Al hablar de rayos X, se hace referencia a un tipo de radiación electromagnética, particularmente de elevada energía y corta longitud de onda, de acuerdo con la Figura 3-9. La misma se caracteriza por el frenado de electrones de alta energía o transiciones electromagnéticas generadas en orbitales internos de los átomos. Los rayos X comprenden desde  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å, sin embargo, su rango de aplicación es más acotado (de 0,1 Å a 25 Å). Se producen por el bombardeo de electrones desde el cátodo al ánodo. Generalmente el ánodo consiste en un bloque grande de Cobre, con un blanco metálico incrustado que puede estar constituido por: Molibdeno, Wolframio, Platino, Plata, Hierro, Cromo, Cobalto, Rodio, Escandio o Cobre. Este dispositivo se contiene en un tubo al alto vacío en el cual está instalado un cátodo de filamento de Wolframio incandescente (Skoog, *et al.*, 2001).

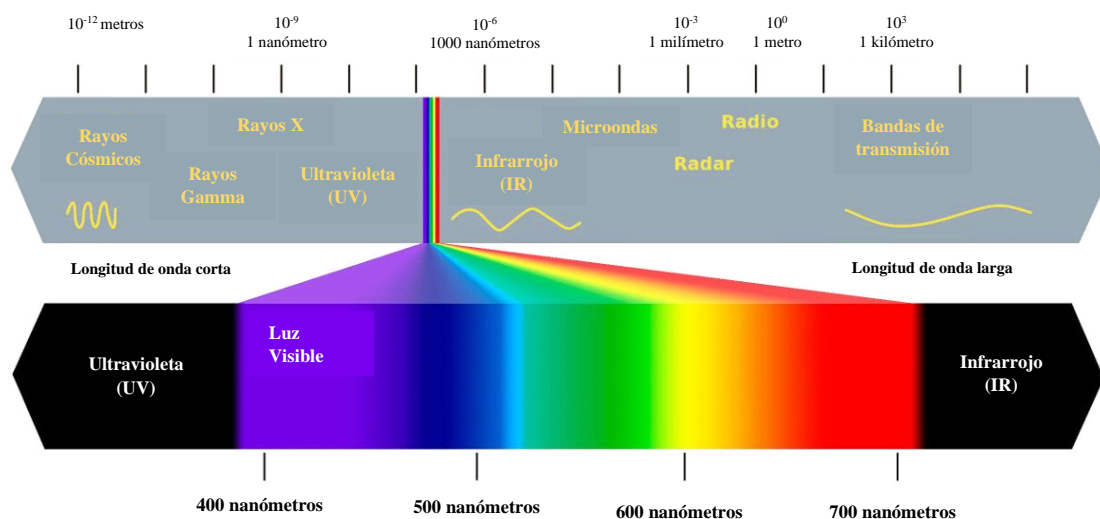


Figura 3-9: Espectro electromagnético.

La longitud de onda de los rayos X es del orden de los espacios interatómicos de los sólidos arcillosos (Roca Jalil, 2015). Cuando un haz de rayos X incide sobre el entorno ordenado de una estructura cristalina, esta actuará como una red de difracción de modo tal que el haz se dispersará en todas las direcciones por los átomos que lo conforman. La naturaleza electromagnética producirá una alteración del campo eléctrico de los átomos cuyos electrones entrarán en vibración, transformándose así en centros emisores de ondas. En consecuencia, estas ondas emitidas por los átomos pueden producir interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados debido a que las distancias entre los centros de difusión de los átomos son del mismo orden que la magnitud de la longitud de onda de la radiación incidente (Roca Jalil, 2015). En consecuencia, se producen distintos órdenes de difracción. Sea  $\theta$  el ángulo entre la superficie y el haz de luz, tal y como se ilustra en la Figura 3-10, una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie mientras que la otra porción penetra la segunda capa de átomos (Skoog, *et al.*, 2001). El efecto acumulativo de la dispersión desde los centros equidistantes del cristal es la difracción del haz y para que se produzca, el ángulo entre el haz incidente y el plano de átomos debe ser igual al ángulo entre el haz reflejado y dicho plano (Jaques, 2020; Roca Jalil, 2015).

La Ley de Bragg dice que para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo  $\theta$ , el seno de este ángulo debe ser igual a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación incidente dividido por dos veces la distancia interplanar, tal como se ilustra en la Ecuación 3.3.

$$\text{sen}(\theta) = \frac{n\lambda}{2d} \quad (3.3)$$

Donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  la distancia entre los planos reticulares sucesivos y  $\theta$  el ángulo entre el haz incidente y el plano reticular (Roca Jalil, 2015; Skoog, *et al.*, 2001).

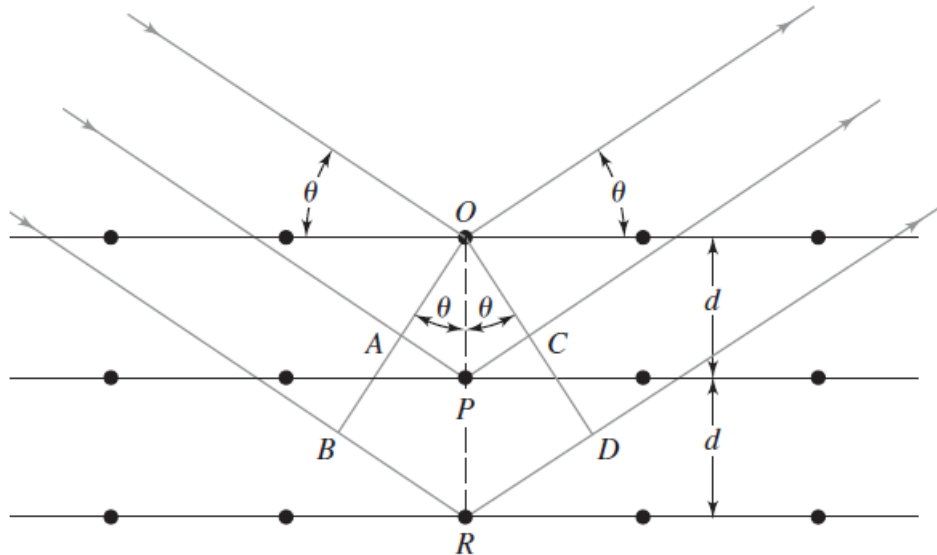


Figura 3-10: Difracción de Rayos X mediante un cristal. Extraído de Skoog, *et al.*, 2001.

Uno de los métodos más utilizados para caracterizar sólidos cristalinos mediante DRX es el método de polvo. Este consiste en utilizar el sólido finamente molido con el fin de obtener planos cristalinos en todas las direcciones posibles, logrando así una mayor intensidad de los haces difractados. Esta técnica permite determinar la distancia basal entre las láminas de los minerales arcillosos debido a su estructura laminar orientada horizontalmente (Jaques, 2020; Roca Jalil, 2015). El sólido se debe colocar en un portamuestras de vidrio sobre el cual se hace incidir el haz de rayos X monocromático. Cada estructura cristalina tiene una estructura que le es propia y que puede producir un único difractograma. El difractograma se realiza en un difractómetro (ver Figura 3-10).

Un difractómetro es un dispositivo constituido principalmente por un tubo de rayos X, un portamuestras plano y un goniómetro, tal y como se ilustra en la Figura 3-10. El goniómetro, también conocido como placa rotatoria permite medir los ángulos de difracción, dado que está provisto de un brazo que describe un movimiento angular y tiene adosado en un extremo al dispositivo detector que realiza el conteo de la intensidad de los rayos X.

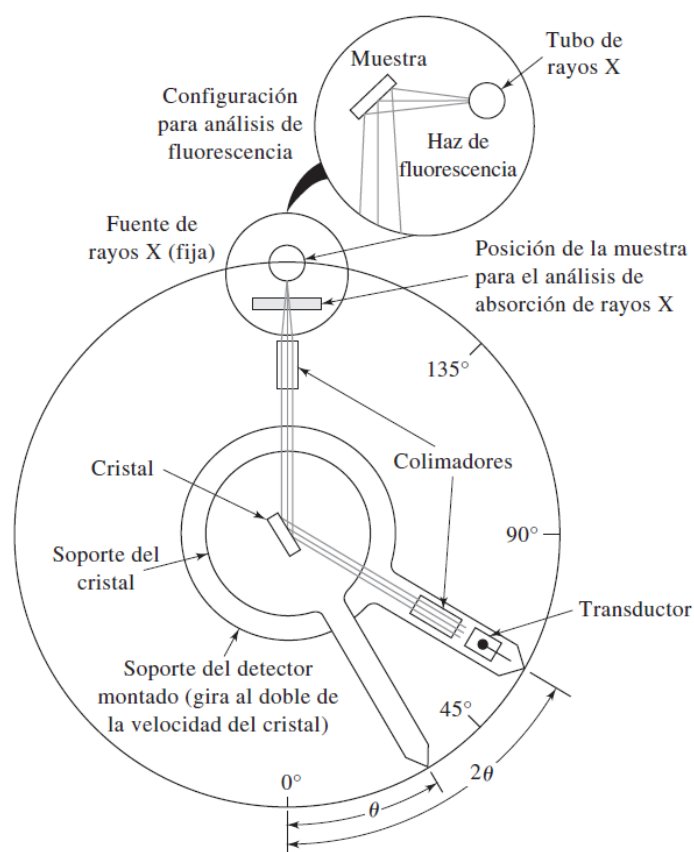


Figura 3-11: Esquema de un difractómetro, extraído de *Skoog, et al. (2001)*.

La velocidad del tubo contador es el doble de la velocidad angular de la muestra para que coincida con la [Ecuación 3.3](#). Los impulsos recibidos por el detector se amplifican, y esto genera que se puedan medir y/o graficar la intensidad de las difracciones producidas por los planos interatómicos de la muestra para cada valor angular en  $2\theta$ . El diagrama obtenido es el difractograma de rayos X.

En este trabajo, los análisis se realizaron utilizando un difractómetro de rayos X marca DRX RIGAKU Giegerflex Modelo DII max, con radiación de Cobre  $K\alpha$ ,  $\lambda$  (1,54) y filtro de Níquel, empleando una intensidad de corriente de 20 mA, una tensión de 40 kV y goniómetro horizontal. Las condiciones de análisis utilizadas para la caracterización de los minerales arcillosos fueron: un barrido en  $2\theta$  desde  $3^\circ$  hasta  $60^\circ$  con pasos de 0,02 y a una velocidad de  $2^\circ$  por minuto. Para la caracterización de los complejos adsorbidos el barrido en  $2\theta$  fue desde  $2^\circ$  a  $40^\circ$  con paso de 0,02 a una velocidad de  $2^\circ$  por minuto. El software utilizado para definir los difractogramas y las asignaciones características de

DRX para las bentonitas naturales y composición porcentual de mineral fue DRX Rigaku SmartLab 3.

#### 3.4.2. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Cuando incide un cuanto de rayos X sobre un átomo, se produce la expulsión de uno de los electrones más internos, generando un ion excitado. Este ion excitado vuelve a su estado fundamental mediante transiciones electrónicas que se caracterizan por la emisión de rayos X. A este fenómeno se lo conoce como fluorescencia, y presenta longitudes de onda idénticas, aunque algo mayores, a las que resultaron de la excitación producida por el bombardeo de electrones (Skoog, *et al.*, 2001).

La técnica consiste en irradiar a la muestra con un haz de rayos X procedente de un tubo de rayos X. Los elementos de la muestra se excitan como consecuencia de la absorción del haz primario y emiten sus rayos X característicos fluorescentes, los cuales se amplifican y detectan en el espectrómetro. Esta técnica espectroscópica de emisión permite conocer la composición química de diversos materiales de manera tanto cualitativa como cuantitativa, siempre y cuando su composición consista en elementos cuyos números atómicos sean superiores al del Oxígeno, siendo además una técnica no destructiva (Skoog, *et al.*, 2001).

Para obtener las composiciones elementales de los minerales arcillosos se utilizó un espectrómetro dispersivo en energía Shimadzu modelo EDX-800HS y se aplicó el método de parámetros fundamentales mediante el software relacionado con el equipo.

#### 3.4.3. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

Esta es una técnica que permite cuantificar de alguna manera a la capacidad de las arcillas de intercambiar iones a un determinado valor de pH, lo cual influencia a sus propiedades físicas, tales como la retención de cationes y los procesos de difusión entre moléculas cargadas y descargadas (Meier y Kahr, 1999). La misma se expresa como miliequivalentes de cationes intercambiables por cada 100 gramos de arcilla (Roca Jalil, 2015). Dicho estudio es un método complementario a la caracterización de los minerales, una vez conocida su composición.

Tal y como se observó en la [sección 3-1](#), las montmorillonitas presentan carga estructural negativa en sus láminas que se compensan mediante la presencia de cationes

interlaminares. Estos cationes interlaminares pueden intercambiarse por otros cationes de cambio en presencia de un solvente polar como el agua (Roca Jalil, 2015). Los cationes de cambio pueden ser  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o, para el caso de interés, el catión flavilio.

Los minerales arcillosos muestran preferencia por cationes de mayor tamaño por sobre los de menor tamaño. Esta tendencia se vuelve más intensa a medida que la carga de la capa aumenta. Para el caso de las esmectitas, la preferencia por cationes sigue el orden mostrado en la Figura 3-12 (Bergaya, *et al.*, 2013). Sin embargo, la selectividad por cationes preferentemente absorbidos disminuye a medida que aumenta el grado de cobertura por estos cationes.

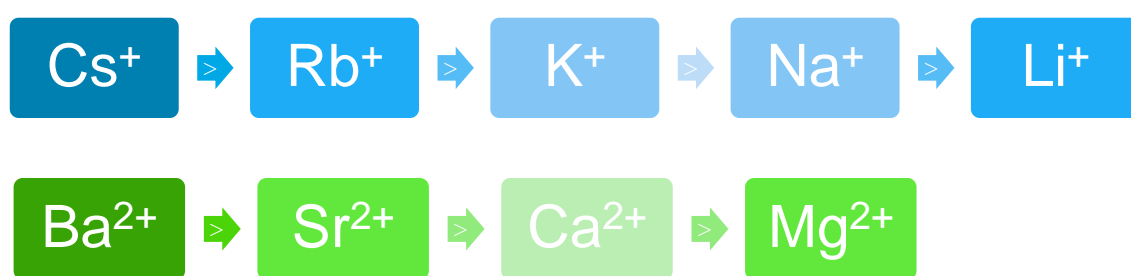


Figura 3-12: Orden de selectividad en el intercambio catiónico de los minerales arcillosos para distintos cationes

La preferencia de los minerales arcillosos por ciertos cationes es causada por diversos factores. Estos factores incluyen la hidratación de los cationes en la superficie y en solución, las interacciones electrostáticas entre el catión y la superficie y la interacción de los cationes entre sí, la interacción entre las moléculas de agua y la superficie y el nivel de polarización o carácter ácido-base fuerte y débil (HSAB) de los cationes. Además, se ha observado la influencia de efectos entrópicos que han sido decisivos (Bergaya, *et al.*, 2013).

Los métodos para determinar la CIC involucran el intercambio total entre los cationes naturales de la arcilla por otras especies catiónicas como, por ejemplo, amonio, potasio, sodio, azul de metileno o el complejo  $\text{Cu(II)}$  trietilentetramina (Cu-TEA). Cabe mencionar que el valor numérico de la CIC depende del método empleado.

En este trabajo se determinó la CIC siguiendo el método de Meier y Kahr (1999) donde la especie involucrada es el complejo  $\text{Cu(II)}$  trietilentetramina (Cu-TEA). Para ello, se pesaron 25 mg de cada una de las muestras arcillosas y se agregó 5 mL de agua destilada ajustada a pH 7. Luego se agitó la dispersión y se mantuvo el sistema en ultrasonido (400w / 20KHz) durante una hora. Después, se agregó 3 mL de reactivo Cu-

TEA 0,01 M y se mantuvo en agitación constante durante 3 horas a 20°C. Finalmente se centrifugó a 8000 rpm durante 30 minutos, se separó el sobrenadante y se midió el valor de absorbancia a 584 nm utilizando un espectrofotómetro T60 Visible Spectrophotometer de PG Instrument Limited.

La curva de calibración se construyó a partir del barrido de distintas concentraciones del complejo Cu-TEA comprendidas entre 0,001 hasta 0,015 M.

#### 3.4.4. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Se trata de una técnica espectroscópica de absorción no destructiva. En particular, el espectro IR otorga información cualitativa sobre la composición química del mineral en estudio, de la naturaleza de sus sustituciones isomórficas y del agua constitucional del mismo (Roca Jalil, 2015; Rodríguez Ameijide, 2018). No obstante, este estudio da información complementaria pero no absoluta acerca del mineral estudiado por lo que debe ser utilizada junto con otras técnicas para obtener un panorama completo de la sustancia analizada. En el presente estudio, se emplea como método complementario de caracterización estructural de los distintos minerales arcillosos y como medio para evaluar a las diferencias existentes con respecto a la formación de complejos con antocianina.

La región del espectro infrarrojo comprende números de onda que van desde 12800 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro se divide entre el infrarrojo cercano, medio y lejano. Los espectrómetros de transformada de Fourier operan en la región del infrarrojo medio, es decir, cuyos números de onda van desde 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  (Skoog, *et al.*, 2001).

A diferencia de la radiación de rayos X descrita anteriormente en las Secciones 3.4.1 y 3.4.2 y la radiación UV-Visible en la Sección 3.3.1, este tipo de radiación no es lo suficientemente energética para producir transiciones electrónicas sino que genera vibraciones moleculares. Sin embargo, la absorción de este tipo de radiación solo se produce si es posible generar vibraciones en el momento dipolar eléctrico de la molécula. Los modos de vibración pueden ser de *rotación* o *vibración* propiamente dicho, en este último caso pueden ser de *tensión* o de *flexión*, tal y como se ilustra en la Figura 3-13 (Roca Jalil, 2015).

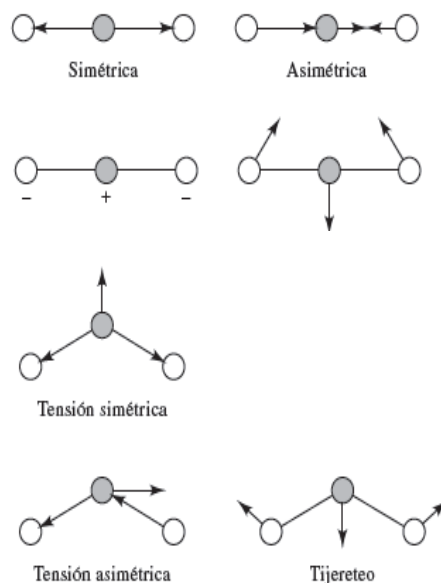


Figura 3-13: Tipos de vibración para distintos tipos de moléculas triatómicas lineales y no lineales. Extraído de (Skoog, et al., 2001).

El espectro de infrarrojo se puede registrar utilizando muestras sólidas, líquidas o gaseosas. Para este caso en particular, de materiales sólidos, el método de preparación de muestras consiste en utilizar KBr, el cual es transparente al infrarrojo, y dispersar homogéneamente con la muestra a analizar, creando una mezcla homogénea de concentración 1 % m/m. Luego, mediante compresión de 8 T/cm<sup>2</sup> de la mezcla dentro de un molde con una prensa, se genera la pastilla translúcida de muestra que posteriormente se coloca en el portamuestras del equipo. Finalmente, se irradia la muestra con radiación IR del espectro medio utilizando dos haces, uno de los cuales atraviesa la muestra y el otro es el de referencia, y se mide la frecuencia adsorbida por la misma mediante un detector. El espectro de infrarrojo representa el porcentaje de transmitancia en función del número de onda. Este viene dado por la Ley de Beer, tal y como se representa en la Ecuación 3.4.

$$\% T = 100 \left( \frac{I_M}{I_0} \right)_v \quad (3.4)$$

Donde  $I_M$  es la medida de la intensidad a través de la muestra e  $I_0$  es la intensidad de la radiación de referencia.

En este trabajo los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para los materiales fueron obtenidos utilizando un espectrómetro de FTIR Infracum FT-08 en la región de 300-4000 cm<sup>-1</sup> utilizando pastillas de KBr en todos los casos.

### 3.4.5. Análisis Termogravimétrico (ATG).

Las técnicas de análisis térmico permiten evaluar a las propiedades físicas de las sustancias en función de la temperatura y se utilizan tanto para control de calidad como para investigación.

Los métodos de análisis térmico pueden dividirse en dos grupos, por un lado, aquellos que miden cambios de peso debido a la pérdida o ganancia de sustancias gaseosas y por otro a los que miden cambios de energía en una fase sólida (Roca Jalil, 2010). Los tres métodos más utilizados para la caracterización de materiales sólidos son el Análisis Termogravimétrico (ATG), el Análisis Térmico Diferencial (ATD) y la Calorimetría de Barrido Diferencial (CBD).

En particular, el análisis termogravimétrico (ATG) consiste en el registro continuo de la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta esta variable. La representación gráfica de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina *termograma* o *curva de descomposición térmica* (Skoog, et al., 2001).

Cuando se trabaja con minerales arcillosos, es un ensayo útil que permite observar fenómenos relacionados con los cambios estructurales de los mismos, debido a la migración de las moléculas de agua inicialmente unidas a la red cristalina de la arcilla, y posteriormente eliminadas a determinado nivel de energía, con la consecuente pérdida de peso asociada al fenómeno (Roca Jalil, 2010). A temperaturas moderadas, los fenómenos de deshidratación implican cambios estructurales relacionados con la pérdida de agua ya sea fisisorbida o condensación de grupos -OH estructurales. También puede ocurrir que se pierda anhídrido carbónico o la ganancia de oxígeno. Por otro lado, a mayores temperaturas se forman nuevas fases minerales. Por lo tanto, es posible caracterizar a los minerales arcillosos de manera tanto cualitativa como, en algunos casos, cuantitativa, dado que la suma total de la pérdida de peso de la muestra por calentamiento en equilibrio frente a una temperatura determinada es una medida analítica, ya que cada material posee una temperatura propia.

Los sistemas utilizados para evaluar las variaciones de peso causadas por el efecto de la temperatura pueden ser tanto estáticos como dinámicos. En el caso del sistema estático la muestra se somete a una temperatura dada hasta alcanzar peso constante y este proceso se repite a distintas temperaturas hasta alcanzar una temperatura alrededor de 800-1000°C. El sistema dinámico consiste en someter a un aumento constante de

temperatura, registrándose la pérdida de peso de manera automática mediante el uso de una termobalanza. La muestra se debe colocar en una microbalanza, ubicada en un platillo que se introduce en un horno de alta precisión a través del cual se hace circular el gas que determinará la atmósfera seleccionada. Los cambios de peso de la muestra se registran en función de la temperatura o del tiempo, de acuerdo con la velocidad de calentamiento del horno (Roca Jalil, 2010).

En el presente estudio, los minerales arcillosos fueron analizados mediante un equipo de marca 51-TGA Shimadzu en un rango de temperatura entre ambiente y 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, y en atmósfera de aire utilizando un flujo de 50 mL.min<sup>-1</sup>.

#### 3.4.6. Índice de hinchamiento

Las esmectitas poseen una gran capacidad de incorporar a las pequeñas moléculas polares de agua debido a su estructura. Este proceso de incorporación de moléculas de agua genera además cambios volumétricos, los cuales son característicos de los minerales arcillosos y la forma de evaluar esta propiedad se define como el Índice de hinchamiento (Rodríguez Ameijide, 2018).

La norma ASTM-D5890 brinda los lineamientos para determinar el índice de hinchamiento que tienen los suelos arcillosos, esta misma técnica fue utilizada en este trabajo. Esta determinación consistió en dispersar 2 g de muestra seca finamente molida en 100 mL de agua destilada de la siguiente manera:

1. Se molió y tamizó la bentonita, de manera que pase a través del filtro de tamaño U.S. No 200.
2. Se espolvoreó el mineral arcilloso sobre la superficie de 100 mL de agua colocada en una probeta graduada mediante incrementos de 0,1 g, en períodos de 30 segundos.
3. Luego se esperó 10 minutos como mínimo entre cada incremento a que el mineral se moje, hidrate y decante al fondo de la probeta.
4. Se repitió este proceso hasta completar los 2 g de muestra a analizar.

### 3.5. Estudios de adsorción

La adsorción es el proceso mediante el cual las moléculas de fluido, el cual se denomina adsorbible ya sea un gas o un líquido, quedan retenidas en la superficie de un sólido (adsorbente) formando capas de adsorbato (Figura 3-14). El adsorbato está constituido por las moléculas de fluido que ya se encuentran adsorbidas.

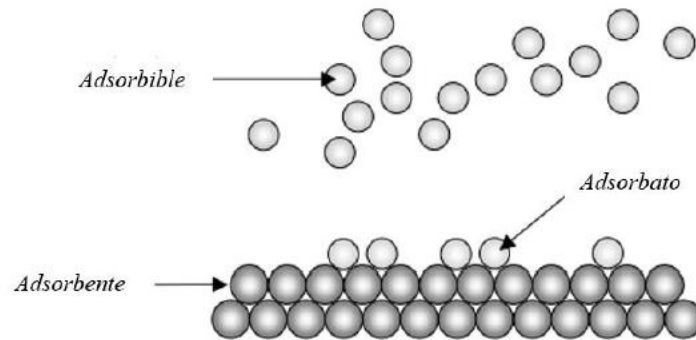


Figura 3-14: Proceso de adsorción.

De acuerdo con la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), adsorción es el fenómeno de enriquecimiento de uno o más componentes de un fluido en la región de la interfase formada entre este fluido y el sólido.

El proceso de adsorción surge por fuerzas de interacción molecular. Cuando ocurren enlaces químicos entre las moléculas de adsorbato y adsorbente, el fenómeno se denomina quimisorción. Si las interacciones son generadas por fuerzas de atracción o repulsión de tipo Van der Waals más débiles, este es un fenómeno reversible en el que las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico en la superficie y se pueden mover libremente en la interfase, y el proceso es de fisorción (Leyva Ramos, 2007; Rodríguez Amejjide, 2018).

En estudios previos realizados en Rodríguez Amejjide (2018), se definieron los parámetros óptimos para realizar el estudio de adsorción de ACy sobre arcillas naturales, como lo son la relación arcilla-solución (0,25% m/v), concentración de la solución de contacto, pH de trabajo (pH 3), temperatura (20 °C) y tiempo de contacto del sistema (4 h). Los mismos han sido replicados en el presente trabajo.

### 3.5.1. Adsorción desde solución y factores que afectan a la misma.

La adsorción es un fenómeno superficial que surge de un desequilibrio entre las fuerzas intermoleculares de un sólido, provocando atracción o repulsión de las moléculas que se encuentran en la interfase entre una solución líquida y la superficie del sólido (Leyva Ramos, 2007; Rodríguez Amejjide, 2018; Roca Jalil, 2015).

Como se mencionó anteriormente, la quimisorción se debe a una interacción química entre los complejos superficiales específicos del adsorbente y las moléculas del adsorbato. Este fenómeno se caracteriza porque generalmente ocurre a altas temperaturas y con una elevada energía de activación, involucra enlaces químicos y generalmente es irreversible. Por otro lado, la fisorción generalmente ocurre a bajas temperaturas y se caracteriza por ser un proceso exotérmico con un calor de adsorción muy similar al calor latente de condensación/evaporación (Leyva Ramos, 2007).

Uno de los factores que afectan a la adsorción es aquel relacionado con la textura del adsorbente. Las propiedades texturales incluyen el área específica, el diámetro promedio de poros y el volumen de los poros. Por otro lado, las propiedades fisicoquímicas del adsorbente, tales como la carga de la superficie, concentraciones y tipos de sitios activos (complejos superficiales) también afectan al proceso de adsorción. Otro factor importante es la composición química del adsorbente.

La carga superficial de un adsorbente sólido de cualquier tipo es el resultado de las interacciones entre los iones presentes en solución y los grupos funcionales de la superficie al contactarlo con una solución acuosa. Este parámetro es función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del sólido y del pH de la solución. Es un parámetro de importancia, ya que ayuda a explicar la adsorción de iones y elucidar el mecanismo de adsorción (Leyva Ramos, 2007). En el caso de las montmorillonitas, los sitios que dan origen a la carga superficial pueden ser originados por:

- a) Sustituciones isomórficas: en este caso no dependen del pH y dan origen a la carga estructural permanente.
- b) Grupos de borde: dependen en gran medida del pH generando carga positiva o negativa.
- c) Cargas por adsorción de iones en superficie: por ejemplo, el agua asociada a los cationes de interlámina, protones u otras especies que se encuentren quimisorbidas (Rodríguez Amejjide, 2018; Roca Jalil, 2015).

Desde el punto de vista del adsorbato, sus características químicas y físicas tales como el tamaño de la molécula, la polaridad, solubilidad y composición química también son factores que afectan al proceso.

Finalmente, otros factores que afectan a la adsorción son las características propias de la fase líquida, que incluyen pH, temperatura, fuerza iónica y polaridad de la fase (Leyva Ramos, 2007; Rodríguez Ameijide, 2018; Roca Jalil, 2015).

Al determinar la cantidad adsorbida en estudios de adsorción desde solución se debe considerar tanto la adsorción del soluto como del solvente en el adsorbente sólido. Por lo tanto, lo que se determina es la adsorción aparente mediante la Ecuación 3.5 propuesta por Giles *et al.* (1974).

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (3.5)$$

Donde:

$q$ : Masa de soluto adsorbida por unidad de masa del adsorbente

$C_i$ : Concentración inicial de Adsorbible

$C_e$ : Concentración del Adsorbible en el sobrenadante luego del proceso de adsorción.

$V$ : Volumen de solución

$m$ : Cantidad de adsorbente en contacto con el Adsorbible.

### 3.5.1.1. Estabilidad de antocianinas a distintos pH en medios acuosos

Las ACy son sustancias relativamente inestables a temperatura ambiente, a la luz y a pH alcalinos. Su máxima estabilidad se consigue a pH ácido. El interés por favorecer la estabilidad de estos compuestos ha existido en numerosas investigaciones, en algunos casos para utilizarlos como colorantes naturales de alimentos, y una de las maneras de hacerlo es a través de la adsorción con arcillas naturales (Kohno, *et al.*, 2009).

Por lo tanto, exponer mediante ensayos de espectrofotometría UV-Visible la variación de estabilidad de las antocianinas en solución acuosa, monitoreando el efecto sobre los espectros de absorción del pH, del tiempo y del efecto de la luz, es un buen punto de partida para conocer los parámetros que permitan obtener finalmente organoarcillas estables.

Es importante destacar que, si bien la estabilidad de las ACy en solución aumenta con la disminución del pH del medio en el que se encuentran por la presencia de su forma

de catión flavilio, no es recomendable someter a las montmorillonitas a pH inferiores a 3 por el ataque que estas podrían sufrir en este medio (Rodríguez Ameijide, 2018).

En el presente trabajo se estudió la estabilidad de las soluciones de ACy mediante el análisis de espectros realizados sobre las soluciones de extracto acuoso natural en la región 260-700 nm, ajustadas a pH 3 y a pH 11 con soluciones de HCl y NaOH según corresponda, en intervalos de tiempo que van desde 0 a 120 minutos. Sumado a esto, también se analizó el efecto de someter dichas soluciones al abrigo de la luz y al libre efecto de esta.

### 3.5.2. Cinética de adsorción.

Los estudios de adsorción permiten conocer la velocidad a la cual el adsorbente puede incorporar al adsorbible presente en solución acuosa, lo cual posibilita conocer datos sobre el mecanismo de adsorción y la etapa controlante del proceso. Generalmente estos estudios se emplean para conocer el tiempo de contacto apropiado para que el sistema alcance las condiciones de equilibrio (Roca Jalil, 2015; Rodríguez Ameijide, 2018).

Existen diversos modelos cinéticos para el estudio de los procesos de adsorción. Algunos modelos determinan que el mecanismo controlante del proceso es la difusión del adsorbible hacia el sólido. Otros modelos sugieren que el control del proceso está dado por la capacidad de adsorción o concentración de adsorbible como lo son el *modelo de pseudo-primer orden* y el *modelo de pseudo-segundo orden*. Estos dos últimos son los que serán evaluados en este trabajo, como se ha estudiado con anterioridad para el caso de la adsorción de ACy sobre la montmorillonita denominada TAE (Rodríguez Ameijide, 2018).

#### *Modelo pseudo-primer orden*

El modelo fue propuesto por Lagergren y se expresa como lo indica la Ecuación 3.6.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q) \quad (3.6)$$

Integrando la Ecuación 3.6 entre  $t = 0$  y  $t = t$  y correspondientemente  $q = 0$  y  $q = q_t$  se obtiene la Ecuación 3.7.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.7)$$

Donde:

$q_t$ : Cantidad adsorbida en un determinado tiempo  $t$ . ( $mg \cdot g^{-1}$ )

$q_e$ : Capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente. ( $mg \cdot g^{-1}$ )

$k_1$ : Constante asociada a la velocidad de adsorción del modelo. ( $min^{-1}$ ). (Roca Jalil, 2015; Rodríguez Amejjide, 2018).

Según reportes como el de Ho Y. S. y McKay G. (1998), se ha encontrado que este modelo representa la información cinética cuando se espera que las interacciones probables en el adsorbato sean despreciables. Sin embargo, no resulta un modelo efectivo durante todo el proceso de adsorción, sino durante un rango acotado de estudio y para concentraciones iniciales elevadas de adsorbato (Kumar, 2006; Roca Jalil, 2015).

Este modelo generalmente se emplea para describir reacciones o sistemas en los que la etapa controlante del proceso es la difusión en la capa que recubre al sólido en solución. Por lo tanto, la extrapolación del modelo puede generar un error considerable (Ho Y. S. y McKay G., 1998; Roca Jalil, 2015; Azizian, 2004).

### *Modelo pseudo-segundo orden*

El modelo también se conoce como ecuación cinética de quimisorción y se expresa como lo indica la Ecuación 3.8.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q)^2 \quad (3.8)$$

Integrando la Ecuación 3.8 entre  $t = 0$  y  $t = t$  y correspondientemente  $q = 0$  y  $q = q_t$  se obtiene la Ecuación 3.9.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_t t} \quad (3.9)$$

Donde:

$q_t$ : Cantidad adsorbida en un determinado tiempo  $t$ . [ $mg \cdot g^{-1}$ ]

$q_e$ : Capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente. [ $mg \cdot g^{-1}$ ]

$k_2$ : Constante asociada a la velocidad de adsorción del modelo de pseudo-segundo orden. [ $g \cdot mg \cdot min^{-1}$ ]. (Roca Jalil, 2015; Rodríguez Amejjide, 2018).

Este modelo suele ser el más apropiado al momento de describir las cinéticas obtenidas en los procesos de adsorción de antocianina, dado que se basa en la capacidad de adsorción del sólido. Esto permite predecir el comportamiento en todo el rango de estudio y también para sistemas en los que las concentraciones iniciales son bajas. Además, el modelo sostiene que la etapa controlante del proceso de adsorción es el cambio generado en el sistema ya sea por algún proceso químico o electrostático. Los procesos de adsorción de diferentes cationes orgánicos sobre distintos sólidos han sido adecuadamente descritos mediante este modelo (Ho Y. S. y McKay G., 1998; Azizian, 2004; Roca Jalil, 2015)

Para llevar a cabo el estudio cinético, en primer lugar, se evaluaron las condiciones del sistema en base a estudios previos (Roca Jalil, 2015; Rodríguez Ameijide, 2018).

Por lo tanto, en el presente trabajo se utilizó una cantidad de 20 mg de arcilla (TAE, T5, BCB y BSAM) en 8 mL de solución de antocianina de concentración 0,16 mg.mL<sup>-1</sup> a pH 3. Luego, se separó el sólido del medio utilizando una centrífuga Sorvall RC-SC a 8000 rpm durante 20 minutos. La temperatura de contacto se mantuvo en 20 °C y el tiempo de contacto se varió entre 40 a 1440 minutos.

Finalmente, se ajustaron las cinéticas obtenidas a los *modelos de pseudo-primer orden* y *pseudo-segundo orden* para determinar el modelo que mejor se adaptó a cada caso.

### 3.5.3. Isoterma de adsorción

Una de las maneras de representar el equilibrio del sistema es manteniendo constante una de sus propiedades, en este caso la temperatura, obteniendo así la isoterma de adsorción del sistema. La forma que obtenga esta curva permite analizar tanto la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente como la cantidad de adsorbible a ser adsorbido una vez alcanzado el equilibrio a una temperatura constante (Rodríguez Ameijide, 2018).

Los cuatro tipos de modelos principales propuestos por Giles et al. (1974) se ilustran en la [Figura 3-15](#). Estos tipos tienen en cuenta la forma y pendiente inicial de la isoterma.

Los cuatro tipos principales de formas ilustrados son: tipo sigmoidal (S), tipo L, tipo H y tipo C y cada uno de ellos se asocia a un comportamiento del sistema de adsorción, aportando información sobre el mecanismo de la adsorción.

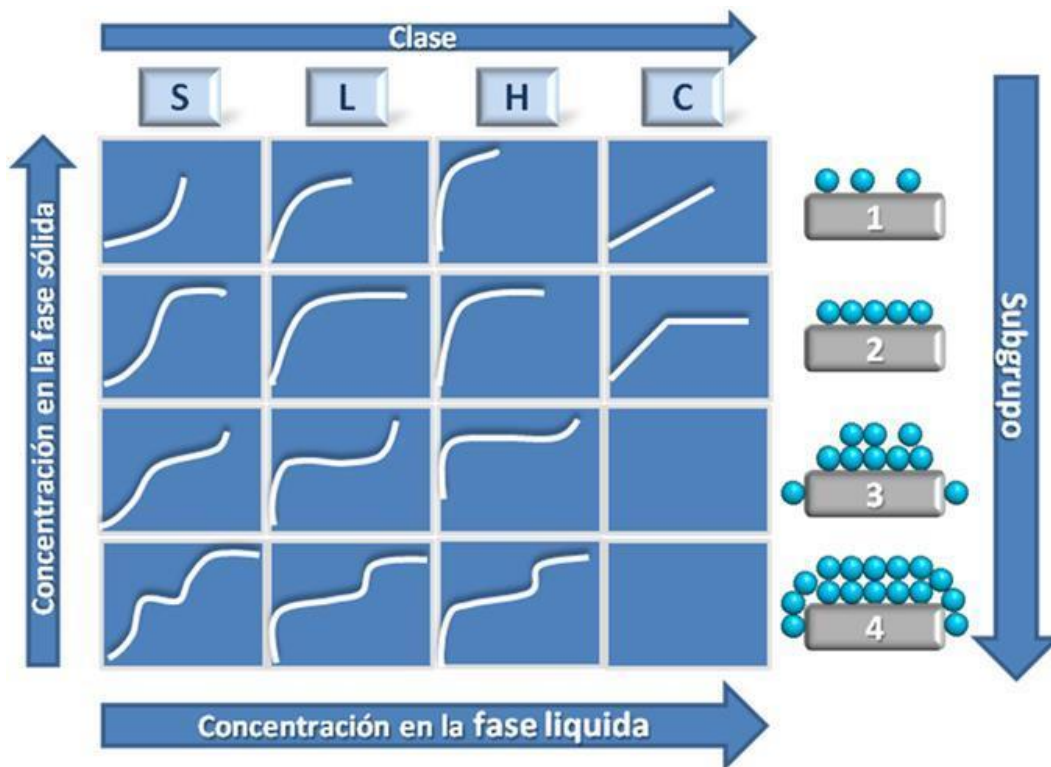


Figura 3-15: Isotermas de adsorción de acuerdo con la clasificación de Giles et al. (1974). Extraído de (Galán del Álamo, 2013).

### Isotermas tipo S (tipo sigmoidal)

Este tipo de isotermas se encuentran presentes cuando existe una baja afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, probablemente debido a una interacción mayor entre las moléculas del adsorbato. En este modelo se observa que la adsorción se favorece a altas concentraciones, dado que se presenta una *adsorción cooperativa* donde inicialmente la molécula presenta baja afinidad por la superficie, sin embargo, al ir ocupando más sitios activos el adsorbato, sus moléculas funcionan como nuevos sitios que permiten ir incorporando más moléculas de adsorbible a la superficie.

### Isotermas tipo L (tipo Langmuir)

Estas isotermas se caracterizan por la adsorción creciente y gradual del adsorbible a la superficie de adsorbente, en la medida que aumenta la cantidad adsorbida, las moléculas se encuentran impedidas de encontrar sitios activos vacantes. Debido a esto, este tipo de isotermas suelen alcanzar una meseta debido a la ocupación de sitios y consecuente saturación progresiva de la superficie durante el proceso. El valor límite

alcanzado se considera como la máxima capacidad de adsorción del sólido en las condiciones de estudio.

Este tipo de adsorción se considera específica en lugar de aparente, dado que no suele existir competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de adsorción.

#### *Isotermas tipo H (Alta afinidad)*

Las isotermas tipo H se consideran como un caso particular de las isotermas tipo L, en el cual el adsorbato presenta gran afinidad por el adsorbente. Por lo tanto, a bajas concentraciones existe un aumento brusco en la adsorción.

#### *Isotermas tipo C (constante de partición)*

Las isotermas tipo C se caracterizan por presentar una relación lineal entre la cantidad de adsorbato y la concentración del mismo en el equilibrio. La principal razón de esto es que la superficie disponible para la adsorción se expande proporcionalmente a medida que la molécula se adsorbe. Esto hace que la cantidad de sitios activos sea constante.

Para representar el comportamiento de la adsorción se utilizan modelos matemáticos que aportan herramientas para interpretar el comportamiento de los sistemas de adsorción. Los modelos de Langmuir y Freundlich son los más utilizados en sistemas sólido-líquido (Roca Jalil, 2010). En este trabajo, y de acuerdo con estudios previos del grupo de trabajo, se utilizaron: Modelo de Langmuir, Modelo de Freundlich y el Modelo de Sips.

#### *Modelo de Langmuir*

Este modelo ha sido desarrollado originalmente para sistemas gas-sólido, asumiendo una serie de consideraciones. La primera de estas es que la adsorción ocurre exclusivamente en sitios activos específicos localizados sobre la superficie del adsorbente, los cuales son finitos. Cada uno de estos sitios puede adsorber una única molécula de adsorbato. En este sentido, se desprecian las interacciones entre moléculas adsorbidas adyacentes. Finalmente, el calor de adsorción se asume que es idéntico para

todos los sitios e independiente de la superficie que cubre para cada molécula (Rodríguez Ameijide, 2018; Roca Jalil, 2010).

Las mismas consideraciones se toman para un sistema líquido-sólido. Por lo tanto, se entiende que todos los sitios activos son equivalentes y que la meseta de máxima adsorción corresponderá a la monocapa formada sobre la superficie. Matemáticamente es posible expresar al modelo de la siguiente manera:

$$q = \frac{q_m \cdot k \cdot C_e}{1 + k \cdot C_e} \quad (3.10)$$

Donde,

$q$ : Cantidad adsorbida por gramo de adsorbente. [ $mg \cdot g^{-1}$ ]

$q_m$ : Cantidad máxima de adsorbato para la formación de la monocapa. [ $mg \cdot g^{-1}$ ]

$k$ : Constante de disociación de Langmuir, relacionada con el calor de adsorción. [ $L \cdot mg^{-1}$ ]

$C_e$ : Concentración en el equilibrio de adsorbato en la solución. [ $mg \cdot mL^{-1}$ ]

### *Modelo de Freundlich*

Este es un modelo empírico que permite representar al fenómeno de adsorción relacionando la cantidad de adsorbato con la concentración en equilibrio en la solución. Existe evidencia de que puede ser aplicado en sistemas de adsorción líquido-sólido. En este caso, se considera que los adsorbentes poseen una superficie energéticamente heterogénea y, por lo tanto, se considera una adsorción en multisitios, a diferencia del modelo de Langmuir. En este sentido, la superficie no se satura a una determinada concentración  $C_e$ , sino que  $q$  incrementa exponencialmente con el aumento de la concentración (Rodríguez Ameijide, 2018; Roca Jalil, 2015). Este modelo se expresa matemáticamente como:

$$q = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.11)$$

donde

$q$ : Cantidad adsorbida por gramo de adsorbente. [ $mg \cdot g^{-1}$ ]

$C_e$ : Concentración en el equilibrio de adsorbato en la solución. [ $mg \cdot mL^{-1}$ ]

$k_F$ : Constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción. [ $mg \cdot g^{-1} (mg \cdot L^{-1})^n$ ]

$n$ : Medida de la intensidad de la adsorción.

### Modelo de Sips

Este modelo resulta de la combinación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Es un modelo empírico, al igual que el de Freundlich, que asume una superficie heterogénea y un número de sitios activos que interaccionan con las moléculas de adsorbato. En este caso, no se consideran interacciones adsorbato-adsorbato. Matemáticamente, se expresa como la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_m \cdot (b \cdot C_e)^{1/n}}{1 + (b \cdot C_e)^{1/n}} \quad (3.12)$$

Donde,

$q$ : Cantidad adsorbida por gramo de adsorbente. [ $mg \cdot g^{-1}$ ]

$C_e$ : Concentración en el equilibrio de adsorbato en la solución. [ $mg \cdot mL^{-1}$ ]

$q_m$ : Cantidad máxima de adsorbato para la formación de la monocapa. [ $mg \cdot g^{-1}$ ]

$n$ : Parámetro que representa la heterogeneidad del sistema.

$b$ : Parámetro relacionado a la afinidad del adsorbato por la superficie.

Es importante destacar que a altos valores de concentración se describe una adsorción en monocapa, lo cual es característico del modelo de Langmuir, mientras que a bajos valores de concentración el comportamiento se aproxima al modelo de Freundlich, lo cual es consistente con su fundamento teórico.

Para evaluar las isotermas, se colocó 20 mg de mineral arcilloso en contacto con 8 mL de soluciones de antocianina en concentraciones que variaban entre 0,005 y 0,5 mg/mL ajustados a pH 3. El tiempo de contacto fue de 4 horas en cada caso y posteriormente se separó el sobrenadante mediante centrifugación a 8000 rpm durante 20 minutos, utilizando una centrífuga Sorvall RC-SC.

### 3.6. Estudios de caracterización de los complejos

Una vez realizados los estudios de adsorción, será de gran interés caracterizar los complejos obtenidos con el fin de tener información sobre sus propiedades y, de esta manera, proponer posibles aplicaciones. En este sentido, como se mencionó

anteriormente, se caracterizaron con DRX y FTIR los complejos con el fin de adquirir información sobre el mecanismo de adsorción de ACy. Una forma de evaluar las diferencias de comportamiento hidrofílico entre los distintos materiales obtenidos es estudiar su mecanismo de hinchamiento por adsorción de vapor de agua. Este comportamiento es característico de las montmorillonitas sódicas, cálcicas y en este trabajo se realizó su comparación con los complejos formados por ACy-Mt. Dado que, al poner de manifiesto estas diferencias, podría justificarse el uso de OC para la adsorción de contaminantes acuíferos, evitando el comportamiento coloidal que caracteriza a las bentonitas naturales.

A escala macroscópica, el hinchamiento de una muestra sólida de esmectita puede ser descripta, como se mencionó anteriormente, como el incremento de su volumen aparente por absorción de agua desde una fuente líquida o en fase vapor. A escala microscópica, el proceso es más complejo debido a la estructura multiescalar de las esmectitas y su sensibilidad al agua y cationes intermoleculares, así como las fuerzas superficiales (fuerzas de van der Waals, ion-dipolo, enlace puente hidrógeno, fuerzas de Coloumb, repulsión de doble capa y atracción de correlación de iones, entre otras), las cuales determinan las interacciones de atracción y repulsión en el material (Salles, *et al.*, 2010).

Como se observa en la Figura 3-16, las unidades estructurales laminares de la esmectita tienen un espesor de 0,96 nm entre cada una, siendo estas separadas por cationes y moléculas de agua. Sin embargo, en la mayoría de situaciones se introduce una estructura intermedia mesoestructural que permite describir la estructura macroscópica de mejor manera, comparado con la consideración de láminas individuales y cuasi-independientes, aunque esto representa bien el comportamiento para Na-Mt. Por ejemplo, las suspensiones diluidas de esmectitas que han sufrido intercambio catiónico, a excepción de aquellas sódicas o de litio, son de hecho suspensiones de agregados de láminas ordenadas orientadamente y translacionalmente, también denominadas quasi-cristales, en los cuales las láminas son separadas por unas pocas capas de moléculas de agua. El número de láminas en un quasi-cristal es una función de las propiedades del catión de intercambio (principalmente carga y radio) y las propiedades químicas de la arcilla laminar (densidad de carga y localización de carga) (Salles, *et al.*, 2010). Un quasi-cristal puede ser definido como un arreglo denso de capas con fuertes correlaciones orientacionales, mientras que un agregado puede ser definido como un arreglo de

partículas con cohesión mecánica pero pequeñas correlaciones orientaciones (Salles, *et al.*, 2009).

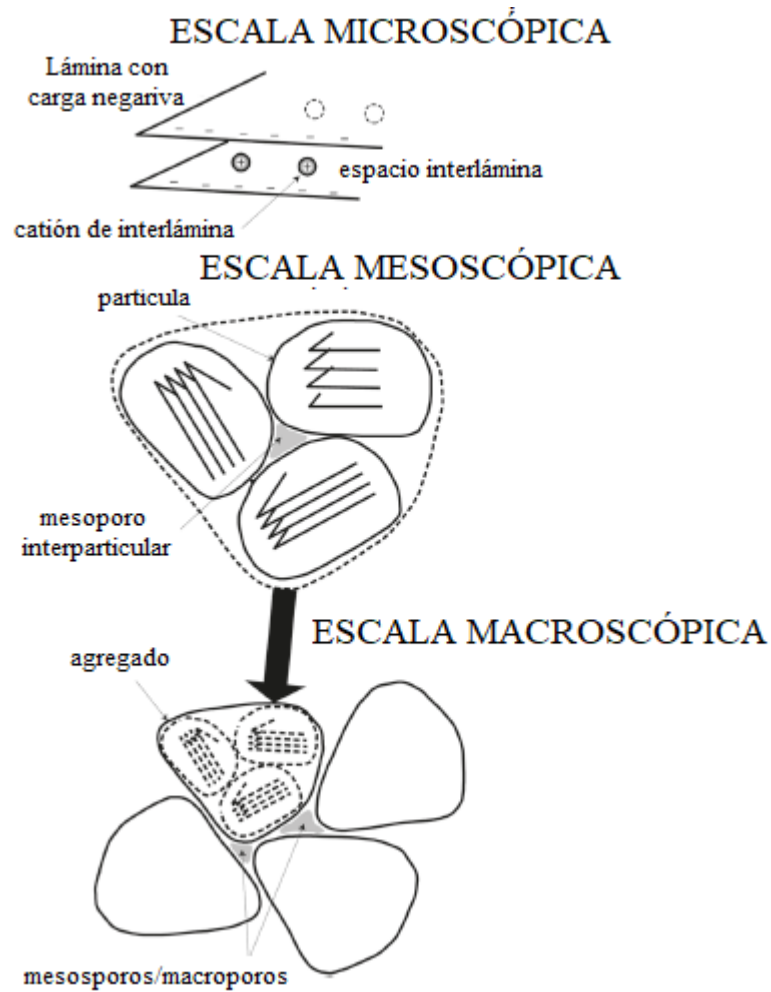


Figura 3-16: Representación multiescalar de la hidratación de montmorillonitas. Adaptado de Salles, *et al.* (2010).

El proceso de hinchamiento, a partir de una muestra sólida que se expande hacia la suspensión de una lámina de agregado individual, es un proceso multiescalar. Se deben considerar al menos los procesos de hidratación y de expansión. El primero es el incremento de distancia entre las láminas en cada partícula del agregado. El segundo es el incremento de la distancia pared a pared en el vacío a nivel mesoescalar entre las partículas del agregado.

La expansión de las distancias interlaminares e intra-particulares son evidenciadas mediante el corrimiento de espaciado basal 001 ( $d_{001}$ ) por DRX hacia ángulos inferiores. En cuanto a la terminología IUPAC, el espacio interlaminar pertenece a la categoría de microporos, cuyo espacio es inferior a 2 nm. Su expansión inicial es principalmente el resultado de la repulsión entre las fuerzas atractivas lámina-catión-lámina y las

interacciones atractivas agua-cación o agua-superficie. Este régimen inicial se refiere al hinchamiento cristalino y se ha estudiado extensivamente por DRX de muestras de montmorillonita en equilibrio con vapor de agua. Ocurre hinchamiento cristalino hasta que los cationes de interlámina han completado su principal capa de hidratación, en un rango de humedad relativa cuyos valores rondan 0,6 a 0,8 de Humedad Relativa (HR) dependiendo del cation de interlámina. El posterior incremento de HR a 0,95 lleva al llenado de microvacíos residuales entre cationes hidratados sin mayor incremento de la distancia interlaminar.

A medida que el espacio interlaminar es completamente llenado con tres o más capas de moléculas de agua y que los iones y moléculas de agua adquieren mayor movilidad, se desarrollan dobles capas eléctricas y se establece un segundo régimen de hinchamiento interlaminar. Este se denomina comunmente como régimen osmótico, debido a que es dirigido por mayores concentraciones iónicas y presión osmótica en el espacio interlaminar, en comparación con otros espacios vacíos. Este es un fenómeno bien establecido en Na-Mt, en el cual los cationes son particularmente móviles, tal y como lo determinan las medidas de conductividad. Esto puede llevar al ordenamiento tipo cristal líquido. Tal y como se mencionó anteriormente, cuando existen otros cationes de interlámina, el hinchamiento osmótico no se completa de la misma manera. El estado de dispersión es una colección de cuasi-cristales en los cuales las láminas remanentes son separadas por tres o cuatro capas de moléculas de agua. No existe una teoría para predecir el número de láminas residuales en un cuasi-cristal (Salles, *et al.*, 2010).

Lo que ocurre con los vacíos interparticulares (mesoporo interparticular) durante la hidratación inicial ha sido menos estudiado, especialmente en muestras sólidas a relativamente bajas presiones de vapor de agua inferiores a 0.95. En términos de la nomenclatura de IUPAC, aquellos vacíos pertenecen a la categoría de mesoporos, es decir, distancias pared a pared entre 2 a 50 nm y se describen en la [Figura 3-16](#). Su evolución durante la hidratación es difícil de predecir a priori, debido al hinchamiento interlaminar y el espesor de las partículas, los vacíos interparticulares podrían ser reducidos en lugar de hinchados, lo cual tampoco es sencillo de medir. Estudios recientes han demostrado que el hinchamiento o reducción de mesoporos interparticulares puede ser detectado por la técnica de termoporometría mencionada por [Salles, \*et al.\* \(2010\)](#) gracias a la cual se ha demostrado que en el caso de las montmorillonitas sódicas los mesoporos interparticulares de hecho se hinchan. Este hinchamiento inicia a una baja humedad relativa, del orden de 0,54, justo después del complejo llenado de los espacios

interlaminares y el inicio del hinchamiento osmótico. No se ha observado una correlación directa entre el hinchamiento de los mesoporos y el incremento de la distancia interlaminares intraparticular  $d_{001}$ .

### 3.6.1. Isotermas de adsorción vapor de agua

Los procesos de adsorción de agua desde la fase vapor por parte de los fangos y los minerales arcillosos muestran muchos aspectos relacionados con la química superficial de estos sistemas: afinidad por sustancias polares, presencia de poros, saturación de la superficie, etc.

Para obtener este tipo de información se debe contar con las isotermas de adsorción – desorción para cada muestra en particular. A partir de dichas curvas se puede entonces conocer los sitios de adsorción característicos (porosidad), valor de presión relativa de vapor de agua  $P/P_0^{-1}$  de formación de la monocapa y el valor de superficie específica que le corresponde a cada una de ellas.

A partir de la existencia de cargas superficiales se produce la captación de agua (adsorción) por parte del material, a través de los siguientes mecanismos (Prost, 1998):

- hidratación de cationes de intercambio, que presentan fuerte afinidad ión – dipolo: agua de hidratación,
- retención mediante interacciones puente hidrógeno sobre los oxígenos superficiales de la cavidad siloxánica: agua de superficie, y
- ocupación de los espacios polares o cavidades presentes en la superficie del mineral, proceso similar a la licuefacción: agua de condensación capilar.

El objetivo de este apartado fue analizar el proceso de captación (adsorción) de agua desde la fase vapor, bajo diferentes condiciones de humedad relativa (isoterma de adsorción), para minerales arcillosos puros, tratando de establecer los factores y mecanismos que contribuyen a la captación de agua.

Para la construcción de las isotermas de adsorción se secaron las muestras a 70 °C durante 24 horas y luego se expusieron a diferentes condiciones de humedad relativa en un desecador, a la mencionada técnica se la conoce como “Método del desecador” (Fu M., *et al.*, 1990). La variación de humedad relativa (HR) se logró utilizando distintas soluciones salinas saturadas a 20°C, cubriéndose el rango de 0 a 100% (Arai *et al.*, 1976; Greenspan, 1977).

Las isotermas de adsorción de vapor de agua fueron obtenidas según la metodología descrita en [Greenspan \(1977\)](#) donde los sólidos se colocaron inicialmente en un desecador en contacto con pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) alcanzando el 0% de humedad relativa (HR) hasta obtener peso constante asegurándose de tener la muestra inicial completamente seca. Posteriormente se construyeron isotermas de adsorción de vapor de agua exponiendo los sólidos a diferentes condiciones de HR (desde 7.3 hasta 100%) mediante su contacto con soluciones salinas saturadas de distintas concentraciones. Cabe mencionar que, el valor de 100 % HR hace referencia a agua destilada. El sistema se mantuvo a una temperatura de 20 °C y en cada punto de la isoterma se mantuvo el contacto hasta peso constante. Las isotermas se representaron como cantidad de agua retenida por gramo de sólido en función de la HR.

## 4. Resultados

### 4.1. Selección de material de partida

#### 4.1.1. Caracterización estructural y química

Las bentonitas utilizadas en este trabajo fueron proporcionadas por el laboratorio de aguas y arcillas y se estudiaron parcialmente con anterioridad ([Rodríguez Amejjide, 2018](#)). La caracterización estructural comenzó con el análisis mediante difracción de rayos X de todas las muestras, con el fin de obtener una semicuantificación de las mismas e identificar los materiales que las constituyen.

Los difractogramas resultantes para todas las bentonitas se muestran en la [Figura 4-1](#), en la que se resaltan las señales de referencia propuestas ( $d_{ref}$ ) que permiten identificar los componentes. Asimismo, en la [Tabla 4-1](#) se resumen las intensidades relativas asociadas a estas señales, los índices de Miller y los espaciados relacionados a cada pico. Estos últimos fueron asignados mediante el análisis de los difractogramas en el software “X’ Pert HighScore” utilizado ampliamente con este fin y que permite asociar las señales obtenidas con los componentes de las muestras analizadas.

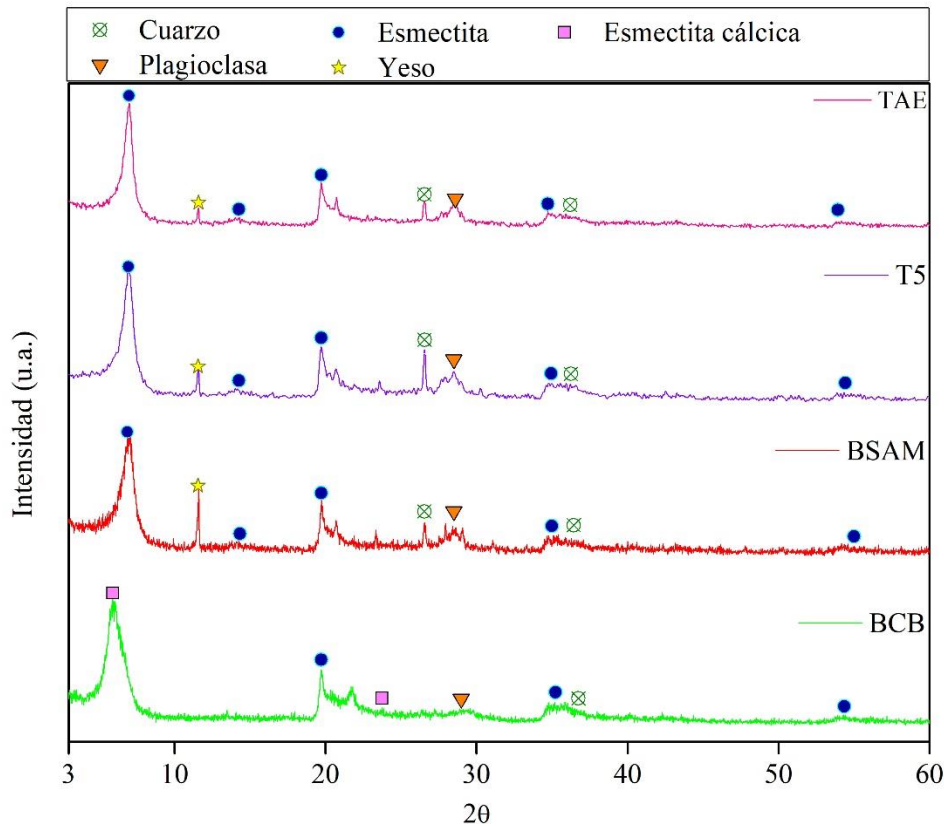


Figura 4-1: Difractogramas de los cinco minerales arcillosos en estudio. Fuente original: (Rodríguez Ameijide, 2018)

Los difractogramas permitieron evidenciar la presencia de al menos cuatro componentes principales, los cuales incluyen esmectitas, plagioclasa, yeso y cuarzo. Las bentonitas TAE, T5 y BSAM muestran valores de espaciado basal ( $d_{001}$ ) de alrededor de 12,6 Å, lo que indica que el catión de interlámina mayoritario es el sodio, permitiendo clasificarlas como esmectitas sódicas. Por otra parte, el valor encontrado para el  $d_{001}$  de la muestra BCB, de 15,1 Å, indica que esta muestra es una esmectita cálcica. La diferencia se debe a que el calcio, además de ser un catión de mayor tamaño, generalmente es un catión más hidratado, lo que genera el aumento del espacio interlaminar asociado al  $d_{001}$  (Murray, 2000; Schultz, 1964). Además, estos resultados son concordantes con los reportados previamente para las muestras provenientes del yacimiento cercano al lago Pellegrini (TAE y T5), y por la empresa Cholino para BCB y BSAM (Lombardi, *et al.*, 2003).

Tabla 4-1: Asignaciones características de DRX para las bentonitas naturales. Fuente original: (Rodríguez Ameijide, 2018).

Asignación	$d_{TAE}$ (Å)	$d_{BSAM}$ (Å)	$d_{BCB}$ (Å)	$d_{T5}$ (Å)	$d_{Ref}$ (Å)	$I_{rel}$	$hkl$
Esmectita cálcica	-	-	15,1	-	15	100	001
Esmectita sódica	12,6	12,6	-	12,8	12,9	100	001
Yeso	7,6	7,6	-	7,7	7,6	80	020
Esmectita sódica	6,3	6,4	-	6,4	6,5	10	002
Esmectita	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	70	110
Cuarzo	3,4	3,3	-	3,3	3,3	100	101
Plagioclasa	3,1	3,1	3,1	3,1	3,2	100	002
Esmectita Cálcica	-	-	3,02	-	3,02	60	005
Cuarzo	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	8	110
Esmectita	1,7	1,7	1,7	1,7	1,8	20	144

Los resultados obtenidos permitieron también realizar la semicuantificación de las muestras estudiadas, la cual se observa en la Tabla 4-2. En la misma se puede confirmar que todas las muestras presentaron una alta pureza en montmorillonita con yeso, cuarzo y plagioclasa (o feldespato) como minerales acompañantes o, en el caso de la BCB, presentes como trazas.

Tabla 4-2: Composición porcentual de las muestras ensayadas. Fuente original: (Rodríguez Ameijide, 2018)

Mineral	% en peso de muestra			
	TAE	BSAM	BCB	T5
<b>Montmorillonita</b> [(Si, Al)(Al, Mg)[(OH) <sub>2</sub> O <sub>10</sub> ]Na, K, Ca]	97	92	99	91
<b>Cuarzo</b> [SiO <sub>2</sub> ]	1	1	>1	2
<b>Yeso</b> [CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O]	1	4	>1	1
<b>Plagioclasa</b> [(Ca, Na)Al(Al, Si)Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	1	3	>1	5

Los resultados del análisis de FRX comúnmente se expresan como porcentaje en peso de óxido de cada elemento presente, permitiendo así conocer la composición

química elemental porcentual. La composición expresada en porcentaje de óxidos se muestra en la [Tabla 4-3](#), donde PPC representa las pérdidas por calcinación obtenidas mediante el cálculo de la disminución porcentual de masa de material calculado sobre 1 g de muestra cuando la misma se calcina a 800 °C durante una hora con una rampa de calentamiento de 10 °C.min<sup>-1</sup> ([Roca Jalil, 2015](#)).

*Tabla 4-3: Composición química elemental en % en peso expresada como óxidos.*

	% en peso de Arcilla Natural			
	TAE	BCB	BSAM	T5
<b>SiO<sub>2</sub></b>	51,75	58,72	51,88	51,74
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19,58	17,21	19,16	19,05
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,61	0,95	3,96	3,66
<b>MgO</b>	2,82	4,44	2,81	2,67
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,52	0,82	2,04	2,26
<b>CaO</b>	0,95	1,04	1,62	2,02
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,21	0,12	0,49	0,25
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,23	0,14	0,32	0,24
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,00	0,01	0,02	0,00
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,02	0,02	0,02	0,02
<b>SrO</b>	0,03	0,01	0,02	0,02
<b>CuO</b>	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>MnO</b>	0,04	0,03	0,00	0,03
<b>PPC</b>	18,23	16,50	17,64	18,02
<b>Total</b>	100	100	99,99	99,99

El análisis químico indica la composición química porcentual de las montmorillonitas, pero no indica en dónde se encuentran los diferentes elementos dentro de la estructura. Considerando lo que se ha mencionado anteriormente, cationes como  $Na^+$ ,  $K^+$  y  $Ca^{2+}$  se encontrarán exclusivamente en la interlámina del material porque no se hallan ocupando sitios octaédricos o tetraédricos en la estructura. Así, la caracterización completa del material requiere la determinación subsiguiente de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) que permita conocer cuáles y cuántos son los cationes de interlámina de cada uno de los materiales estudiados. Sin embargo, la técnica utilizada para medir la CIC en este trabajo mide cantidad total de iones intercambiables, por lo tanto, no se mostrarán las fórmulas estructurales de los materiales. No obstante, de los resultados de FRX, se puede indicar que las relaciones Si/Al encontradas se corresponden con materiales cuya sustitución isomórfica significativa se encuentra en la

hoja octaédrica. Esto último, asociado a los resultados anteriores de DRX, permiten asegurar que las muestras son montmorillonitas.

Los resultados obtenidos para la determinación de CIC se muestran en la [Figura 4-2](#). En esta ilustración puede observarse que los materiales presentan valores que se encuentran dentro de los reportados, para montmorillonitas de la zona ([Lombardi, et al., 2003](#); [Parolo, et al., 2008](#); [Roca Jalil, et al., 2014](#)). La BCB fue el material que presentó el valor más alto de CIC, y la T5 la de menor valor, lo que podría estar asociado a su mayor carga estructural, es decir, una mayor proporción de sustitución isomórfica en su estructura. Para corroborar eso último serían necesarios estudios adicionales.

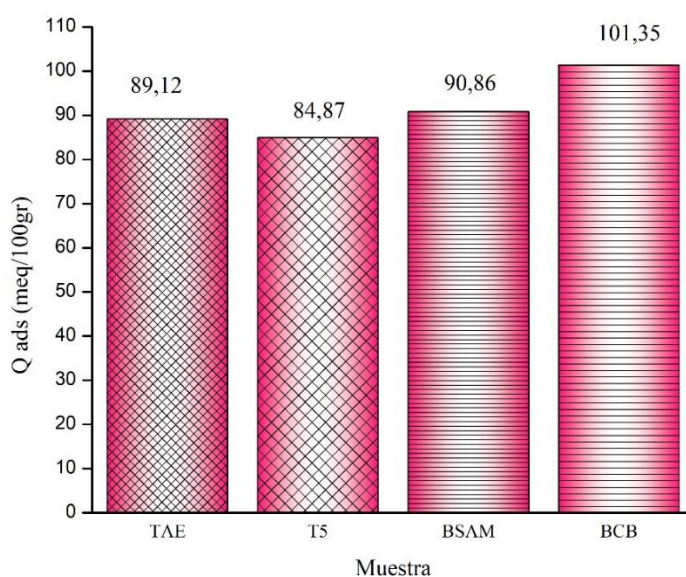


Figura 4-2: Capacidad de intercambio catiónico de las bentonitas.

Los resultados del estudio de FTIR se muestran en la [Figura 4-3](#), los mismos no son solo útiles como técnica de caracterización, sino que constituyen una base para evaluar variaciones en las bandas características para el material natural y el complejo ACy-Mt, luego de la posterior adsorción de ACy. Las bandas características de estos minerales han sido reportadas por [Madejová \(2003\)](#) y se muestran en la [Tabla 4-4](#). Los resultados obtenidos en este trabajo evidencian que la ocupación de la hoja octaédrica influye fuertemente en la posición de las bandas de flexión de los enlaces OH.

Las bandas de absorción debido a los grupos estructurales O-H y Si-O juegan un rol importante en la diferenciación de los minerales arcillosos. La absorción a  $3620\text{ cm}^{-1}$  que se encuentra en el espectro de la montmorillonita es típica para esmectitas con gran cantidad de aluminio en el octaedro, esta banda se relaciona con el estiramiento de los enlaces O-H en vibración de tensión, cuya posición y forma dependerán de los cationes

octaédricos a los que estos grupos se encuentren enlazados. Una banda ancha cercana a  $3430\text{ cm}^{-1}$ , observada más o menos claramente en el espectro de todas las esmectitas se debe a las vibraciones H-O de las moléculas de agua de hidratación ya sea adsorbida o asociada a los cationes de interlámina. Este fenómeno generará corrimientos de acuerdo con el tipo de catión presente en la interlámina, su potencial iónico y la energía de hidratación que posea.

Tabla 4-4: Bandas características de espectros infrarrojos de los minerales arcillosos. Fuente (Rodríguez Ameijide, 2018)

<i>Banda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<i>Asignación</i>
3620	Estiramiento de los enlaces O-H
3400	Estiramiento de los enlaces O-H de las moléculas de agua adsorbida o asociada a los cationes interlaminares.
1634	Estiramiento de los enlaces Si-O
1030	Deformación de los enlaces Si-O
620	Deformación del enlace Al-O-Si
524	Deformación del enlace Al-O-Si
466	Deformación de los enlaces Si-O-Si

La banda  $1634\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con la deformación de los hidroxilos del agua adsorbida ya sea en interlámina o interpartícula.

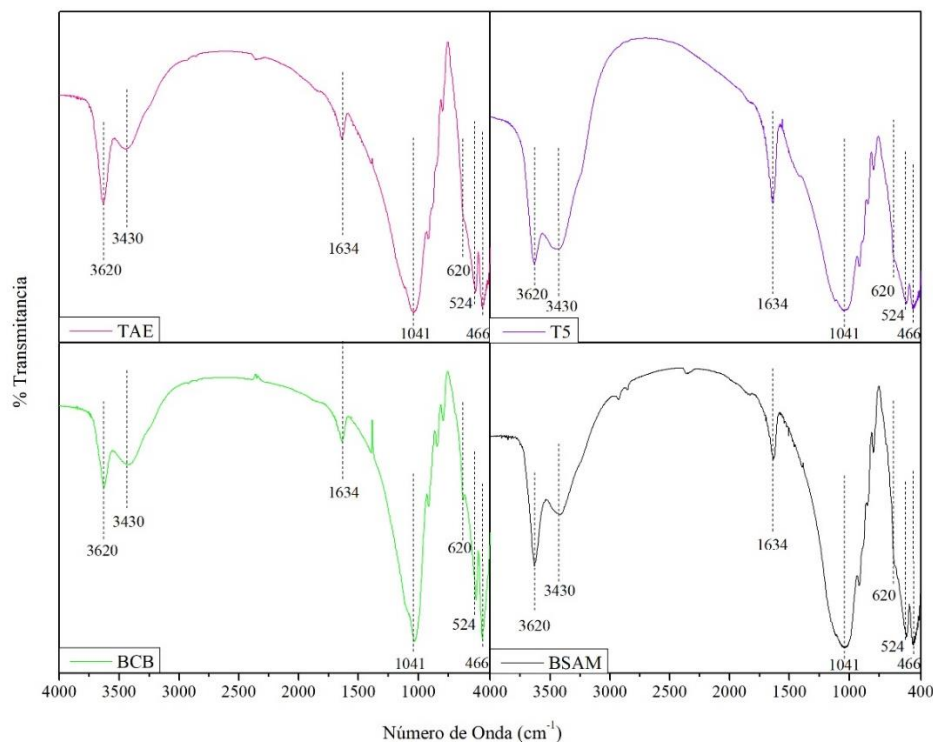


Figura 4-3: FTIR de los minerales arcillosos.

Con respecto a los enlaces asignados a la estructura Si-O-Si, las bandas de 1041  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del enlace de los oxígenos basales dentro del plano mientras que, la banda de 620  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la deformación de la estructura fuera del plano. La banda 524  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la deformación del enlace Al-O-Si. Por último, la banda a 466  $\text{cm}^{-1}$  es de deformación del enlace Si-O-Si. Los valores se encontrarán afectados por la composición de cada mineral (Madejová, 2003; Roca Jalil, 2015; Rodríguez Amejjide, 2018). Un análisis más detallado sobre las bandas y sus variaciones durante la adsorción de las ACy se realiza en la [sección 4-4-2](#).

El índice de hinchamiento de las muestras en estudio tiene lugar por la absorción de agua en el espacio interlaminar y su consecuencia es la separación de las láminas del material. Este fenómeno es gobernado por el balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. Cuando el catión de interlámina es el sodio, los valores de hinchamiento suelen ser mayores que si fuera calcio o magnesio, dado que en este último caso las moléculas se encuentran más retenidas. De acuerdo con Hidalgo, *et al.* (2016), todas las muestras analizadas son bentonitas, ya que estas aumentan su volumen de 10 a 20 veces. Los resultados del ensayo se muestran en la [Tabla 4-4](#) y, como puede observarse, las montmorillonitas sódicas presentan mayores valores que la muestra cálcica (BCB), lo que es consistente con lo mencionado anteriormente.

*Tabla 4-4: Índice de hinchamiento de las bentonitas estudiadas. Fuente: (Rodríguez Amejjide, 2018)*

<i>Muestra</i>	<i>Índice de hinchamiento [mL]</i>
<b>TAE</b>	<b>31,50</b>
<b>T5</b>	<b>42,00</b>
<b>BSAM</b>	<b>20,50</b>
<b>BCB</b>	<b>5,00</b>

El conjunto de ensayos mencionados previamente en la presente sección ha permitido identificar los materiales bajo estudio y clasificarlos como bentonitas de altísima pureza en montmorillonitas sódicas (TAE, T5 y BSAM) y cálcica (BCB) y con muy bajo aporte de minerales acompañantes. Esto último es importante porque permite utilizar estos materiales en su forma completa, sin necesidad de sumar un proceso de purificación previo a ser utilizados como adsorbentes.

#### 4.1.2. Análisis Termogravimétrico

Por lo general, en los diagramas térmicos de las montmorillonitas se observan tres zonas en las que el material pierde peso. La primera pérdida de peso se observa entre 60 y 400 °C y se encuentra relacionada directamente con el agua de hidratación que contiene el material. Esta temperatura dependerá del potencial iónico de los cationes presentes en la interlámina del material (Sorieu, *et al.*, 2008; Roca Jalil, 2010). En el rango de 400 a 600 °C ocurre una segunda pérdida de peso característica debida a los grupos hidroxilos estructurales que adquieren mayor movimiento térmico a medida que la temperatura aumenta y finalmente condensan y se desprenden como moléculas de agua. La última pérdida de peso se observa alrededor de los 800 °C, con la consecuente pérdida de la estructura cristalina (Roca Jalil, 2010; Sapag, *et al.*, 2001).

En la Figura 4-4 se presentan los termogramas (TG) de las arcillas naturales obtenidos y sus correspondientes derivadas (DTG), con el fin de identificar con mayor facilidad las temperaturas a las que ocurren las transiciones. En todos los casos pueden diferenciarse zonas significativas de transición, que se asociarán a diferentes fenómenos ocurridos en las muestras por acción de la temperatura.

El primer rango (20-400 °C) muestra, para todos los materiales, la pérdida asociada a las moléculas de agua fisisorbida que pueden estar retenidas en la superficie de la arcilla o bien en interlámina. En todos los casos se puede observar la existencia de dos picos que podrían deberse a que las moléculas de agua se retienen con diferente intensidad en dos niveles superficiales: el agua contenida en los poros de la partícula y aquellas moléculas asociadas a los cationes de intercambio de la arcilla (Roca Jalil, 2010). La pérdida alcanzada en este primer rango, por lo tanto, depende de la superficie del mineral, de las condiciones ambientales y del agua interlaminar coordinada a los cationes de cambio. La forma y extensión del salto están relacionadas con la naturaleza de los cationes de cambio y, debido a esto, depende de la fuerza del enlace agua-cación en función del radio y de la carga iónica. Los resultados evidencian que esta primera pérdida total es mayor para la BCB que para las muestras sódicas, y esto se debe a la presencia del catión calcio predominante en la interlámina cuya hidratación es generalmente superior. Al aumentar la temperatura, se observa en todas las muestras una pérdida gradual entre 150 y 400 °C, que puede estar asociada a moléculas de agua más fuertemente retenidas en la interlámina de los materiales y es considerablemente menor respecto al valor obtenido en el primer rango (Guggenheim y Van Gross, 2001).

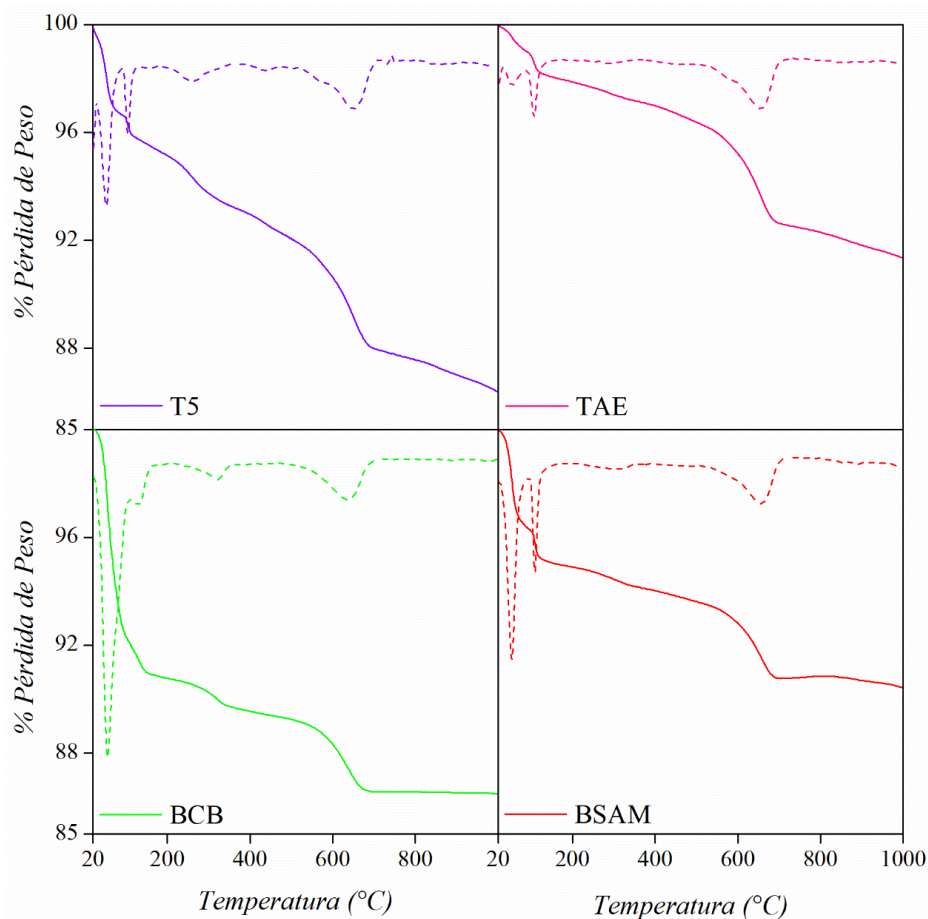


Figura 4-4: Termogramas (TG en líneas llenas) y DTG (en líneas punteadas) correspondientes de los minerales arcillosos T5, BCB, TAE, BSAM.

Por encima de los 400 °C comienza a perderse agua por condensación de hidroxilos estructurales. Si la montmorillonita es rica en hierro, la condensación comienza cerca de los 500 °C, de lo contrario, alcanza temperaturas más altas antes de comenzar a deshidroxilarse (600 a 700 °C). Finalmente, por encima de los 800 °C, la disminución es lenta y no se observan cambios significativos, dependiendo del material puede ocurrir a esta temperatura un cambio de fase con pérdida definitiva de la estructura cristalina que no generaría un cambio de peso detectable.

Los valores obtenidos de porcentajes totales de pérdida de peso para las distintas montmorillonitas se muestran en la [Tabla 4-5](#). Los valores totales variaron entre 8,67 y 13,5 % de pérdida de peso, lo cual estaría de acuerdo con valores reportados en estudios previos ([Roca Jalil, 2010](#); [Sapag, et al., 2001](#)).

Tabla 4-5 Porcentaje de pérdida de peso total durante el ATG para cada muestra ensayada.

Asignación de pérdida	T [°C]	% Pérdida de Peso SGA			
		TAE	T5	BCB	BSAM
Agua Fisisorbida	20 – 100	1,94	4,39	9,00	4,93
Agua Interlaminar	100 – 400	1,04	2,63	1,44	1,07
Agua Reticular	> 400	5,69	6,56	3,05	5,69
<b>TOTAL</b>		8,67	13,50	13,49	9,58

#### 4.2. Caracterización del adsorbente

Como se mostró en la [sección 3-2](#), la molécula de antocianina es sumamente dependiente del pH del medio, esto se debe a que tiene diferentes grupos funcionales en su estructura que pueden protonarse y desprotonarse de acuerdo al medio, generando distintas especies. A modo de ejemplo, la [Figura 4-5](#) esquematiza las diferentes regiones asociadas al potencial electrostático de los hidrógenos de la molécula de cianidina-3-glucósido en solución acuosa propuesta por [Castañeda Ovando, et al. \(2005\)](#). Estos hidrógenos serían los responsables de intercambiar con el medio acuoso para dar origen a las diferentes estructuras planteadas en la [sección 3-2](#).

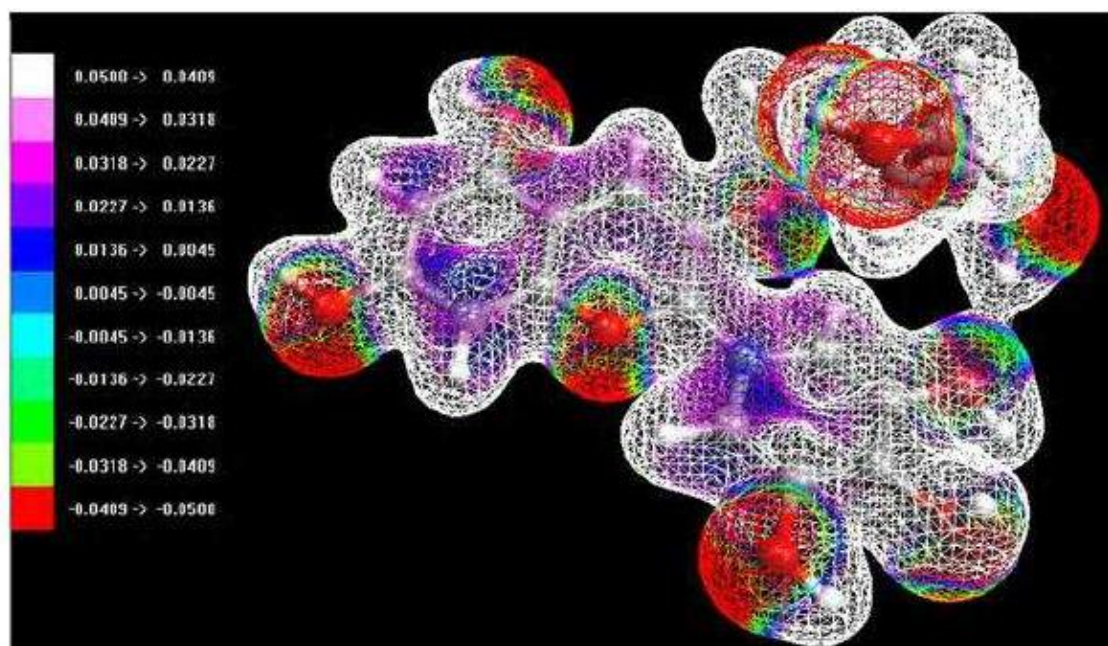


Figura 4-5: Mapa del potencial electrostático para la molécula de cianidina-3-glucósido ([Castañeda Ovando, et al., 2005](#)).

Asimismo, la presencia de estos grupos protonables/desprotonables en la molécula permite explicar la variación del color de la antocianina en solución a distintos valores de pH (Figura 4-6). Experimentalmente se observa que a pH 2 y 3, el color de la especie en solución es más bien rojiza, asociada a la presencia del catión flavilio en solución. A medida que el pH de la solución aumenta, el color vira inicialmente hacia colores violáceos/azules (pseudo base carbinol y base quinoidal, respectivamente) hasta que a pH 10 se observa el viraje hacia el verde asociado a la base quinoidal aniónica. Finalmente, la aparición de especie de cadena abierta, o Chalcona, ocurre a elevados valores de pH y por efectos de oxidación con el aire, generando una coloración amarilla.

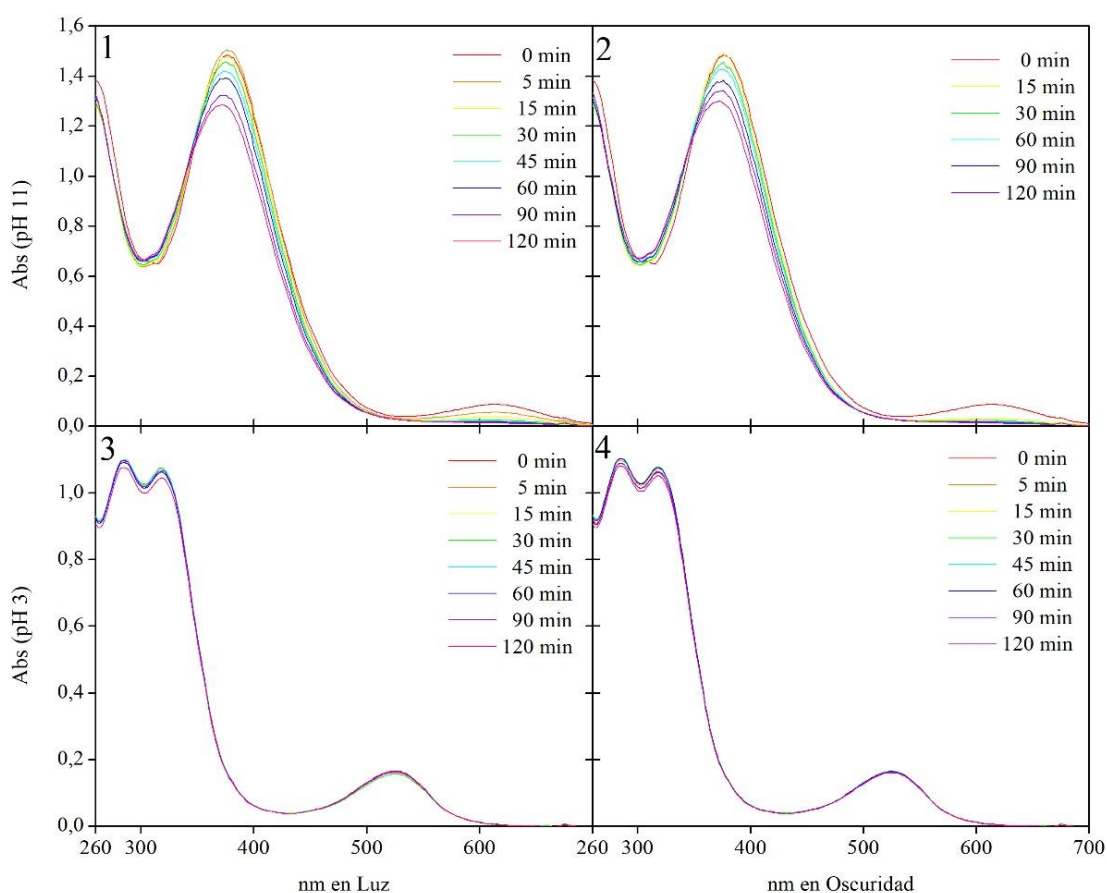


Figura 4-6: Efecto de la variación del pH en la coloración de las soluciones de Antocianinas.

Los resultados del ensayo de estabilidad en función del pH y del efecto de la luz se muestran en la Figura 4-7, los mismos fueron realizados a temperatura ambiente (20 °C). Las diferencias existentes en relación a la longitud de onda correspondiente al pico de absorbancia máxima del espectro visible se explican mediante la variación estructural de las especies en solución y la consecuente modificación de la tonalidad de la solución acuosa. La absorción en la región del espectro visible por parte de indicadores es un tema que ha sido estudiado con anterioridad y ha sido de interés en otras áreas como propuesta de trabajo en el Aula Virtual (Sanchez, *et al.*, 2021).

Los ensayos realizados han puesto de manifiesto que a pH 3 la estabilidad estructural de la antocianina es máxima en función del tiempo transcurrido, mientras que

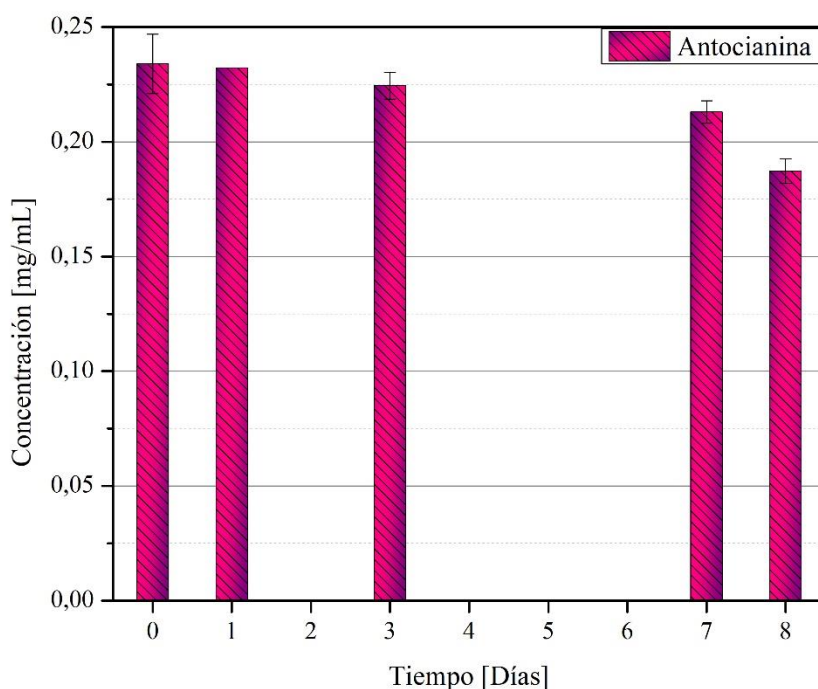
a pH 11 se observa que a medida que transcurre el tiempo la intensidad de la banda disminuye. Este comportamiento podría explicarse debido a la degradación estructural de las moléculas de ACy en condiciones alcalinas. Por otro lado, se observa que en la oscuridad el efecto de la degradación es ligeramente menor en comparación a someterlo a la acción de la luz directa que desfavorece su estabilidad. La [Figura 4-7](#) muestra el efecto de la degradación de un espectro de una solución de ACy ajustada a pH 3 a través del tiempo. Puede observarse que varía la intensidad de los picos con respecto a los observados originalmente.



*Figura 4-7: Ensayos de estabilidad. Arriba, gráficos 1 y 2 muestran los barridos de soluciones a pH 11 a distintos tiempos, sometidos a los efectos de la luz (1) y la oscuridad (2). Abajo, los gráficos 3 y 4 representan los barridos de las soluciones ajustadas a pH 3, en presencia de luz (3) y oscuridad (4).*

Por otro lado, en la [Figura 4-8](#) se observa la continua degradación de las ACy en solución de extracto de ACy en solución acuosa representado por la disminución de la concentración a través del tiempo, este ensayo también se realizó a temperatura ambiente (20 °C). Es importante destacar que al transcurrir un día no se observan cambios en la

concentración de antocianina en solución, lo cual permite que se puedan realizar los ensayos para la caracterización de OC teniendo esto en consideración. Los cambios significativos en concentración de ACy se manifiestan a partir de una semana, como se observa en la [Figura 4-8](#). Estudios previos, no mostrados en este trabajo, demostraron que una forma de evitar la degradación de las ACy en solución es congelar la solución extraída hasta el momento de su utilización, con lo cual, este procedimiento fue utilizado en aquellos casos que fuera necesario ([Rodríguez Ameijide, 2018](#))



*Figura 4-8: Concentración de ACy medida en relación de dilución 0,25:5 mL en función del tiempo.*

### 4.3. Estudios de adsorción

#### 4.3.1. Cinética de adsorción

Los resultados del ensayo cinético han permitido conocer aspectos relacionados con el proceso de adsorción, los cuales incluyen el tiempo de contacto apropiado para los diversos minerales arcillosos estudiados en el presente trabajo.

La [Figura 4-9](#) muestra la cinética de adsorción obtenida para las distintas montmorillonitas naturales en las condiciones estudiadas. Los resultados muestran que, en todos los casos, los sistemas alcanzan el equilibrio rápidamente permitiendo

seleccionar un tiempo de contacto de 4 h para las isotermas de adsorción. El hecho que, en las condiciones seleccionadas, la especie mayoritaria en solución sea el catión flavilio permite sugerir que la adsorción ocurriría por un mecanismo de intercambio catiónico, que es el mecanismo conocido para la adsorción de especies catiónicas sobre montmorillonitas. Este intercambio catiónico implica la adsorción de la especie catiónica en solución por desplazamiento de los cationes propios del material natural (Giles, *et al.*, 1973; Ho Y. S. y McKay G., 1998; Bergaya, *et al.*, 2013; Roca Jalil, 2015; Rodríguez Amejjide, 2018).

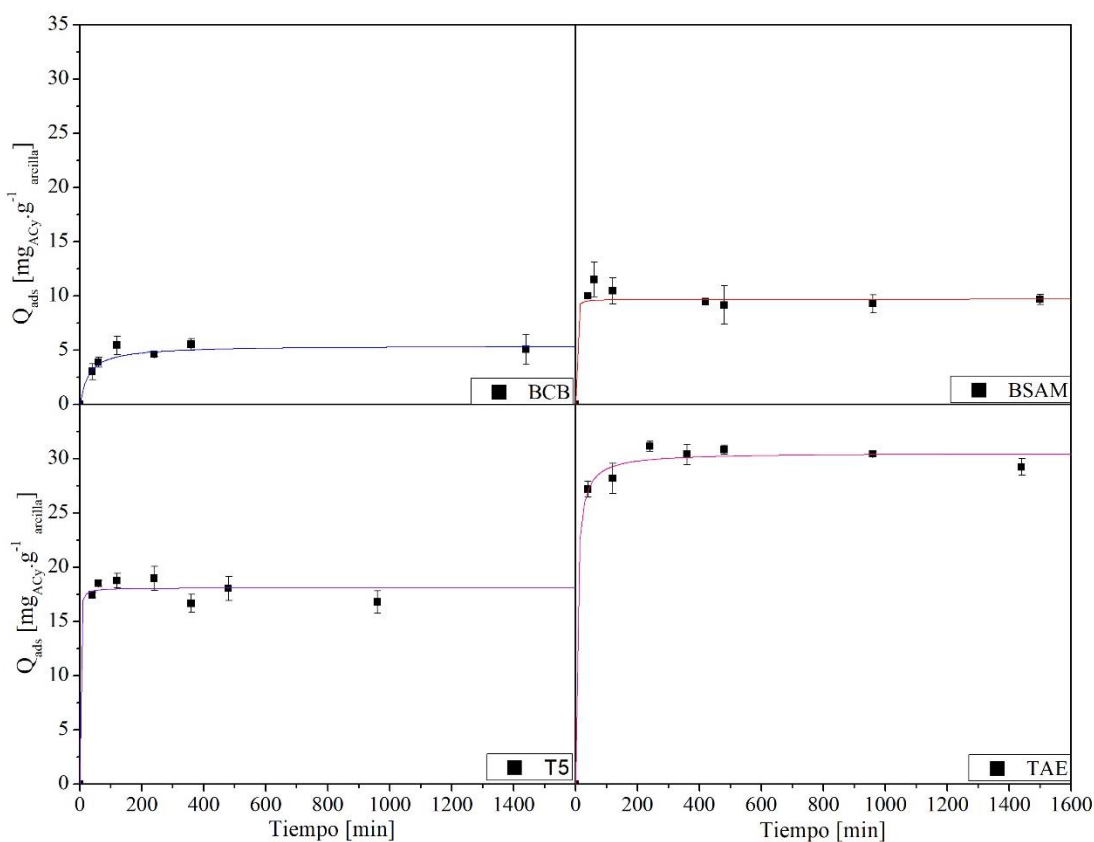


Figura 4-9: Cinéticas de adsorción de las ACy sobre montmorillonitas naturales TAE, T5, BSAM y BCB a pH 3 y su correspondiente ajuste al modelo pseudo segundo orden.

Asimismo, en la Figura 4-9 se muestra el ajuste seleccionado entre los dos modelos propuestos. Considerando lo reportado por una serie de autores como Ho Y. S. y McKay G. (1998), la ecuación de Lagergen permite describir sistemas en los que la etapa controlante del proceso es la difusión en la capa que recubre al sólido en solución y esto será generalmente aplicable a un rango acotado de estudio y para concentraciones iniciales elevadas de adsorbato. Por lo tanto, cuando se analizó desde el comportamiento

teórico del proceso de adsorción, se definió que el modelo más apropiado para todos los casos era el de pseudo-segundo orden, ya que se basa en la capacidad de adsorción del sólido en estudio en sistemas en los que las concentraciones iniciales son bajas (Roca Jalil, 2015; Rodríguez Amejjide, 2018). Además, en el caso de las arcillas naturales, como se mencionó anteriormente, no existe una estructura microporosa estrecha que genere algún efecto asociado a la difusión, sino que, mayoritariamente, son materiales mesoporosos. Por lo tanto, la difusión de la molécula a la superficie es rápida.

En la *Tabla 4-6* se muestran los distintos parámetros obtenidos para cada ajuste observándose que efectivamente el modelo más apropiado es el modelo de pseudo-segundo orden. Esto es concordante con el hecho que este modelo sostiene que la etapa controlante del proceso de adsorción es el cambio generado en el sistema, ya sea por un proceso químico o electrostático como el generado por la adsorción del catión flavilio mediante intercambio catiónico atraído por las láminas negativas del material natural.

*Tabla 4-6: Parámetros obtenidos para la cinética de adsorción de ACy a pH 3 para los modelos de pseudo-primer orden y pseudo segundo orden.*

Arcilla	Modelo	Parámetro	Unidad	Valor
TAE	Pseudo-Primer Orden	$q_e$	$(mg \cdot g^{-1})$	30,06
		$k_1$	$(min^{-1})$	0,05
		$R^2$	-	0,99
	Pseudo-Segundo Orden	$q_e$	$(mg \cdot g^{-1})$	30,53
		$k_2$	$(g \cdot (mg \cdot min)^{-1})$	0,0075
		$R^2$	-	0,99
T5	Pseudo-Primer Orden	$q_e$	$(mg \cdot g^{-1})$	17,79
		$k_1$	$(min^{-1})$	0,05
		$R^2$	-	0,95
	Pseudo-Segundo Orden	$q_e$	$(mg \cdot g^{-1})$	18,09
		$k_2$	$(g \cdot (mg \cdot min)^{-1})$	0,09
		$R^2$	-	0,96
BSAM	Pseudo-Primer Orden	$q_e$	$(mg \cdot g^{-1})$	9,59
		$k_1$	$(min^{-1})$	0,05
		$R^2$	-	0,94
	Pseudo-Segundo Orden	$q_e$	$(mg \cdot g^{-1})$	9,71
		$k_2$	$(g \cdot (mg \cdot min)^{-1})$	0,15
		$R^2$	-	0,98
BCB	Pseudo-Primer Orden	$q_e$	$(mg \cdot g^{-1})$	5,08
		$k_1$	$(min^{-1})$	0,023
		$R^2$	-	0,97
	Pseudo-Segundo Orden	$q_e$	$(mg \cdot g^{-1})$	5,43
		$k_2$	$(g \cdot (mg \cdot min)^{-1})$	0,00667
		$R^2$	-	0,98

### 4.3.2. Isoterma de adsorción

Los resultados obtenidos para la adsorción a pH 3 de ACy sobre las distintas arcillas naturales estudiadas en el presente trabajo y sus correspondientes mejores ajustes obtenidos para los modelos evaluados, se muestran en la Figura 4-10. En la misma se puede observar que el material que presenta mayor capacidad de adsorción es la muestra TAE y el de menor la bentonita cálcica BCB.

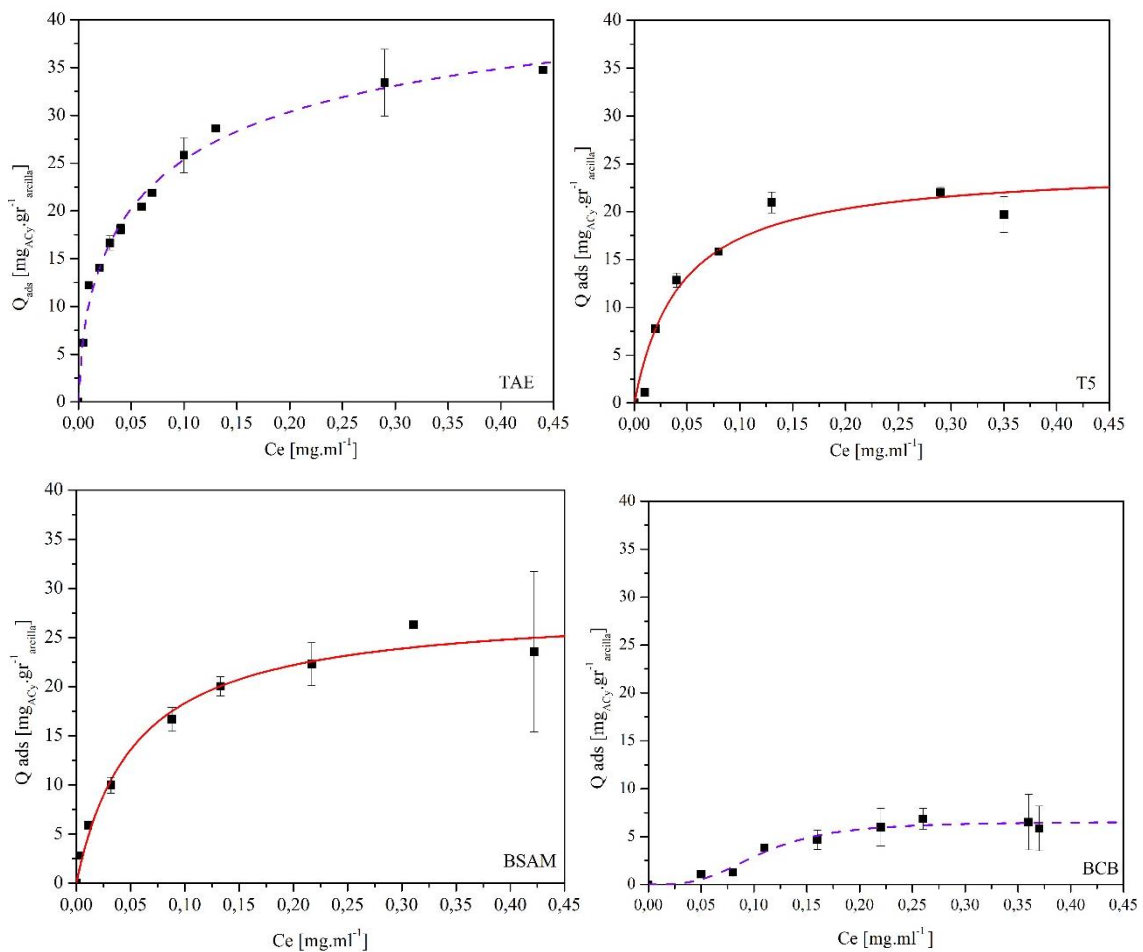


Figura 4-10: Isotermas de adsorción de ACy sobre montmorillonitas naturales TAE, T5, BSAM y BCB a pH 3 y su correspondiente ajuste a los modelos de Langmuir (en línea continua) y de Sips (en línea discontinua).

El primer análisis que puede hacerse al respecto se asocia a la clasificación de isotermas propuesta por Giles, *et. al.* (1973), dado que es posible asociarlas a diferentes comportamientos de la adsorción. Las isotermas obtenidas para las muestras TAE, T5 y BSAM pueden ser clasificada como isotermas tipo L. Esto se debe a que se observa un

aumento progresivo de la adsorción a medida que la superficie se satura, sin ser ésta abrupta a bajas concentraciones, como sería en el caso de las isothermas de tipo H. Esto sugiere una buena afinidad por la superficie del sólido y se asocia a la adsorción de solutos iónicos (en este caso, el catión flavilio) donde no existe una competencia considerable entre el soluto y el solvente por los sitios activos en la superficie del sólido (Giles, *et al.*, 1973; Bergaya, *et al.*, 2013; Yuan, *et al.*, 2013; Roca Jalil, 2015). Asimismo, este comportamiento sugiere que, en la medida que el catión flavilio ocupa sitios de adsorción en la superficie, los mismos se saturan y ya no pueden ser ocupados por otras moléculas.

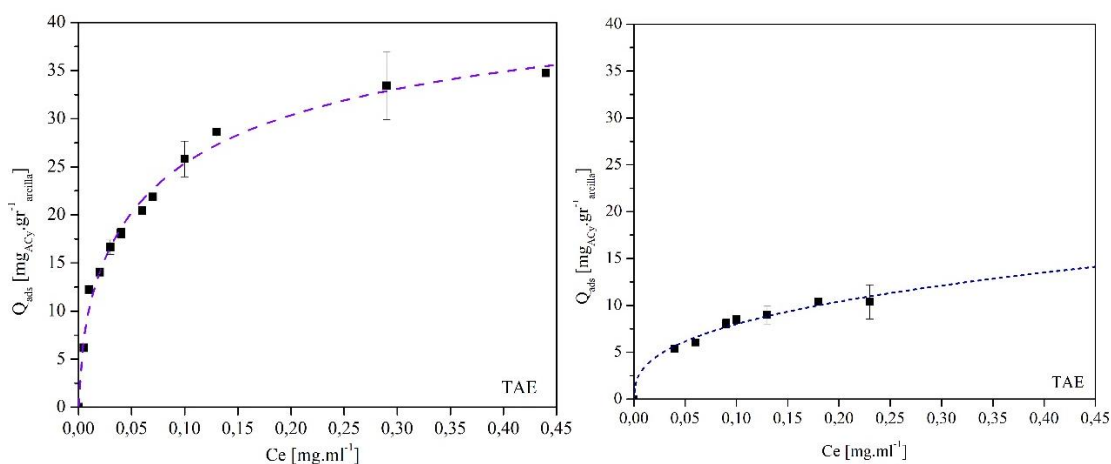
Por otro lado, la isoterma obtenida para la especie BCB presenta un comportamiento diferente, en este caso podría ser clasificada como una isoterma tipo S o sigmoidea, dado que en la misma se puede observar que existe un punto de inflexión. Este tipo de isothermas se asocian a un tipo de adsorción cooperativa; inicialmente la especie presenta baja afinidad por la superficie, pero en la medida que ésta se cubre, las moléculas adsorbidas pueden funcionar como sitios de adsorción de nuevas moléculas. Como este tipo de montmorillonita es cálcica, es posible que la presencia de este catión, de elevada carga y dimensiones, no dé lugar con facilidad al intercambio y consecuente adsorción de moléculas de antocianinas (Roca Jalil, 2015; Rodríguez Amejjide, 2018).

Los parámetros calculados en cada caso se resumen en la [Tabla 4-7](#). En la misma se puede observar que las muestras TAE y BCB ajustan mejor al modelo de Sips mientras que BSAM y T5 ajustan mejor a Langmuir. Que las isothermas ajusten mejor al modelo de Sips, sugiere que la adsorción ocurre en un sistema más heterogéneo lo que podría asociarse a que las moléculas de ACy interactúen en sitios de diferente energía que se encuentren en la superficie de los materiales. El mejor ajuste al modelo de Langmuir sugiere en cambio que la adsorción ocurre en el mismo tipo de sitios con la misma energía y con una superficie más homogénea disponible. Los parámetros obtenidos además son coincidentes con los resultados de los ensayos cinéticos, la muestra con mayor capacidad de adsorción es la TAE mientras que la muestra con menor capacidad de adsorción es la BCB. Dentro de las muestras sódicas, la TAE posee una CIC comparable al resto de las arcillas sódicas, con lo cual la mayor adsorción obtenida podría deberse a que las otras muestras presenten aportes significativos de otros cationes divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  más difíciles de desplazar mediante intercambio catiónico. Para comprobar esto último serán necesarios estudios complementarios.

Tabla 4-7: Parámetros calculados los tres modelos e isotermas de adsorción de ACy sobre arcillas.

Arcilla	Modelo	pH	Parámetro	Unidad	Valor
TAE	Langmuir	3	$q_m$	$(mg.g^{-1})$	30,53
			$k$	$(L.ml^{-1})$	0,23
			$R^2$	-	0,99
	Freundlich	3	$n$	-	45,27
			$k_F$	$(mg.g^{-1}.(mg.L^{-1})^n)$	26,17
			$R^2$	-	0,98
	Sips	3	$q_m$	$(mg.g^{-1})$	48,75
			$b$	$(L.ml^{-1})$	11,38
			$n$	-	1,64
$R^2$			-	0,99	
TAE	Langmuir	4,5	$q_m$	$(mg.g^{-1})$	13,64
			$k$	$(L.ml^{-1})$	15,38
			$R^2$	-	0,99
	Freundlich	4,5	$n$	-	2,65
			$k_F$	$(mg.g^{-1}.(mg.L^{-1})^n)$	19,07
			$R^2$	-	0,98
	Sips	4,5	$q_m$	$(mg.g^{-1})$	13,05
			$b$	$(L.ml^{-1})$	16,76
			$n$	-	0,92
$R^2$			-	0,99	
T5	Langmuir	3	$q_m$	$(mg.g^{-1})$	24,77
			$k$	$(L.ml^{-1})$	22,68
			$R^2$	-	0,94
	Freundlich	3	$n$	-	2,89
			$k_F$	$(mg.g^{-1}.(mg.L^{-1})^n)$	33,38
			$R^2$	-	0,84
	Sips	3	$q_m$	$(mg.g^{-1})$	21,35
			$b$	$(L.ml^{-1})$	31,10
			$n$	-	0,59
$R^2$			-	0,97	
BSAM	Langmuir	3	$q_m$	$(mg.g^{-1})$	28,14
			$k$	$(L.ml^{-1})$	18,64
			$R^2$	-	0,98
	Freundlich	3	$n$	-	2,79
			$k_F$	$(mg.g^{-1}.(mg.L^{-1})^n)$	36,96
			$R^2$	-	0,95
	Sips	3	$q_m$	$(mg.g^{-1})$	31,10
			$b$	$(L.ml^{-1})$	14,38
			$n$	-	1,21
$R^2$			-	0,98	
BCB	Langmuir	3	$q_m$	$(mg.g^{-1})$	12,12
			$k$	$(L.ml^{-1})$	3,49
			$R^2$	-	0,88
	Freundlich	3	$n$	-	1,58
			$k_F$	$(mg.g^{-1}.(mg.L^{-1})^n)$	13,15
			$R^2$	-	0,85
	Sips	3	$q_m$	$(mg.g^{-1})$	8,10
			$b$	$(L.ml^{-1})$	9,28
			$n$	-	0,32
$R^2$			-	0,96	

El material que mostró mayor capacidad de adsorción a pH 3 fue evaluado para la adsorción a un valor mayor de pH, seleccionando 4,5 debido a la inestabilidad de las ACy a valores mayores de pH. Ante esto, se obtuvo la isoterma y se analizaron comparativamente los resultados experimentales obtenidos a los dos valores de pH mencionados para la bentonita sódica TAE. Los datos experimentales nuevamente fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips. La isoterma obtenida se muestra en la [Figura 4-11](#) con su mejor ajuste y los parámetros calculados en la [Tabla 4-7](#).



*Figura 4-11: Isothermas de adsorción para el mineral arcilloso TAE a dos pH distintos. A la izquierda a pH 3 y a la derecha a pH 4,5.*

Es posible decir que el ajuste a pH 4,5 podría corresponder tanto al modelo de Langmuir como al de Sips debido a los coeficientes de correlación obtenidos. Sin embargo, es de esperar que a pH 4,5 el sistema sea más heterogéneo porque las especies de ACy presentes pueden ser parte del catión, pero con aparición de la pseudobase carbinol. Ante esto, se considera que el modelo más apropiado en este caso es el de Sips. Por otro lado, es posible evidenciar la disminución de la capacidad de adsorción que se presenta al aumentar el pH. Esto se debe justamente a la disminución de la especie catiónica presente en solución, con aparición de la especie pseudobase carbinol que, debido a su menor carga y estructura, no presentará la misma afinidad por la superficie negativa de la arcilla natural. Ante esto último, los resultados sugieren que en este caso la adsorción generada por intercambio catiónico será considerablemente menor y que la especie presente podría estar favoreciendo otro tipo de mecanismos, como podrían ser interacciones de tipo van der Waals o puente hidrógeno, entre otras. Esto último ha sido reportado ampliamente en estudios previos ([Rodríguez Amejjide, 2018](#); [Roca Jalil, et al., 2014](#); [Salles, et al., 2010](#); [Parolo, et al., 2008](#)).

## 4.4. Caracterización de complejos de ACy-Mt

### 4.4.1. Difracción de Rayos X

En la Figura 4-12 se muestran los difractogramas de los complejos de organoarcillas obtenidos y de los minerales arcillosos naturales, lo cual permite hacer la comparación entre ambos. Los DRX de los complejos permiten observar variaciones en el espaciado basal del material natural, si la molécula es adsorbida mediante intercambio catiónico, entonces permanecerá en la interlámina y esto generará un aumento en el  $d_{001}$ . Debido a esto, sólo se muestra la región que comprende al espaciado basal que aparece cercano a 12,6 Å para el material natural sódico y 15,1 Å para el cálcico.

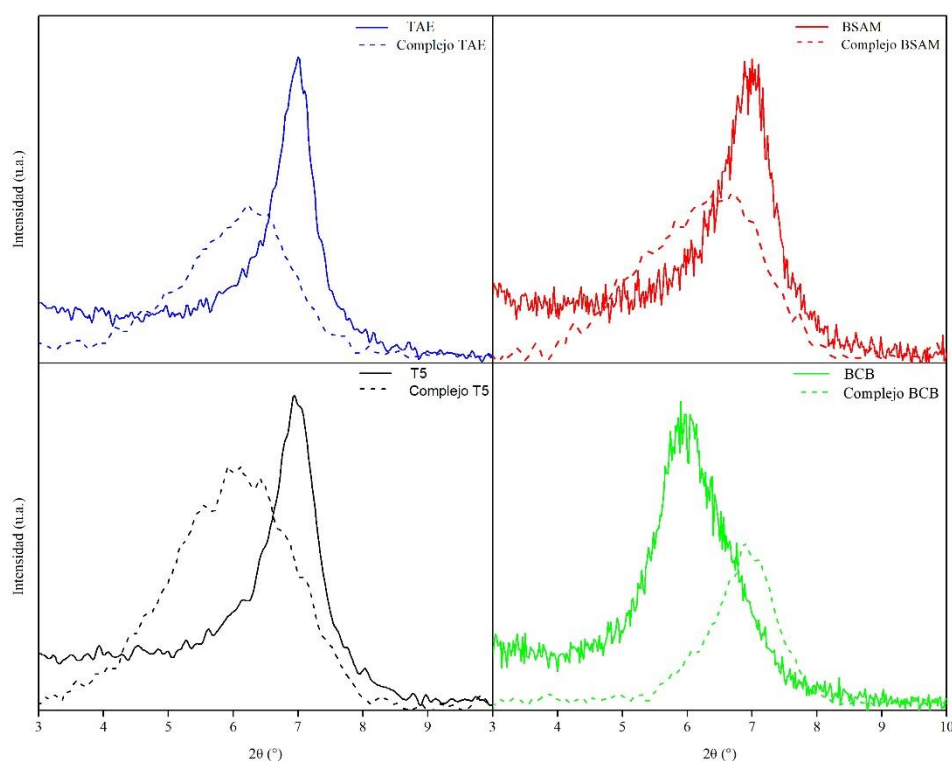


Figura 4-12: Difractograma de los minerales arcillosos y su organoarcilla ACy-Mt.

Como se mencionó anteriormente, las montmorillonitas sódicas con una capa de hidratación del catión sodio se identifican por el espaciado basal asociado al pico  $d_{001}$  que aparece en las cercanías de 12,6 Å. Este valor hace referencia al espesor de una lámina TOT (9,6 Å) sumado al espacio interlaminar que variará según sea el catión de interlámina

y su hidratación (Brigatti, *et al.*, 2013; Guggenheim y Van Gross, 2001). Si se considera que la estructura laminar del mineral no se ve modificada durante el proceso de adsorción, el aumento de espacio basal daría cuenta que las moléculas de antocianina fueron adsorbidas en el espacio interlaminar de la montmorillonita. Esto último se evidencia objetivamente por el desplazamiento del espaciado basal de  $d_{001}$  hacia la izquierda para el caso de los complejos TAE, BSAM y T5, es decir, para todas aquellas bentonitas sódicas estudiadas. Asimismo, el ancho de los picos obtenidos sugiere un “mayor desorden” en la interlámina de los complejos obtenidos, lo que podría explicarse por el aporte de diferentes espacios interlaminares generados por orientaciones distintas de la molécula de antocianina mayoritaria en la interlámina.

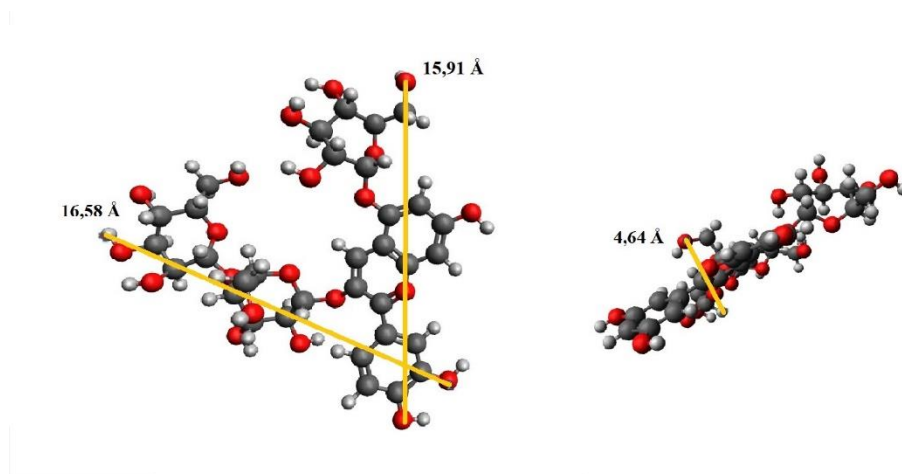
Para el caso de la BCB, se evidencia un desplazamiento del pico correspondiente al espaciado basal de 15 Å, característico de las montmorillonitas cálcicas, hacia un valor inferior de 12,77 Å, lo cual podría indicar que la antocianina se está adsorbiendo en una posición tal que ocupa el menor espacio posible. Esto último podría estar asociado a la composición del material natural, la posición de las sustituciones isomórficas podría generar que la molécula de antocianina se oriente de forma diferente en su espacio interlaminar. No obstante, serían necesarios estudios adicionales para comprobar esto.

Tabla 4-8: Espaciados basales calculados a partir de los difractogramas.

	$d_{001}$ –Arcilla Natural [Å]	$d_{001}$ –Complejo Mt–ACy [Å]	Espacio que ocupa la molécula de antocianina [Å]
<b>TAE</b>	12,63	14,25	4,65
<b>BSAM</b>	12,63	13,56	3,96
<b>T5</b>	12,74	14,44	4,84
<b>BCB</b>	15,00	12,77	3,17

En estudios previos realizados por el grupo de trabajo, se han analizado las dimensiones estructurales de la cianidina-3-glucósido, la cual si bien no es teóricamente la antocianina mayoritaria presente en el repollo morado, es la que se ha utilizado como referencia en numerosas investigaciones (Ahmadiani, *et al.*, 2016; Ahmadiani, *et al.*, 2014; Giusty y Wrolstad, 2001). De hecho, las investigaciones sugieren que la

antocianina mayoritaria presente en esta especie se trata de Cianidina-3-diglucósido-5-glucósido, y las dimensiones estructurales se ilustran en la [Figura 4-13](#).



*Figura 4-13: Estructura química de la antocianina mayoritaria en el repollo morado. A la izquierda se observa el largo y el ancho y a la derecha se observa el espesor.*

Tal y como se observa en la [Figura 4-13](#), la parte plana de la molécula es aquella que representa a los anillos aromáticos y otra más ancha corresponde al resto del glucósido, debido a su característica estructural en forma de bote, el cual la dota de estabilidad. Por lo tanto, para la mayoría de los casos (TAE, BSAM y T5) podría decirse que la porción del azúcar es la responsable del espaciado basal encontrado, lo que implica que la molécula se adsorbe de forma tal que los anillos aromáticos quedan paralelos a la superficie siloxánica. Esto último es concordante con diferentes reportes que sugieren que moléculas con anillos aromáticos pueden orientarse en la interlámina del mineral arcillosos e interactuar mediante fuerzas de London con la superficie siloxánica de la hoja tetraédrica. En el caso de la BCB, y como se mencionó anteriormente, el valor es inferior a la suma del espesor de una lámina TOT correspondiente a 9,6 Å más el mencionado espesor de la parte glucósido, sería posible decir que se está adsorbiendo la parte plana correspondiente a los anillos aromáticos en posición horizontal, ocupando el menor espacio posible en la estructura.

Los resultados obtenidos, sumados a las investigaciones de [Kohno, et al., \(2009\)](#) permitirían decir, que la antocianina se encuentra adsorbida en la interlámina de los materiales estudiados. Este hecho es además concordante con la adsorción por mecanismo de intercambio catiónico planteado previamente, sin embargo, la máxima cantidad de antocianina adsorbida es baja en comparación con la CIC de cada una de las montmorillonitas analizadas. Una posible explicación de este hecho sería considerar el tamaño molecular de la antocianina, generando que una vez adsorbida la molécula, se

bloqueen sitios de adsorción aledaños, impidiendo el ingreso de nuevas moléculas de ACy a la estructura.

Un posible esquema de la adsorción de la antocianina en la interlámina de las montmorillonitas se observa en la Figura 4-14 (Rodríguez Ameijide, 2018).

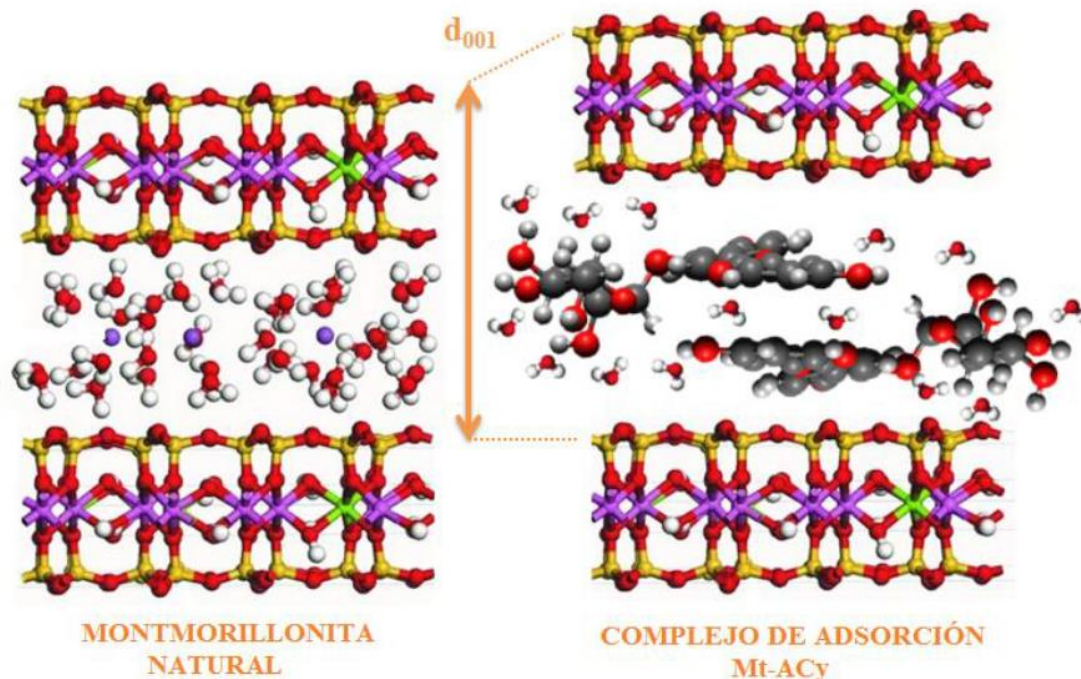


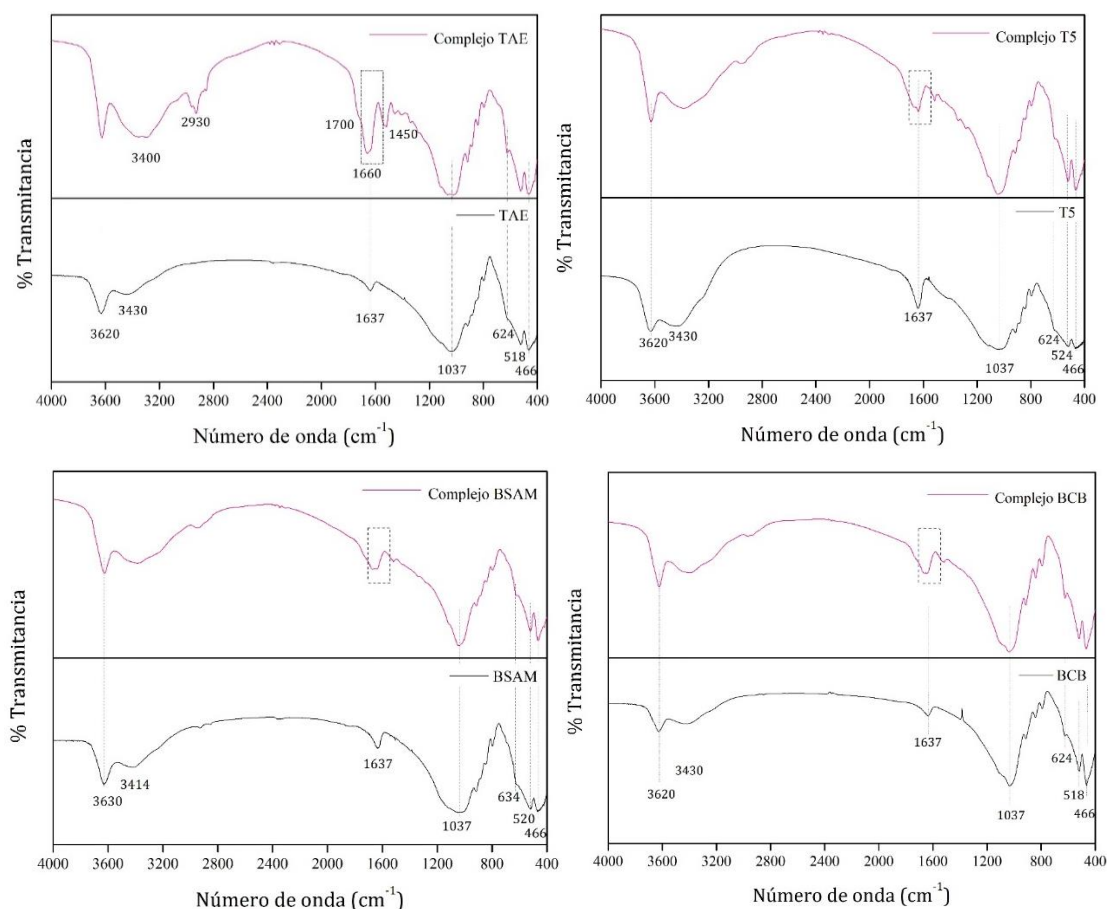
Figura 4-14: Esquema de adsorción de ACy sobre montmorillonita. Extraído de (Rodríguez Ameijide, 2018)

#### 4.4.2. Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier

De la misma manera que el análisis mediante DRX permite corroborar la presencia de las moléculas de ACy en la interlámina del material, el análisis del complejo mediante FTIR permitirá buscar evidencias de las interacciones entre la molécula y la superficie de las montmorillonitas estudiadas.

La región espectral característica de las antocianinas es aquella comprendida entre  $1700$  y  $1550\text{ cm}^{-1}$  (Rodríguez Ameijide, 2018; Pappas, *et al.*, 2011). En esta región puede visualizarse una superposición de bandas múltiples, de los cuales sólo tres picos caracterizan a las moléculas de colorante. La absorción cercana a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , presente en todas las muestras, corresponde a las vibraciones de tensión del carbonilo (C=O), los picos entre  $1640$ - $1620$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  ponen de manifiesto el estiramiento de los enlaces C=C. Es importante destacar que en esta región se adsorben además proteínas, agua,

cetona, entre otros. En la **Figura 4-15** se observan los FTIR para los distintos casos de estudio.



*Figura 4-15: Espectros FTIR de las arcillas y sus complejos ACy-Mt.*

La **Tabla 4-9** resume las asignaciones correspondientes a las bandas características de los complejos de adsorción de las ACy sobre los diferentes materiales ([Rodríguez Ameijide, 2018](#); [Pappas, et al., 2011](#)). Como puede observarse, en todos los casos los resultados obtenidos evidencian la presencia de ACy en los complejos de adsorción.

Del análisis de la tabla, es posible discriminar en tres conjuntos de bandas de absorción mostradas por los complejos. El primer conjunto se encuentra asociado a las moléculas de agua adsorbida, estas asignaciones corresponden tanto a la banda ancha presente en  $3400\text{ cm}^{-1}$  dada por el estiramiento de los enlaces O-H, como a la absorción infrarroja en la región cercana a  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $1670\text{-}1631\text{ cm}^{-1}$ ) asociada a la deformación de dichos enlaces. Estas bandas se corresponden con las del mineral natural.

El segundo conjunto corresponde al resto glucosídico de la antocianina. Este se pone de manifiesto mediante la banda a  $2932\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la flexión tijera de los grupos  $\text{CH}_2$  en ciclohexanos. Por otro lado, las bandas comprendidas entre  $1730$  y  $1670$

$\text{cm}^{-1}$  hacen referencia a las flexiones fuera del plano de los enlaces C-H, las cuales pueden aparecer superpuestas a la banda que aparece a  $1600 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabla 4-9: Asignaciones correspondientes a los minerales arcillosos y antocianina de acuerdo con autores.

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3400	Estiramiento de los enlaces O-H de las moléculas de agua adsorbida o asociada a los cationes interlaminares
2395-2915	Estiramiento asimétrico de los enlaces C-H
2000-1660	Sobretono de las flexiones fuera del campo de los enlaces C-H y combinaciones.
1700	Estiramiento del enlace $C = O$
1640	Deformación de los enlaces O-H del agua adsorbida
1640-1620	Estiramiento de los enlaces $C = C$ conjugados
1600	Estiramiento del enlace $C = C$ de los anillos aromáticos
1450	Flexión tijera de los $-CH_2-$ en ciclohexano.
1200	Estiramiento del enlace $C - C$
1270-1200 1070-1020	Estiramiento asimétrico del enlace $C - O$ de éteres aromáticos y no saturados.

Finalmente, el tercer conjunto hace referencia al catión flavilio. Para este caso particular el anillo bencénico absorbe en la región cercana a  $1585\text{-}1543 \text{ cm}^{-1}$ , cuyas bandas son asociadas a los grupos dienos conjugados.

Los resultados mostrados son concordantes con lo que se mostró anteriormente y con los aportes realizados por los autores previamente citados y permiten afirmar que las ACy se adsorben sobre los cuatro materiales estudiados.

#### 4.4.3. Estudios de adsorción de vapor de agua para los complejos ACy-Mt.

La Figura 4-16 muestra los resultados para las isotermas de adsorción de vapor de agua sobre los materiales naturales. En primer lugar, se observa que el comportamiento para la montmorillonita BCB difiere ligeramente de las bentonitas sódicas, lo cual en principio podría poner de manifiesto a las diferencias en el mecanismo de hinchamiento entre las esmectitas sódicas y la cálcica. Como se mencionó anteriormente en el análisis de los termogramas obtenidos ([sección 4.1.2](#)), la BCB es el material con mayor cantidad de agua retenida, esto es consistente con el hecho de que el catión de interlámina mayoritario en este material sea calcio, dado que este catión presenta esferas de hidratación mayores a las que se observan para el sodio. En el caso de las montmorillonitas sódicas, el comportamiento es muy similar con leves diferencias en la capacidad de adsorción a altos % de HR. Esto último, sin embargo, sugiere una diferencia en la composición de cada material, pero es concordante con los valores de CIC

obtenidos, lo que sugiere que la mayor cantidad de agua retenida se debe a la mayor cantidad de cationes presentes en interlámina.

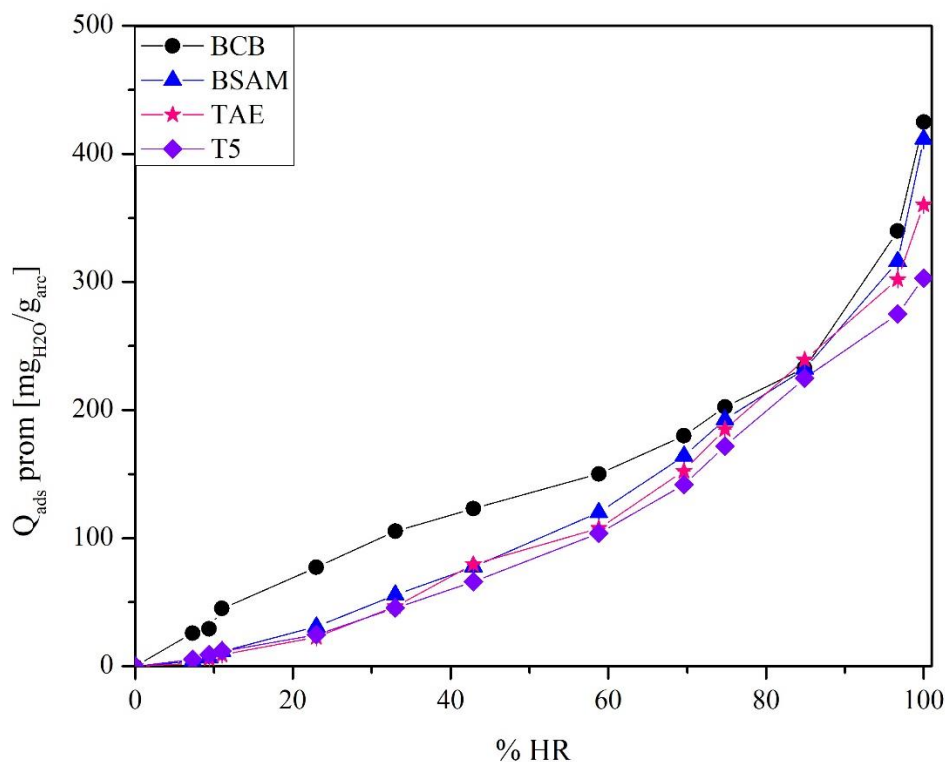


Figura 4-16: Isoterma de adsorción de vapor de agua para las bentonitas naturales

Por otro lado, las curvas de adsorción de vapor de agua tanto de las arcillas naturales como de sus complejos de adsorción de antocianina se indican en la Figura 4-17. En todos los casos se muestra una curva de adsorción incremental en la que la bentonita natural tiene una capacidad que supera a la de los complejos ACy-Mt de adsorber agua. Esta diferencia pone en evidencia la mayor hidrofobicidad que presentan las OC en relación con las arcillas naturales, que es lo que planteó como hipótesis al inicio de la presente investigación.

Además, existe una variación en la pendiente de adsorción de agua, lo cual en principio podría sugerir que al comienzo se produce la incorporación de moléculas de agua en la interlámina, hidratación de cationes, y luego se presenta la hidratación superficial y en mesoporos evidenciando una variación en el mecanismo de hinchamiento de las arcillas, tal y como lo ha sugerido Salles, *et al.* (2009, 2010) en sus investigaciones. Sin embargo, esto es estimativo y serían necesarios estudios adicionales para corroborarlo.

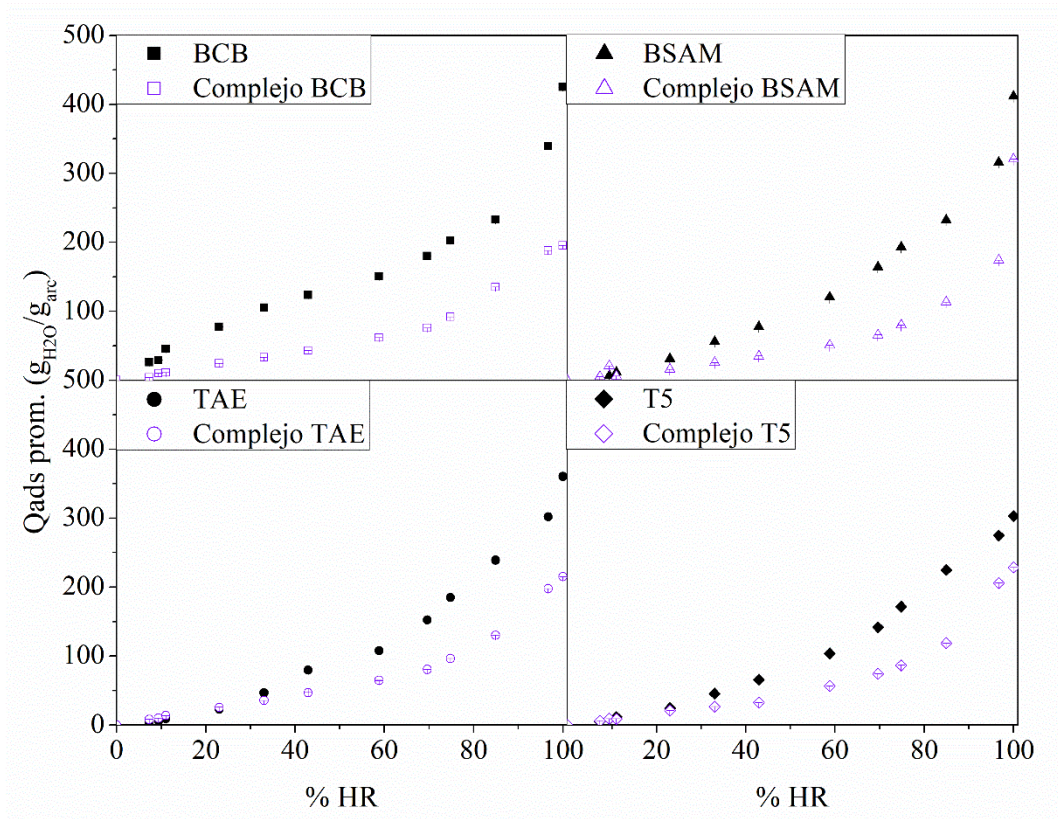


Figura 4-17: Curvas de adsorción de Vapor de Agua para todas las especies analizadas.

## 5. Conclusiones

Se evaluaron cuatro especies de bentonitas de disponibilidad comercial en la región para la adsorción de Antocianinas desde medios acuosos. Los ensayos (DRX, FRX, FTIR) realizados sobre los minerales arcillosos estudiado han demostrado que se trata de especies ricas en montmorillonitas, de las cuales tres de ellas resultaron ser sódicas y una cálcica. La muestra BCB presentó la mayor pureza y el mayor valor de CIC, pudiendo este hecho estar asociado a su carga estructural y a la presencia de calcio como catión de interlámina. Los análisis termogravimétricos de los materiales mostraron que todos presentan comportamientos similares y acordes a los reportados para bentonitas.

Los estudios cinéticos de adsorción demostraron que el tiempo óptimo de contacto para todos los sistemas puede establecerse de 4 horas a valores de pH 3 y en una relación de 0,25 % m/v de adsorbente/solución. La velocidad con la que los diferentes sistemas alcanzaron el equilibrio se corresponde con un mecanismo de adsorción mediante intercambio catiónico, como es de esperarse para materiales tipo montmorillonita.

Las isotermas de adsorción por su parte evidenciaron que la adsorción del catión flavilio sobre las montmorillonitas sódicas es mayor que para la montmorillonita cálcica, alcanzando una máxima capacidad de adsorción, de 48,75 mg ACy/g de arcilla para la muestra TAE, seguida por BSAM, T5 y BCB con valores de 28,14; 24,77 y 8,10 respectivamente. Los resultados evidenciaron además que, para los materiales sódicos, la afinidad de la molécula por la superficie es mayor que para el cálcico. Estos resultados pueden explicarse considerando los cationes de interlámina, el sodio es un catión monovalente, que es desplazado comúnmente con mayor facilidad que cualquier catión divalente, como el calcio. Se observó también que, al incrementar el pH del medio, para el caso de la montmorillonita TAE, disminuye la cantidad adsorbida en alrededor de un 50 % respecto de la obtenida a pH 3 y esto se explica por la disminución de la cantidad de catión flavilio presente en solución.

La caracterización de los complejos de adsorción mediante DRX y FTIR ha comprobado que las ACy se encuentran presentes en la interlámina de los materiales, sustentando el hecho que la adsorción ocurre por un mecanismo de intercambio catiónico entre el catión flavilio y el catión de interlámina del material natural. Esto último se pone de manifiesto por el incremento del espaciado basal observado para las muestras sódicas desde 12,6 Å hasta alrededor de 14,2 Å.

Por último, el ensayo de isotermas de adsorción de vapor de agua sobre las muestras analizadas ha permitido poner de manifiesto la mayor hidrofobicidad que presentan los complejos OC respecto a los materiales naturales. Esta última es una característica de gran importancia dado que representa el enorme potencial que tienen los materiales sintetizados como posibles materiales para remoción de contaminantes apolares acuíferos. Sin embargo, esta no es la única aplicación viable, si se considera que además los materiales sintetizados son sumamente amigables con el medio ambiente, esto abre un abanico de posibles nuevas aplicaciones.

Este trabajo ha demostrado que pueden obtenerse OC a partir de bentonitas regionales y mediante adsorción de un colorante natural, extraído del repollo morado, dando origen a un nuevo grupo de materiales adsorbentes que pueden ser evaluados para aplicaciones tanto ambientales como en salud y cosméticas. Esto aporta, sin duda, un valor agregado a un mineral natural de la zona y puede generar un impacto directo en la industria minera regional.

## 6. Referencias

- Ahmadiani, N., Robbins, R. J., Collins, T. M., & Giusti, M. M. (2014). Anthocyanins Contents, Profiles, and Color Characteristics of Red Cabbage Extracts from Different Cultivars and Maturity Stages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 7524-7531.
- Ahmadiani, N., Robbins, R. J., Collins, T. M., & Giusti, M. M. (2016). Molar absorptivity ( $\epsilon$ ) and spectral characteristics of cyanidin-based anthocyanins from red cabbage. *Food Chemistry*, 900-906.
- Akin, I. D., ASCE, A. M., Likos, W. J., & ASCE, M. (2020). Relationship between Water Vapor. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 06020015-1-6.
- Arai, C., Hosaka, S., Murase, K., & Sano, Y. (1976). Measurement of the relative humidity of saturated aqueous salt solutions. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 9, 328-330.
- ASTM D5890. (2011). *Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liner*. West Conshohocken, PA,: ASTM International.
- Awad, A. M., Shaikh, S. M., Jalab, R., Gulied, M. H., Nasser, M. S., Benamor, A., & Adham, S. (2019). Separation and Purification Technology. 228, 115719.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal os Collid Interface Science* 276, 47-52.
- Bakowska, A., Kucharska, A. Z., & Oszmianski, J. (2003). The effects of heating, UV irradiation, and storage on stability of the anthocyanin-polyphenol copigment complex. *Food Chem.* 81, 349-355.
- Bergaya, F., Lagaly, G., & Vayer, M. (2013). Cation and Anion Exchange. In *Developments in Clay Science Vol. 5B* (pp. 333-359). Elsevier Ltd.
- Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. G. (2013). Chapter 2: Structure and mineralogy of Clay Minerals. In *Handbook of Clay Science Vol 5A* (pp. 21-81). Bergaya F. & Lagaly G.
- Brouillard, R., & Delaporte, B. (1977). Chemistry of anthocyanin pigments. 2. Kinetic and thermodynamic study of proton transfer, hydratation and tautomeric reactions of maldivin 3-glucoside. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8461-8468.
- Brouillard, R., & Dubois, J.-E. (1977). Mechanism of the structural transformation of anthocyanins in acidic media. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1359-1364.
- Brown, T. J., Idoine, N. E., Raycraft, E. R., Shaw, R. A., Hobbs, S. F., Everett, P., . . . Bide, T. (2018). *World Mineral Production 2012-16*.
- Carretero, M. I., Gomes, C. F., & Tateo, F. (2013). Chapter 5.5: Clays, Drugs and Human Health. In *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science, Part A: Fundamentals. Second Ed. Vol 5A*. Bergaya and Lagaly G., Elsevier Ltd.
- Castañeda Ovando, A., Mendoza Huizar, L. H., & Pacheco Hernández, M. L. (2005). *Estudios de cinética y cálculos teóricos de constantes de acidéz para antocianinas presentes en el maíz criollo azul*.

- Chandrasekhar, J., Madhusudhan, M. C., & Raghavarao, K. M. (2012). Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption. *Food and Bioproducts Processing* 90, 615-623.
- De Sousa Rodrigues, L. A., Figueiras, A., Veiga, F., De Freitas, R. M., Nunes, L. C., Da Silva Filho, E. C., & Da Silva Leite, C. M. (2013). Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 103, 642-651.
- Del Piero, S., Melchior, A., Polese, P., Portanova, R., & Tolazzi, M. (2006). A novel multipurpose excel tool for equilibrium speciation based on newton-raphson method and on a hybrid genetic algorithm. *Annali di Chimica by Società Chimica Italiana*.
- Durst, R., & Wrolstad, R. E. (2001). Separation and Characterization of Anthocyanins by HPLC. In *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*.
- Fernandez, F. A. (2015). *Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas*. Neuquén: Universidad Nacional del Comahue.
- Fu, M. H., Zhang, Z. Z., & Low, P. F. (1990). CHANGES IN THE PROPERTIES OF A MONTMORILLONITE-WATER SYSTEM DURING THE ADSORPTION AND DESORPTION OF WATER: HYSTERESIS. *Clays and Clay Minerals, Vol. 38,* 485-492.
- Funes, I., Peralta, M. E., Pettinari, G., Carlos, L., & Parolo, M. E. (2020). Facile modification of montmorillonite by intercalation and grafting: The study of the binding mechanism of a quaternary alkylammonium surfactant. *Applied Clay Science*.
- Galán del Álamo, J. (2013). *Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias químicas. Departamento de ingeniería química.
- Garzón, G. A. (2008). Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos. Revisión. *Acta biol. Colomb., Vol 13 No. 13* , 27-36.
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1973). A general treatment and classification of anthocyanins by UV-Visible spectroscopy.
- Giusty, M. M., & Wrolstad, R. E. (2001). Characterization and measurement of anthocyanins by UV-Visible spectroscopy.
- Goto, T., & Kondo, T. (1991). Structure and molecular stacking of anthocyanins - flower color variation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 17-33.
- Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. . *Journal of research of the national bureau of standards*, 81, 89-96.
- Guggenheim, S., & Martin, R. T. (1995). Definition of Clay and Clay mineral: Joint report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees. *Clay Minerals*, 257-259.
- Guggenheim, S., & Van Gross, K. A. (2001). BASELINE STUDIES OF THE CLAY MINERALS SOCIETY SOURCE CLAYS: THERMAL ANALYSIS. *Clays and Clay Minerals, Vol. 49,* 433-443.
- Hidalgo, N., Sanese, A., Cano, E., & Sarquís, P. (2016). *Caracterización y evaluación de la calidad de bentonitas provenientes de las provincias de San Juan y Río Negro (Argentina) para uso en*

*industria petrolera y cerámica*. San Juan. Argentina: Universidad Nacional de San Juan, Facultad de Ingeniería.

- Ho Y. S., & McKay G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76, 332-340.
- Hrazdina, G., Iredale, H., & Mattick, L. R. (1977). Anthocyanin composition of Brassica oleracea cv. Red Danish. *Phytochemistry* 16, 297-299.
- Ibarguren, C., Naranjo, P., Stötzel, C., Audisio, M., Sham, E., Torres, E., & Müller, F. (2014). Adsorption of nisin on raw montmorillonite. *Applied Clay Science*, 90, 88-95.
- Jaques, M. V. (2020). *Residuos de Minerales Arcillosos Regionales y sus Derivados como Soporte en la Remoción de Ciprofloxacina*. Neuquén: Universidad Nacional del Comahue.
- Jayrajsinh, S., Shankar, G., Agrawal, Y. K., & Bakre, L. (2017). Journal of Drug Delivery. *Science and Technology* 39, 200-209.
- Jayrajsinh, S., Shankar, G., Agrawal, Y. K., & Bakre, L. (2017). Montmorillonite Nanoclay As A Multifaceted Drug-Delivery Carrier: A Review . *Journal of Drug Delivery Science and Technology*.
- Kohno, Y., Kinoshita, R., Ikoma, S., Yoda, K., Shibata, M., Matsushima, R., . . . Kobayashi, K. (2009). Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite. *Applied Clay Science* 42, 519-523.
- Kumar, V. (2006). Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials B137*, 1538-1544.
- Lee, S. M., & Tiwari, D. (2012). *Applied Clay Science*. 59, 84-102.
- Leyva Ramos, R. (2007). *Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. Sólidos Porosos, Preparación, Caracterización y Aplicaciones*. Ediciones Uniandes, Facultad de Ciencias, Departamento de Químicos.
- Lombardi, B., Baschini, M., & Torres Sanchez, R. M. (2003). *Applied Clay Science*. 24, 43.
- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31, 1-0.
- Malik, M. A., & Ashraf, M. (2017). *Determining River Basin Hydraulic and Physical Characteristic: A Manual*. Pakistan Council of Research in Water Resources (PCRWR).
- 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*.
- Moore, D. M., & Reynolds Jr., R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Second Edition*. Oxford: Oxford University Press.
- Moraes, J. D., Bertolino, S. A., Cuffini, S. L., Ducart, D. F., Bretzke, P. E., & Leonardi, G. R. (2017). *International Journal of Pharmaceutics*. 534(1-2), 213-219.
- Murray, H. H. (2000). *Applied Clay Science*. 17, 207-221.
- Naranjo, P., Sham, E., Castellón, E. R., Torres Sánchez, R. M., & Farfán Torres, E. M. (2013). Identification and quantification of the interaction mechanisms between the cationic surfactant HDTMA-Br and montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 98-106.

- Okada, T., & Ogawa, M. (2011). *Clay Science*. 15, 103-110.
- Pappas, C. S., Takidelli, C., Tsantili, E., Tarantilis, P. A., & Polissiou, M. G. (2011). *Quantitative determination of anthocyanins in three sweet cherry varieties using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*.
- Park, Y., Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2011). *Journal of colloid and interface science*. 354, (1) 292-305.
- Parolo, M. E., Avena, M., Pettinari, G., Zajonkovsky, I., Valles, J., & Baschini, M. (2010). *Applied Clay Science*. 49, 194.
- Parolo, M. E., Savini, M., Valles, J., Baschini, M., & Avena, M. (2008). *Applied Clay Science*. 40, 179.
- Petit, S. (2006). Chapter 12.6: Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol 1 (págs. 909-918)*. France: Elsevier Ltd.
- Prost, R., Koutit, T., Benchara, A., & Huard, E. (1998). STATE AND LOCATION OF WATER ADSORBED ON CLAY MINERALS: OF THE HYDRATION AND SWELLING-SHRINKAGE PHENOMENA. *Clays and Clay Minerals.*, 117-131.
- Quesada, H. B., Baptista, A. A., Cusioli, L. F., Seibert, D., De Oliveira Bezerra, C., & Bergamasco, R. (2019). *Chemosphere*. 222, 766-780.
- Roca Jalil, M. E. (2010). *Desarrollo de Arcillas Pilareadas con Al a partir de una bentonita natural de la Norpatagonia Argentina para la remoción de tiabendazol*. Sal Luis: Universidad Nacional de San Luis. Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos.
- Roca Jalil, M. E. (2015). *Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas*.
- Roca Jalil, M. E., Baschini, M., & Sapag, K. (2015). *Applied Clay Science*. 114, 69-76.
- Roca Jalil, M. E., Baschini, M., Rodríguez Castellón, E., Infantes Molina, A., & Sapag, K. (2014). *Applied Clay Science*. 87, 245-263.
- Roca Jalil, M. E., Toschi, F., Baschini, M., & Sapag, K. (2018). *Applied Science*. 8, 1403.
- Roca Jalil, M. E., Vieria, R. S., Azevedo, D., Baschini, M., & Sapag, M. (2013). *Applied Clay Science*. 71, 55-63.
- Roca Jalil, M., Baschini, M., & Sapag, K. (2017). *Materials*. 10, (12) 1345.
- Rodríguez Ameijide, V. A. (2018). *Estudios de adsorción de colorante natural sobre arcillas naturales y sus aplicaciones en enseñanza de la química*.
- Salles, F., Bildstein, O., Douillard, J. M., Jullien, M., Raynal, J., & Van Damme, H. (2010). On the Cation Dependence of Interlamellar and Interparticular Water and. *Langmuir Article*, 5028-5037.
- Salles, F., Douillard, J.-M., Denoyel, R., Bildstein, O., Jullien, M., Beurroies, I., & Van Damme, H. (2009). Hydration sequence of swelling clays: Evolutions of specific surface area. *Journal of Colloid and Interface Science*, 510-522.

- Sanchez, M. A., Barbagelata, R., Roca Jalil, M. E., Gomez, M. B., & Baschini, M. T. (2021). *Análisis de Datos Experimentales como Propuesta de Trabajo de Laboratorio en el Aula Virtual*. Neuquén: Universidad Nacional del Comahue.
- Sapag, K., Solar, C., Riccardo, J. L., Oliveira, L. A., & Lago, R. M. (2001). *Síntesis y caracterización de materiales porosos a partir de arcillas montmorilloníticas naturales*. Rosario.
- Scalia IV, J., Benson, H., & Finnegan, M. (2018). Alternate procedures for Swell Index testing of Granular Bentonite from GCLs. *Geotechnical Testing Journal*.
- Schultz, L. G. (1964). *Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-ray and Chemical Data for the Pierre Shale*. Washington: GEOLOGICAL SURVEY PROFESSIONAL PAPER 391-C.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill Interamericana de España - 6ta Edición.
- Sorieul, S., Allard, T., Wang, L. M., Grambien-Lapeyre, C., Lian, J., Calas, G., & Erwing, R. C. (2008). Radiation-Stability of Smectite. *Environmental Science & Technology* 42.
- Torskangerpoll, K., & Andersen, O. M. (2004). Colour stability of anthocyanins in aqueous solutions at various pH values. *Food Chem.* 89, 427-440.
- ul Haque, S., & Nasar, A. (2018). Montmorillonite clay nanocomposites for drug delivery. In *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery* (pp. 633-648). Woodhead Publishing.
- ul Haque, S., Nasar, A., & Inamuddin. (2018). Montmorillonite clay nanocomposites for drug delivery. In Inamuddin, *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*.
- Von Elbe, J. H., & Schwartz, S. J. (2000). Capítulo 10: Colorantes. In S. Damodaran, *Fennema Química de los alimentos* (pp. 807-825). Acribia S. A.
- Wiczowski, W., Szawara-Nowak, D., & Topolska, J. (2013). Red cabbage anthocyanins: Profile, isolation, identification, and antioxidant activity. *Food Research International*, 303-309.
- Yuan, G. D., Theng, B., Churchman, G., & Gates, W. (2013). Clays and Clay Minerals for Pollution Control. In *Handbook of Clay Science* (pp. 587-645). Elseiver Ltd.
- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., & He, H. (2016). *Applied Clay Science*. 123, 239-258.
- Zhu, S., Xia, M., Chu, Y., Khan, M. A., Lei, W., Wang, F., . . . Wang, A. (2019). *Applied Clay Science*. 169, 40-47.