



RESIDUOS DE MINERALES ARCILLOSOS REGIONALES Y SUS DERIVADOS COMO SOPORTE EN LA REMOCIÓN DE CIPROFLOXACINA

Proyecto Integrador Profesional para obtener el grado de:

INGENIERA QUÍMICA

María Victoria Jaques

Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional del Comahue

Directora: Ma. Eugenia Roca Jalil

Neuquén, diciembre 2020

AGRADECIMIENTOS

Ante todo, quiero agradecer la posibilidad de haber podido acceder a la universidad pública en la ciudad en la que nací, para mí es un privilegio y orgullo haber podido graduarme en la Universidad Nacional del Comahue.

Por otra parte, quiero agradecer el espacio que me dio el equipo de trabajo del Laboratorio de Aguas y Arcillas, que son profesionales admirables y personas increíbles. Sobre todo, quiero agradecer profundamente a Eugenia, que supo apoyarme, acompañarme y guiarme en este camino con mucho amor y comprensión. Haber trabajado con Eugenia y con el equipo del Laboratorio es una de las mejores experiencias que tuve durante la vida facultativa, un ambiente rodeado de mucho afecto y alegría.

Finalmente, quiero agradecer a mis padres Susana y Néstor, que siempre me apoyaron con mucho amor durante mi carrera, dándome la posibilidad y privilegio de ser profesional. También quiero agradecer el aguante a todos los amigos que gané durante mi estadía en la Universidad, que van a ocupar siempre un lugar muy importante en mi corazón.

RESUMEN

La presencia de antibióticos en el ambiente, y en particular en el agua, es un hecho que ha adquirido especial atención en las últimas décadas, no solo por su posible ecotoxicidad, sino también por la consecuente y reportada aparición de bacterias resistentes a su efecto. La presencia de estas sustancias en el ambiente se asocia no solo a su utilización masiva en medicina humana y veterinaria sino también a la ineficiencia de los métodos primarios y secundarios de tratamientos de aguas. Un gran número de procesos han sido evaluados como posible complemento, entre los que la adsorción ha evidenciado ser uno de los más promisorios, por ser económico y eficiente. En este sentido, muy diferentes materiales han sido evaluados como adsorbentes de antibióticos desde medios acuosos. En este trabajo se estudió la posibilidad de utilizar un mineral arcilloso regional (RHF), que a su vez es un residuo de la industria minera, en su forma original y modificada para la remoción de Ciprofloxacina (CPX) desde medios acuosos. El mineral RHF fue inicialmente caracterizado y mostró ser una bentonita con un alto porcentaje de montmorillonita (89 %) y una capacidad de intercambio catiónico de 72,5 meq/g. Posteriormente fue modificado mediante dos procesos: pilarización con un oligocación de hierro (Fe-PILC) y activación ácida con ácido sulfúrico (RHFA). La caracterización de los materiales sintetizados se realizó por combinación de diferentes técnicas como DRX, FTIR, ATG, Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y titulaciones potenciométricas. Los resultados evidenciaron que, en ambos casos, se mantiene la estructura del mineral arcilloso de partida. La Fe-PILC presentó un aumento en su S_{BET} de 5.5 veces respecto a la obtenida para la RHF y que se asocia al incremento considerable en el volumen de microporos generado por la presencia de los pilares interlámina. En el caso de la RHFA se observó un leve aumento de la S_{BET} respecto el material natural también asociado a la generación de una baja microporosidad en la estructura arcillosa durante el ataque ácido. Los resultados de adsorción demostraron que los tres adsorbentes estudiados presentan capacidades de adsorción similares, que en orden creciente van de 109,0, 116,9 y 144,9 mg/g para RHFA, Fe-PILC y RHF, respectivamente. Tanto RHFA como Fe-PILC presentan variaciones en su química superficial y los resultados sugieren que la CPX se adsorbe sobre diferentes sitios en sus superficies. El estudio de los complejos de adsorción permitió proponer que RHF y RHFA interactúan con la molécula de CPX a través del grupo carboxilo y quinolona, posiblemente formando complejos de esfera interna, para la Fe-PILC no fueron concluyentes.

ABSTRACT

The emergence of antibiotics in the environment, particularly in water, has acquired special attention in the last decades, not only due to its possible ecotoxicity but also its consequent and reportedly contribution to increasing the resistant bacterial population. The presence of these substances in the environment is not only associated with the massive use in human and veterinary medicine but also to inefficient primary and secondary water treatments. Different methods have been evaluated as a complement treatment, among them, adsorption has shown to be promissory because of its efficiency and low cost. Multiples materials have been evaluated as antibiotic adsorbents in water media. In this work, a clay mineral (RHF) which is also a mining residue was evaluated as a possible Ciprofloxacin (CPX) adsorbent from water media. RHF clay characterization showed that it is a high montmorillonite percent bentonite (89%) with 72,5 meq/g cation exchange capacity. RHF clay was modified through two processes: pillarization with iron as pillar agent (Fe-PILC) and acid activation with sulfuric acid (RHFa). The materials characterization was made by XRD, FTIR TGA, N₂ adsorption-desorption isotherms and potentiometric titration technics. In both cases, results showed that the raw material structure keeps unmodified. The Fe-PILC specific surface area (S_{BET}) was 5.5. times higher than the S_{BET} of the raw material, which is associated with micropores volume increment due to the presence of interlaminar pillars. The RHFa showed a slighter S_{BET} increment than RHF one, also related to low microporosity generated during acid activation. Adsorption results evidenced that studied adsorbents have similar adsorption capacities of 109.0, 116.9 and 144.9 mg/g for RHFa, Fe-PILC and RHF, respectively. In addition, the results suggested that synthetized clays have superficial chemical modification and CPX is adsorbed on different superficial sites. Adsorption complex study allowed to propose that RHF and RHFa interact with CPX species through carboxyl and quinolone group, possibly giving place to inner-sphere complex whereas the Fe-PILC result was not conclusive.

Índice general

1. Introducción	8
2. Objetivo	13
3. Materiales y Métodos	14
3.1. Reactivos	14
3.2. Adsorbible: Ciprofloxacina	14
3.3. Materiales	17
3.3.1. Arcilla natural	17
3.3.2. Arcilla pilareada con hierro (Fe-PILC).....	20
3.3.3. Arcilla ácida (RHFa).....	23
3.4. Técnicas de caracterización	24
3.4.1. Difracción de rayos X (DRX)	24
3.4.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)	26
3.4.3. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	27
3.4.4. Titulaciones Potenciométricas. Determinación de punto de carga cero.	28
3.4.5. Análisis térmico	30
3.4.6. Espectroscopía de infrarrojo.....	31
3.4.7. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K.....	32
3.5. Técnica de Cuantificación	36
3.6. Estudios de adsorción en solución.....	37
3.6.1. Isotermas de adsorción en solución	37
4. Resultados	42
4.1 Material de partida.....	42
4.2 Caracterización de adsorbentes	44
4.3 Estudios de adsorción.....	55
4.3.1 Selección del material de partida.....	55
4.3.2 Efecto del pH sobre la adsorción de CPX sobre arcillas.....	58
4.3.3 Estudios de adsorción de CPX sobre RHF, Fe-PILC, RHFa.....	60
4.3.4 Evidencias de la interacción entre CPX-Arcillas: Complejos de adsorción..	65
5. Conclusiones	67
6. Referencias	69

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura base de las quinolonas	15
Figura 2. Estructuras de CPX de esqueleto y modelo molecular	15
Figura 3. Diagrama de especiación para la CPX en función del pH con sus correspondientes estructuras.....	16
Figura 4. Estructura de hojas tetraédricas y octaédricas en filosilicatos	17
Figura 5. Estructura 2:1. Montmorillonita	18
Figura 6. Representación esquemática de la estructura de una PILC	21
Figura 7. Representación esquemática del proceso de pilarización	22
Figura 8. Estructura propuesta para el complejo ATNFe	22
Figura 9. Esquema de síntesis para Fe-PILC	23
Figura 10. Representación de la difracción de rayos X por un cristal.....	25
Figura 11. Esquema de componentes de un equipo de difracción de rayos X.....	26
Figura 12. Esquema básico de un equipo de fluorescencia de rayos X.....	27
Figura 13. Sistema utilizado para las titulaciones potenciométricas	30
Figura 14. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de fisisorción de vapores de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.....	34
Figura 15. Tipos de ciclos de histéresis según IUPAC	35
Figura 16. Isothermas de adsorción de acuerdo con la clasificación de Giles (1974)	39
Figura 17. Análisis termogravimétrico (línea punteada) y su correspondiente derivada (línea llena) para arcilla natural RHF.....	44
Figura 18. Difractogramas de rayos X obtenido para RHF y RHFa	46
Figura 19. DRX de la fracción menor a 2µm seca al aire (SA) y glicolada (EG) para RHF y RHFa.....	48
Figura 20. Espectros de FTIR obtenido para RHF, Fe-PILC y RHFa.....	49
Figura 21. Curvas de titulación potenciométrica para RHF, Fe-PILC y RHFa	51
Figura 22. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ a 77K para RHF, Fe-PILC y RHFa.	53
Figura 23. Distribución de tamaño de poros para los tres materiales estudiados.....	54
Figura 24. Cantidad adsorbida de CPX vs pH, comparando las muestras de arcillas BCB, DTA y RHF.	56
Figura 25. Cantidad adsorbida de CPX vs pH, para RHF, Fe-PILC y RHFa.....	58
Figura 26. Isothermas de adsorción de CPX sobre RHF, Fe-PILC y RHFa.....	60

Figura 27. Representaciones de Scatchard para la adsorción de CPX sobre RHF, Fe-PILC y RHFa.....62

Figura 28. FTIR obtenidos para CPX, Fe-PILC, RHFa, (líneas sólidas) y para los complejos de adsorción correspondientes a un Ci de 450ppm de CPX (líneas punteadas largas) y 100ppm (líneas punteadas cortas)65

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Reactivos utilizados en este trabajo</i>	<i>14</i>
<i>Tabla 2. Composición porcentual de arcilla natural RHF</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 3. Datos de DRX para RHF y RHFa.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 4. Composición porcentual de arcilla natural RHF</i>	<i>47</i>
<i>Tabla 5. Propiedades texturales de RHF, Fe-PILC y RHFa.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 6. Parámetros calculados mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para las isothermas de adsorción de CPX sobre RHF, Fe-PILC y RHFa.....</i>	<i>61</i>

1. Introducción

El agua es, sin duda, uno de los recursos más valiosos con los que contamos en el planeta y como tal, preservarlo debe ser un objetivo primordial para todos sus habitantes. En las últimas décadas y desde diferentes ámbitos se ha manifestado la presencia en el ambiente en general, y en el agua en particular, de un nuevo grupo de sustancias denominadas *contaminantes emergentes* (CE). Los CE son compuestos de distinto origen y naturaleza química cuya presencia en el ambiente, o las posibles consecuencias de la misma, pasaron inadvertidas durante mucho tiempo y debido a esto, carecen de una regulación estricta. Se encuentran dentro de este grupo: pesticidas, hormonas, detergentes y sus derivados, surfactantes, desinfectantes, productos de cuidado personal, aditivos de comida y fármacos, entre otros (Rodríguez-Narvaez *et al.*, 2017; Carmalin y Lima, 2018; Taheran *et al.*, 2018).

El estudio de los contaminantes emergentes se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) y la Comisión Europea (Gil *et al.*, 2012). La característica más preocupante quizás asociada a la presencia de este grupo de contaminantes es que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente. Se ha establecido que estos compuestos llegan al ambiente a través de muy diferentes fuentes tales como aguas residuales de tipo doméstico e industrial, de los residuos de las plantas de tratamiento, de los efluentes hospitalarios, de las actividades agrícolas y ganaderas y de los tanques sépticos, entre otros (Kümmerer, 2003, 2009; Rodríguez-Narvaez *et al.*, 2017; Carmalin y Lima, 2018; Polianciuc *et al.*, 2020). Así mismo, su presencia en el ambiente, da cuenta que los tratamientos de agua primarios y secundarios aplicados actualmente no son suficientes y por tanto existe una necesidad inherente de desarrollar tecnologías que puedan responder a esta situación.

Diferentes fármacos han sido reportados como contaminantes emergentes, los primeros estudios probaron la presencia de analgésicos, antiinflamatorios, psicotrópicos y hormonas, entre otros en cursos de agua de Alemania. Sin embargo, dentro de este grupo, es creciente la preocupación por la presencia de los antibióticos que fue probada

en cursos de agua a lo largo del mundo (Alexy and Kümmerer, 2006; Kümmerer, 2009; Franklin *et al.*, 2018; Lach *et al.*, 2018; Polianciuc *et al.*, 2020). Los antibióticos son sustancias biológicamente activas, masivamente administradas, diseñadas para atacar bacterias patógenas en animales y humanos, pero de las que se conoce muy poco acerca de su ecotoxicidad. No obstante, su presencia en el ambiente no solo afecta a los ecosistemas, sino que ha generado la aparición de “super bacterias” que son aquellas que generan resistencia a su presencia. Así mismo, el hecho que estén en aguas y suelos implica que pueden ser absorbidos por las plantas interfiriendo en sus procesos fisiológicos, en este caso se están llevando a cabo estudios acerca de su posible efecto adverso en la fotosíntesis de las mismas (Polianciuc *et al.*, 2020).

En el ambiente existen formas de degradación y/o eliminación de los antibióticos, la biodegradación mediante microorganismos los transforma parcialmente o realiza una mineralización total del compuesto. Sin embargo, dependiendo el microorganismo, la degradación puede no ser total produciendo compuestos intermedios, que pueden llegar a ser más estables que los de partida y con mayor toxicidad (Alexy and Kümmerer, 2006; Polianciuc *et al.*, 2020). Es en este sentido que la búsqueda de procesos que permitan eliminarlos, al menos en las fuentes controladas, mediante desarrollos tecnológicos que sean sencillos de acoplar a los tratamientos existentes, es de sumo interés. Para esto han sido ampliamente estudiados procesos como ozonización, oxidación avanzada, filtración por membranas y adsorción, todos ellos como posibles estrategias a agregar en las plantas de tratamiento. Entre ellos, la adsorción es uno de los procesos más prometedores ya que no resulta en la formación de sub-productos tóxicos, es económico, sencillo de aplicar y existe un gran número de materiales que han mostrado ser efectivos en la remoción de este tipo de contaminantes (Grassi *et al.*, 2012; Mondal y Sinha, 2014; Ahmed *et al.*, 2015; Carmalin y Lima, 2018; Lach *et al.*, 2018; Polianciuc *et al.*, 2020).

El adsorbente preferencial de compuestos orgánicos ha sido el carbón activado, pero sintetizar carbones activados no es un proceso económico y en general no es posible su regeneración. Esto ha impulsado la búsqueda de nuevos adsorbentes dentro de los cuales los minerales arcillosos han mostrado ser una opción sumamente interesante tanto por su abundancia y su bajo costo como por sus propiedades fisicoquímicas, responsables de su buen comportamiento como adsorbentes de diferentes fármacos (Genç y Dogan, 2013; Mabrouki *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2016; de Andrade *et al.*, 2018; Carmalin y Lima, 2018; Awad *et al.*, 2019).

La República Argentina es el segundo productor de bentonita de América del Sur (Brown *et al.*, 2018). 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 (Moore y Reynolds, 1997). 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 presentan además la particularidad de poseer altísima pureza en montmorillonita (Lombardi *et al.*, 2003a; Musso *et al.*, 2012).

Diferentes estudios han demostrado que los materiales regionales presentan buenas propiedades adsorptivas de compuestos orgánicos tales como fungicidas y antibióticos desde medios acuosos, así como de antioxidantes naturales (Lombardi *et al.*, 2003b; Parolo *et al.*, 2008; 2010; 2012; 2013; Roca Jalil *et al.*, 2015; Rodríguez-Ameijide, 2018). Sin embargo, 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 el mismo. Cuando la concentración de material 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 (Lagaly y Ziesmer, 2003). Este comportamiento limita la utilización de los materiales naturales, generando un encarecimiento del proceso de adsorción global y su evolución a una mayor escala o, especialmente, una baja efectividad del mismo según las condiciones de trabajo.

Considerando esto, es posible mejorar el proceso de adsorción y separación del medio de adsorción mediante modificaciones al material natural que mejoren sus propiedades adsorptivas o coloidales (o ambas) de forma de favorecer el proceso. Existen diferentes formas de modificar al material natural que consisten en tratamientos térmicos, ataque con ácidos o bases, el intercambio de oligocaciones inorgánicas u orgánicas, entre otros (Zhu *et al.*, 2016; de Andrade *et al.*, 2018; Awad *et al.*, 2019; Sarkar *et al.*, 2019; Gil y Vicente, 2020; Najafi *et al.*, 2020). Dentro de las modificaciones inorgánicas una de las más desarrolladas es la síntesis de arcillas pilareadas (PILC, por sus siglas en inglés Pillared Interlayer Clays). El proceso de obtención de las PILC consiste en cambiar los cationes propios del mineral natural por oligocaciones de un elemento inorgánico

(denominado agente pilareante) que, mediante posterior tratamiento térmico, se convierten en óxidos estables del elemento. Los materiales resultantes de esta modificación inorgánica presentan una estructura micro-mesoporosa permanente, con gran resistencia térmica, mayor superficie específica aparente y mayor hidrofobicidad que el material natural (Vicente *et al.*, 2013). Si bien el estudio de las PILC se originó en su aplicación como posibles catalizadores y sustituyentes de zeolitas, no tardaron en desarrollarse un número considerable de estudios que las evalúan como adsorbentes de muy diferentes contaminantes de agua (Gil *et al.*, 2011; Assis *et al.*, 2012; Marco-Brown *et al.*, 2012; Mabrouki *et al.*, 2015; Lazartou *et al.*, 2020). En este sentido, se han llevado a cabo estudios en el grupo de trabajo que permitieran evaluar la posibilidad de modificar bentonitas regionales mediante pilarización y aplicarlas como posibles adsorbentes de contaminantes. Estos estudios han demostrado que se pueden obtener PILC de diferentes oligocaciones (Al-PILC, Fe-PILC, Zr-PILC y Si-PILC) y que las mismas pueden adsorber contaminantes desde agua, particularmente tiabendazol (fungicida), ciprofloxacina y tetraciclina (antibióticos). Así mismo, los estudios evidenciaron que los materiales sintetizados muestran mayor hidrofobicidad y, en algunos casos, mayor capacidad de adsorción que el material natural, así como permitieron establecer la relación existente entre la capacidad de adsorción y la estructura porosa de las PILC (Roca Jalil *et al.*, 2013; 2014; 2017; 2018; Fernandez, 2015; Yanquin, 2019).

Otra forma de modificar minerales, que no ha sido evaluada previamente en el grupo de trabajo, es la *activación ácida* que consiste en tratar al mineral con una solución de ácido (usualmente HCl o H₂SO₄) en condiciones controladas de temperatura y tiempo (Kooli y Yan, 2013; Kooli *et al.*, 2015; Komadel, 2016). Este proceso, muchas veces se da de manera natural en el ambiente y, además, es un método ampliamente utilizado debido que es simple, económico y relativamente rápido. Las arcillas ácidas activadas presentan un gran número de aplicaciones, principalmente en el área de procesos industriales para la decoloración de aceites, como adsorbentes de colorantes y metales pesados, como catalizadores o soportes de estos, entre otros (Steudel *et al.*, 2009; Motlagh *et al.* 2011; Kooli y Yan, 2013; Kooli *et al.*, 2015; Komadel, 2016). El tratamiento ácido genera cambios en la estructura del mineral, asociados fundamentalmente a su composición inicial dado que parte de los iones estructurales pueden ser lixiviados de las láminas generando una reestructuración. Sin embargo, la magnitud de los cambios en el material dependerá de distintos factores como el origen geológico del material natural y

las condiciones de la activación, es decir, el tipo de ácido utilizado, su concentración, la temperatura y tiempo de contacto (Stuedel *et al.*, 2009; Motlagh *et al.*, 2011; Kooli y Yan, 2013; Kooli *et al.*, 2015; Komadel, 2016). Las arcillas modificadas por activación ácida son principalmente bentonitas y los ácidos utilizados pueden ser tanto inorgánicos minerales (clorhídrico, sulfúrico, fosfórico y nítrico) como orgánicos (acético, cítrico, oxálico, entre otros) los cuales atacarán la superficie y los bordes de las láminas del mineral natural modificando la carga total negativa de su estructura (Komadel y Madejová, 2013; Kooli *et al.*, 2015; Komadel, 2016).

Considerando lo antedicho, en el presente trabajo y con el objetivo global de ampliar el campo de aplicación de los materiales regionales, se seleccionó un mineral arcilloso proveniente del yacimiento existente en inmediaciones del Lago Pellegrini, que además es un residuo de la industria minera. Este material, que originalmente no tenía aplicación alguna, fue elegido para ser modificado mediante dos procesos: pilarización con oligocaciones de hierro y activación ácida. Los materiales obtenidos se caracterizaron y se evaluaron comparativamente con el natural como posibles adsorbentes de ciprofloxacina desde medios acuosos en diferentes condiciones.

2. Objetivo

Estudiar las propiedades de materiales arcillosos sintetizados a partir de un residuo de la industria minera, modificándolo mediante diferentes procesos para la remoción de ciprofloxacina desde medios acuosos con el fin de evaluar la posibilidad de darle un valor agregado al mismo.

3. Materiales y Métodos

3.1. Reactivos

La **Tabla 1** detalla los reactivos y solventes utilizados para realizar este PIP.

Tabla 1. Reactivos utilizados en este trabajo.

<i>Reactivos</i>	<i>Marca</i>
RHF (Bentonita sódica)	Bentonita del Lago SRL
DTA (diatomita)	Minera Cholino
BCB (Bentonita cálcica blanca)	Minera Cholino
Hierro (III) nitrato nanohidrato ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	Anedra
Etanol absoluto	Dorwil
Anhídrido acético	Cicarelli
KSCN	Merk
Ciprofloxacina	Parafam
NaOH	Anedra
HCl	Cicarelli
H_2SO_4	Cicarelli

3.2. Adsorbible: Ciprofloxacina

Los antibióticos son sustancias de origen natural sintético que inhiben el crecimiento de bacterias. Químicamente, los antibióticos son compuestos orgánicos multifuncionales y estas funciones químicas determinarán sus propiedades fisicoquímicas, así como su comportamiento en medios acuosos.

La ciprofloxacina (CPX) es un antibiótico que se encuentra dentro del grupo de las fluorquinolonas que demostró poseer propiedades farmacodinámicas y farmacocinéticas significativamente superiores a las del ácido nalidíxico (quinolona). Las quinolonas son antibióticos sintéticos cuya estructura química base es la quinolona mostrada en la **Figura 1**, que puede presentar diferentes sustituciones en ambos anillos. Si se considera la estructura mostrada en la Figura 1, en la CPX el grupo R4 sería un átomo de flúor, por eso se denomina fluorquinolona. En su estructura química y como se mencionó presenta el núcleo de quinolina en el cual uno de los anillos aromáticos posee un átomo de nitrógeno en la posición 1 cuyo radical es un ciclopropilo, un carbonilo en el C-4, un carboxilo en el C-3, un átomo de flúor en el C-6 y el C-7 posee un grupo piperazinil (Melo *et al.*, 2007). Su nombre según la IUPAC por lo tanto es ácido 1-ciclopropil-6-fluor-1,4-

dihidro-4-oxo-7-(1-piperazin-1-il) quinolin-3-carboxílico. Físicamente, es un sólido blanco cuyo peso molar es 331,35 g/mol, su punto de fusión es 256 °C, es prácticamente insoluble en agua, levemente soluble en alcohol o diclorometano y soluble en soluciones de ácido acético (Al-Omar, 2004; Serra, 2008).

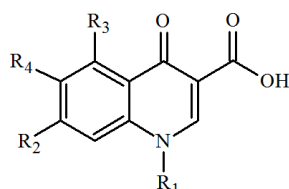


Figura 1. Estructura base de las quinolonas (adaptado de Roca Jalil, 2015).

La molécula de CPX presenta una estructura prácticamente planar sin carbonos quirales por lo cual no presenta isomería óptica (Bodo *et al.*, 2012). La presencia de los grupos protonables carboxilo, carbonilo y amino en su estructura genera un comportamiento anfotérico de la molécula dando como productos diferentes especies dependiendo el estado físico o el pH de la solución en la que se encuentre. Según estudios, la especie más estable es caracterizada por un enlace puente de hidrógeno intramolecular entre un H⁺ asociado al carbonilo y el carboxilo vecino como se muestra en la **Figura 2**.

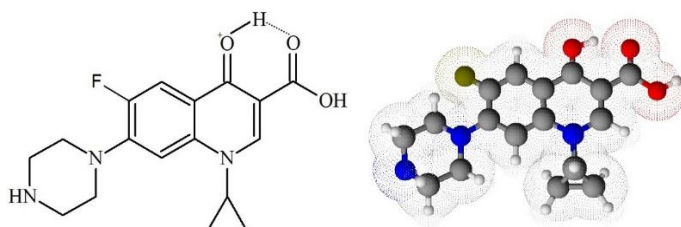


Figura 2. Estructuras de CPX de esqueleto y modelo molecular (Extraído de Roca Jalil, 2015).

Para evaluar el comportamiento de la CPX en solución hay que considerar que la presencia de anillos aromáticos con electrones π deslocalizados y de heteroátomos electronegativos en la estructura genera que la molécula sea polarizable y por lo tanto sea capaz de interactuar mejor con solventes polares ya sea debido a protonación, a enlaces puente de hidrógeno y a solvatación, entre otros, estabilizándose mediante interacciones entre los grupos con carga localizada en su molécula y los presentes en el solvente (Ross y Riley, 1990; Bodo *et al.*, 2012).

La presencia de los diferentes grupos protonables en la estructura de la CPX resulta en dos valores de pKa, uno a 5,9 (pKa₁) relacionado con el grupo carboxilo (-COOH) y otro a 8,9 (pKa₂) relacionado con el grupo amino del anillo piperazinilo (-NH). La **Figura**

3 muestra el equilibrio de ionización de la CPX (diagrama de especiación o distribución de especies) en función del pH obtenidos según el método reportado por [Del Piero et al. \(2006\)](#). En el mismo se representan las estructuras de las especies de CPX mayoritarias en cada caso, resultando que a valores de pH por debajo del pK_{a1} el grupo carboxilo no se ha deprotonado y la molécula de CPX se encuentra mayoritariamente como catión ($CPXH_2^+$) debido a la protonación del grupo amino. Cuando el pH alcanza el valor del pK_{a1} la solución está constituida por un 50 % de la especie catiónica y un 50 % de la especie zwitteriónica ($CPXH^\pm$) generada por la deprotonación del grupo carboxilo. Entre el pK_{a1} y el pK_{a2} la especie predominante es $CPXH^\pm$ alcanzando su mayor concentración alrededor de un pH de 7.5. Cuando el pH se iguala al pK_{a2} la solución se constituye nuevamente por un 50 % de $CPXH^\pm$ y un 50 % del anión correspondiente (CPX^-) generado por la pérdida del protón asociado al grupo amino. Finalmente, al superar este valor de pH solo prevalece en solución la especie aniónica.

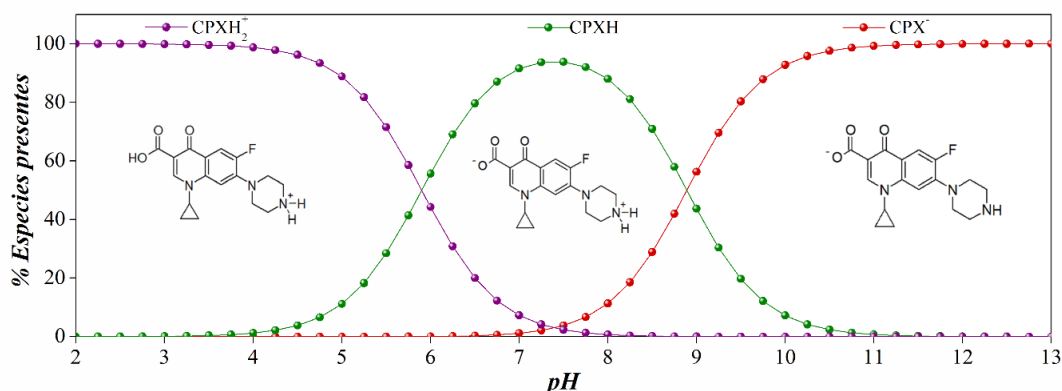


Figura 3. Diagrama de especiación para la CPX en función del pH con sus correspondientes estructuras.

La presencia de diferentes especies en solución ejerce a su vez un efecto directo en la solubilidad de la CPX en agua dado que las especies iónicas, ya sea cargadas positivamente ($CPXH_2^+$) o negativamente (CPX^-) se espera sean más solubles en agua que el zwitterión ($CPXH^\pm$) dado que la carga total del mismo es igual a cero y por tanto debería comportarse como un compuesto apolar. Estudios previos realizados en el grupo de trabajo sobre la solubilidad de CPX en agua a 20 °C permitieron corroborar este comportamiento, evidenciando que la menor solubilidad de la CPX es de 0,07 g/L a un pH de 7.4, valor que se corresponde a la mayor proporción de zwitterión. Así mismo, en los intervalos de pH entre 3-5.9 y 8.9-11 la solubilidad crece considerablemente debido a la presencia de las especies cargadas ([Roca Jalil et al., 2015](#)).

3.3. Materiales

3.3.1. Arcilla natural

Las arcillas naturales son muy utilizadas en el mundo debido a su abundancia, por ser económicas y porque no son nocivas para el ambiente. Por estas razones son aplicadas en múltiples industrias como la metalúrgica, petroquímica, farmacéutica, cerámica, entre otras. La definición del término arcilla depende de su uso y de quien lo defina. En 1995 la AIPEA (Association Internationale Pour L'Etude des Argiles) y la CMS (Clay Minerals Society) definieron una arcilla como un material natural compuesto fundamentalmente por minerales de grano fino (tamaños menores a $4\mu\text{m}$), 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; Moore y Reynolds, 1997).

Las arcillas no se encuentran de forma pura en la naturaleza, tienen como componente mayoritario materiales laminares denominados filosilicatos, por lo que los minerales arcillosos pueden considerarse silicatos o aluminosilicatos, lo que implica que los principales elementos químicos constituyentes de los mismos son átomos de silicio (Si), aluminio (Al), hierro (Fe), magnesio (Mg), hidrógeno (H) y oxígeno (O). Estos elementos se combinan formando unidades estructurales que serán tetraedros (comúnmente de silicio) o bien octaedros (comúnmente de aluminio), los que se combinan para dar origen a lo que se llama hojas tetraédricas (en las que un tetraedro comparte tres esquinas con tetraedros vecinos) u octaédricas (en las que los octaedros comparten bordes con sus vecinos, representadas en la **Figura 4** (Brigatti *et al.*, 2013).

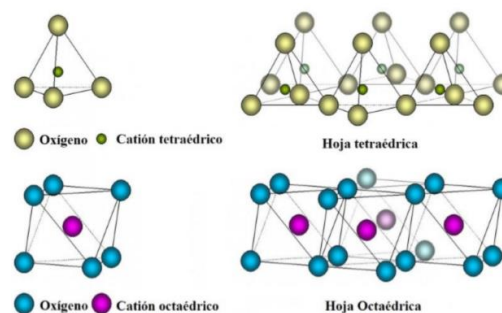


Figura 4. Estructura de hojas tetraédricas y octaédricas en filosilicatos (Adaptado de Brigatti *et al.*, 2013).

Las arcillas consisten en apilamientos poliméricos de estas hojas tetraédricas y octaédricas. Las hojas tetraédricas (T) están compuestas de Si-O, mientras que las octaédricas (O) de Al-O y Al-(OH). El silicio puede ser sustituido por aluminio en las hojas tetraédricas y el aluminio por cationes divalentes (Mg^{2+} , Fe^{2+}) en las octaédricas, dando origen a lo que se denomina sustituciones isomórficas y generando cargas

negativas en las láminas formadas. Dependiendo de la organización espacial de las hojas, las arcillas se clasifican de manera general en dos tipos: 1:1 (TO) y 2:1 (TOT). Las arcillas tipo 1:1 están constituidas por láminas formadas por una hoja tetraédrica unida a una octaédrica (TO), ejemplo de este tipo son el grupo de las caolinitas. La estructura tipo 2:1 consiste en una hoja octaédrica cubierta a la manera de un sándwich por dos hojas tetraédricas (TOT), representativas de esta estructura son las esmectitas. La **Figura 5** muestra la estructura de la montmorillonita (ambas dimensiones) que es un filosilicato perteneciente a un subgrupo de las esmectitas. Las hojas se extienden infinitamente en las direcciones a y b mientras que en el sentido c, se extienden láminas TOT que generalmente conforman partículas que consisten en un número entre 8 y 10 láminas (Brigatti *et al.*, 2013), lo cual permite clasificarlos como nanomateriales.

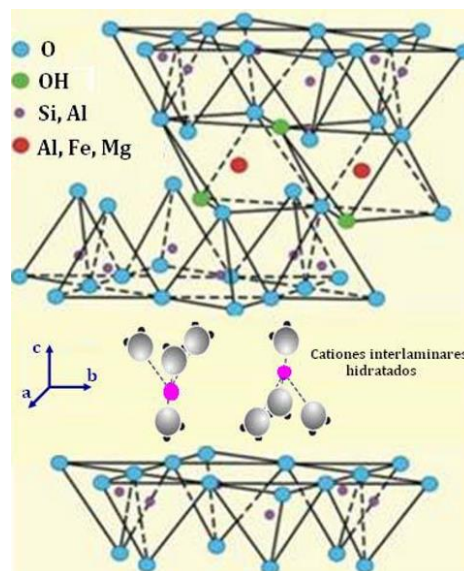


Figura 5. Estructura 2:1. Montmorillonita (Adaptado de Grim, 1953).

Dentro de cada grupo de minerales arcillosos existe una segunda clasificación en subgrupos que tiene su base en la composición de la hoja octaédrica. Aquellos minerales arcillosos que en los cationes centrales de las posiciones octaédricas son trivalentes como Al^{3+} o Fe^{3+} tendrán solo dos de cada tres posiciones ocupadas y por lo tanto se denominan dioctaédricos. Cuando estas posiciones son ocupadas por cationes divalentes como Mg^{2+} o Fe^{2+} no hay posiciones vacantes y el mineral se denomina trioctaédrico (Brigatti *et al.*, 2013).

Como se mencionó anteriormente, las sustituciones de un catión central por otro de menor carga, tanto en la hoja tetraédrica como en la octaédrica (que se denominan sustituciones isomórficas) son las que generan las cargas negativas en las láminas del

material. El balance de carga total se mantiene por la presencia, en el espacio interlamina, de cationes individuales que se denominan cationes interlaminares y que, para las esmectitas suelen ser cationes hidratados. La unidad formada por una lámina más la interlámina se denomina unidad estructural y los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}). Estos cationes presentes en las sustituciones isomórficas definen las “especies”. Las características del material obtenido y, por tanto, las propiedades micro y macroscópicas, dependerán de cuáles son los cationes presentes tanto en la estructura como en la interlámina (Brigatti *et al.*, 2013).

Como ya se mencionó anteriormente, en la naturaleza los minerales arcillosos no se encuentran en forma pura, sino que se encuentran como constituyentes esenciales de gran parte de suelos y sedimentos. En Argentina se produce bentonita en muy altas cantidades y es ampliamente utilizada para diferentes aplicaciones. En un sentido genérico estos materiales son rocas de origen volcánico (cenizas volcánicas) y en un sentido mineralógico están compuestas por arcillas, esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, con independencia de su génesis y modo de aparición. En particular en la región norpatagónica existe un gran desarrollo de la actividad minera asociado a la extracción de bentonita. En la región del alto valle de los ríos Negro y Neuquén, se encuentra el yacimiento considerado uno de los más grandes de América Latina, ocupa unas 10.000 ha y está situado en los alrededores del Lago Pellegrini (Bentonita del Lago, 2020). Las bentonitas extraídas en el mismo son en general esmectitas dioctédricas sódicas, es decir filosilicatos de la especie montmorillonita/beidelita que presentan un grado de cristalinidad intermedia y alta pureza (Rodríguez *et al.*, 2007).

En este trabajo, se utilizó una bentonita seleccionada de un grupo de arcillas de la región, en particular este material proviene del yacimiento de Lago Pellegrini y fue identificado como RHF. La identificación es la utilizada por la empresa que aportó el material y hace referencia a “residuo de horno fino” debido a que este material es obtenido luego de un proceso de secado previo a su comercialización. La selección del material se realizó considerando los resultados de un “test” de adsorción inicial entre tres materiales diferentes y el hecho de que la RHF fuera un residuo, aporta así un valor agregado al material natural. En este sentido, se estudió comparativamente la RHF en su forma natural y modificada tanto mediante pilarización como por activación ácida para lo cual inicialmente fue necesario caracterizar al material natural y sintetizar los modificados.

3.3.2. Arcilla pilareada con hierro (Fe-PILC)

Las arcillas pilareadas fueron desarrolladas con la intención de suplir las limitaciones de las arcillas naturales como catalizadores en el craqueo de las fracciones pesadas del petróleo. No obstante, actualmente estos materiales son utilizados para diferentes aplicaciones: adsorbentes específicos para descontaminación ambiental, tamices moleculares, catalizadores y soportes de estos, aislantes térmicos, entre otros (Vicente *et al.*, 2013).

Las PILC pueden ser descritas como materiales laminares que poseen estructuras micro-mesoporosas de dimensiones moleculares tipo bidimensional, caracterizadas por el espacio interlamina (distancia entre las láminas de arcilla) y la distancia interpilar (distancia entre pilares) (Gil *et al.*, 2008). En general estos materiales presentan también resistencia térmica y son más hidrofóbicos que el material natural que les da origen, aportando de esta manera propiedades interesantes para ser utilizados como adsorbentes en medios acuosos.

La obtención de PILC consiste en dos pasos fundamentales, en primer lugar, realizar un intercambio de los cationes propios de la arcilla natural presentes en su interlámina por oligocaciones de algún elemento y en segundo lugar realizar un tratamiento térmico controlado. El tratamiento térmico posterior al intercambio genera el “anclaje” de los pilares en la interlámina del mineral de partida resultando un material con una estructura porosa permanente (Roca Jalil, 2015). Las propiedades del material resultante dependerán tanto del material de partida como del oligocación utilizado para la síntesis de la PILC (Gil *et al.*, 2008).

Hay tres criterios que deben cumplirse para que ocurra el correcto pilareado de una arcilla natural y, según los cuales, en el proceso deben observarse las siguientes características (Schoonheydt *et al.*, 1999; Vicente *et al.*, 2013): debe observarse un aumento en el espaciado basal (d_{001}) del material obtenido respecto al natural de al menos 7 Å evaluado por DRX; la estructura no debe colapsar luego del tratamiento térmico siendo química y térmicamente estable y la PILC obtenida debe poseer una porosidad considerable, que implique que las especies pilareantes no “llenaron” por completo la interlámina y permitiendo su caracterización mediante adsorción-desorción de N_2 . La IUPAC propuso, adicionalmente, que el mínimo espacio entre las láminas debe ser el de una molécula de N_2 (0,315-0,353 nm) y éstas deben ser lo suficientemente rígidas para evitar cerrar espacios entre pilares (Pergher *et al.*, 1999; Schoonheydt *et al.*, 1999):

Considerando estas últimas características, las arcillas naturales en sí mismas son sólidos laminares, pero por su naturaleza y composición, no poseen especies en la interlámina que puedan cumplir la función de pilares. Sin embargo, estos materiales y en particular aquellos que presentan cationes propios en su interlámina como las esmectitas son los más utilizados como material de partida. En particular las montmorillonitas sódicas debido a: su estructura (la carga elemental no es elevada y se origina en la hoja octaédrica), su capacidad de intercambio catiónico y su propiedad de hinchamiento (la que facilita el intercambio de los cationes en las suspensiones normalmente utilizadas), propiedades que favorecen el proceso de pilarización (Vicente *et al.*, 2013). Un esquema de cómo sería la estructura de una arcilla pilareada se muestra en la **Figura 6**.

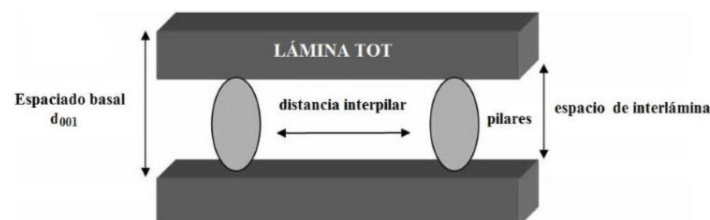


Figura 6. Representación esquemática de la estructura de una PILC (Extraído de Roca Jalil, 2015).

Además de las características mencionadas, un proceso de pilarización genera materiales que usualmente presentan superficie específica aparente elevada, como consecuencia de la microporosidad producida por la distancia entre pilares, mayor acidez superficial y menos hidrofiliidad respecto al material de partida. Para llevarlo a cabo de manera exitosa es importante tener en cuenta el método que se va a utilizar para introducir el agente pilareante (oligocación) en la interlámina del mineral, el mineral arcilloso elegido como material de partida y las condiciones en las que se va a obtener el agente pilareante, además de la correcta elección de condiciones de secado y calcinación (Pergher *et al.*, 1999; Gil *et al.*, 2008).

Existen diferentes métodos de síntesis de pilareadas, asociados principalmente a la forma en la que el agente pilareante es incorporado a una suspensión del material natural para ser intercambiado. En este trabajo se utilizó el *método de cambio* que consiste en incorporar el agente pilareante a la suspensión arcillosa para que produzca el intercambio de los oligocaciones por los cationes propios de la arcilla (u otros que pueden ser incorporados previamente por homoionización) (De Souza Santos, 1992). Una vez incorporado el agente pilareante se obtiene lo que se denomina precursor o arcilla intercalada que, mediante un tratamiento térmico controlado, genera la arcilla pilareada

(Figura 7).

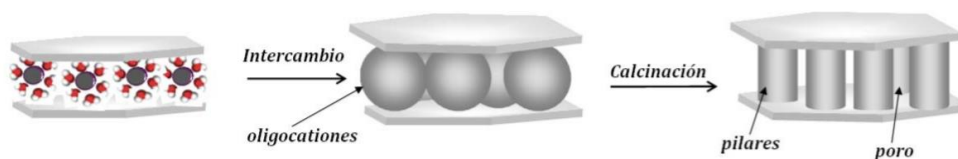


Figura 7. Representación esquemática del proceso de pilarización (Extraído de Roca Jalil, 2010).

En este trabajo la Fe-PILC fue sintetizada utilizando el método propuesto por Yamanaka *et al.* (1984) con algunas modificaciones. En este método se utiliza el complejo metálico de acetato trinuclear hierro (ATNFe) como agente pilareante, cuya fórmula estructural es: $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{CH}_3\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_2] \text{NO}_3$. La Figura 8 muestra una representación esquemática de la estructura propuesta, nótese que en este caso se encuentra representado el catión de fórmula: $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (Yamanaka *et al.*, 1984; Maes y Vansant, 1995; Huerta *et al.*, 2003).

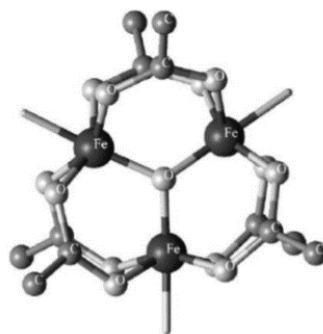


Figura 8. Estructura propuesta para el complejo ATNFe (Extraído de Roca Jalil, 2015).

Se preparó la solución de ANTFé en agua a una concentración 0,04 M. La solución de agente pilareante que permitiera obtener una relación de $20 \text{ meqFe}^{3+}/\text{g}$ de arcilla se agregó gota a gota a una suspensión de bentonita preparada previamente al 1 % p/v a 35 °C con agitación. La mezcla obtenida se dejó envejecer bajo agitación durante 3 h a temperatura ambiente para realizar el intercambio catiónico. Después del tiempo indicado, se filtró la suspensión descartando el sobrenadante y se lavó múltiples veces redispersando en agua destilada y dejando en agitación alrededor de 30 minutos en cada lavado. Durante el lavado fueron realizándose pruebas cualitativas de Fe^{3+} en el sobrenadante y se lavó hasta obtener prueba negativa. El sólido obtenido se colocó en estufa a 60 °C durante toda la noche para secarlo y se denomina por tanto el precursor de la Fe-PILC. Posteriormente, el precursor se calcinó a 500 °C durante 1 hora y con una rampa de calentamiento de 10 °C/min obteniéndose finalmente la Fe-PILC. En la Figura 9 se presenta un esquema de la síntesis realizada.

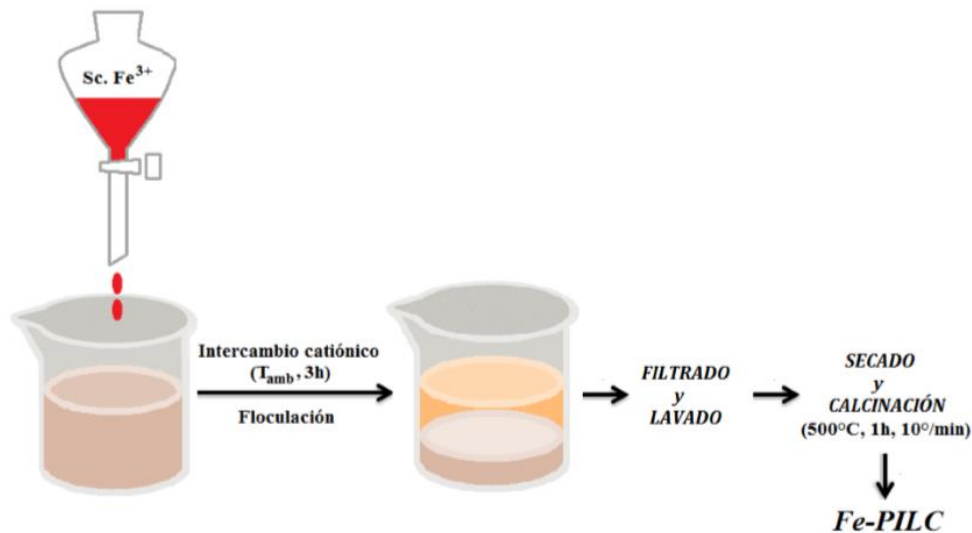


Figura 9. Esquema de síntesis para Fe-PILC (Extraído de Roca Jalil, 2015).

3.3.3. Arcilla ácida (RHFa)

Como se mencionó anteriormente, la activación ácida consiste en tratar al mineral con una solución acuosa de ácido (usualmente HCl o H₂SO₄) en condiciones controladas de temperatura y tiempo. La magnitud de los cambios observados en el material obtenido dependerá de factores tales como el origen geológico del material natural y las condiciones de la activación, es decir, el tipo de ácido utilizado, su concentración, la temperatura y tiempo de contacto (Steudel *et al.*, 2009; Motlagh *et al.*, 2011; Kooli y Yan, 2013; Kooli *et al.*, 2015; Komadel, 2016). Durante el tratamiento ácido lo primero que sucede es que los protones reemplazan a los cationes intercambiables y luego de esto atacan las láminas. Este ataque se produce cuando los protones penetran las capas del mineral y atacan los grupos OH estructurales, resultando en una dehidroxilación y la consecuente liberación de átomos centrales de las hojas octaédricas, así también como la remoción del Al de las hojas tetraédricas. Simultáneamente, se produce una transformación gradual de las hojas tetraédricas en una estructura tridimensional así, dependiendo de las condiciones del ataque, el sólido obtenido puede consistir en una mezcla de láminas inalteradas y sílice amorfa. Por otro lado, en la solución ácida con la que se lleva a cabo el experimento contiene los iones según la composición química de la arcilla y ácido usados (Komadel y Madejová, 2013; Kooli 2013, 2015).

En este trabajo, la activación ácida se realizó con ácido sulfúrico, se seleccionó este ácido debido a que es de interés para el grupo de trabajo en el que se realizó este PIP evaluar el efecto que tiene el mismo sobre los materiales de la zona. La metodología empleada fue una adaptación de la propuesta por Özcan y Özcan (2004) en la cual se

preparó una suspensión al 15% p/v de RHF y luego se agregó el volumen necesario de H_2SO_4 al 95% para obtener una solución 0,5 M. Esta mezcla se dejó envejecer con agitación por 2 h, en un baño a 60 °C. Después del tiempo indicado, la suspensión obtenida se centrifugó durante 10 minutos a 8000 rpm, en una centrífuga Sorvall RC 5C, descartando el sobrenadante. El sólido se lavó múltiples veces redispersando en agua destilada, dejando en agitación alrededor de 30 minutos en cada lavado y centrifugando en las mismas condiciones. Durante el lavado fueron realizándose pruebas cualitativas de sulfatos en el sobrenadante con $BaCl_2$ y medidas de conductividad hasta obtener prueba negativa de sulfatos. El sólido obtenido fue secado por liofilización. El proceso de liofilización se llevó a cabo en un liofilizador Christ beta 2-8 LDplus durante 72 h a 0,22 mbarr sobre el sólido previamente congelado a -40°C. El material obtenido se identificó como RHFa, se molió y tamizó con tamiz de malla 200 (75 μm) y se reservó para su posterior análisis y utilización como adsorbente.

3.4. Técnicas de caracterización

3.4.1. Difracción de rayos X (DRX)

Es una de las técnicas de identificación de sólidos cristalinos más utilizadas para identificar minerales arcillosos, debido a que permite obtener información sobre dimensiones cristalinas, secuencia de láminas y da indicios acerca de la heterogeneidad cristalina del sólido en estudio. Esta técnica fue aplicada con el fin de obtener la composición mineralógica de arcillas naturales, su identificación y su semicuantificación. También fue utilizada para evaluar los cambios producidos en los materiales sintetizados.

Aquellos materiales que poseen una disposición atómica regular como la de una red cristalina, cuando se les hace incidir un haz de rayos X actúan como una red de difracción de modo tal que el haz se dispersa en todas direcciones debido a la presencia de los átomos o iones que forman el cristal. La naturaleza electromagnética de esta radiación producirá una alteración en el campo eléctrico de los átomos cuyos electrones entraran en vibración, transformándose en centros emisores de ondas. Estas ondas emitidas por los átomos pueden interferir constructiva o destructivamente, dando origen a distintos órdenes de difracción.

Bragg desarrolló una forma de interpretar la difracción producida en los cristales. Para su interpretación Bragg se basó en un modelo de un cristal ideal como el que se representa en la **Figura 10** en la que los átomos se encuentran ubicados en planos

reticulares equidistantes y paralelos y considerando que los átomos que se encuentren en el mismo plano difractan en fase.

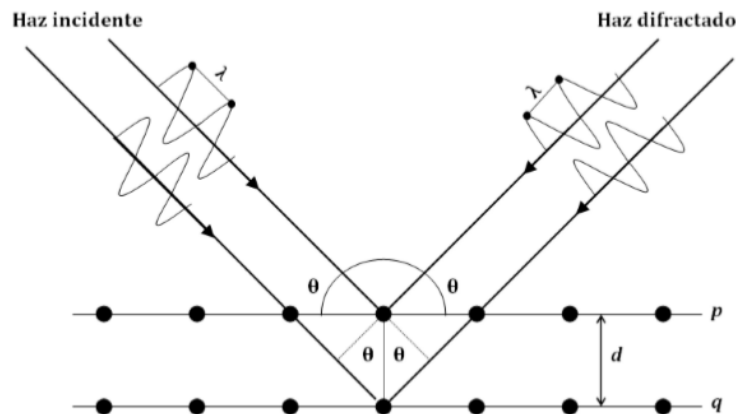


Figura 10. Representación de la difracción de rayos X por un cristal (Extraído de Roca Jalil, 2015).

La difracción producida en cada plano de átomos puede considerarse como si fuese una reflexión, de esta manera cuando un rayo X alcanza la superficie del cristal a cualquier ángulo θ , parte del rayo es dispersada por los átomos de la superficie (p) y otra penetra en el cristal, encontrándose con el segundo plano de átomos por el que también se dispersará (q). El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz y para que la misma 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. Cuando consideramos que existen dos o más planos de átomos que poseen entre sí un espaciado interplanar d , para que las ondas difracten en fase (ocurriendo una interferencia constructiva) la diferencia entre los caminos deberá ser un número entero de longitudes de onda (λ). La **Ecuación 1** representa la Ecuación de Bragg, indicando que solo se obtendrán líneas de difracción cuando se produzca una interferencia constructiva en la difracción de los rayos X incidentes sobre un cristal.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Donde: n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia entre planos reticulares sucesivos y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano reticular.

El método más utilizado para el estudio de sólidos cristalinos utilizando difracción de rayos X es el método del polvo (Moore y Reynolds, 1997). En este método se utiliza el sólido finamente molido con el fin de obtener planos cristalinos en todas las direcciones posibles y así lograr una mayor intensidad de los haces difractados. En el caso de arcillas,

debido a que las mismas son estructuralmente materiales laminares que se orientan horizontalmente, esta técnica permite determinar la distancia basal entre las láminas del material. El sólido se coloca en un portamuestra de vidrio sobre el que se hace incidir el haz de rayos X monocromático. El difractograma se realiza en un difractómetro, cuyo esquema se muestra en la **Figura 11**.

El difractómetro está constituido esencialmente por un tubo de rayos X, el portamuestras plano centrado en el centro óptico de un goniómetro (o placa rotatoria) que permite medir ángulos de difracción y para esto está provisto de un brazo que describe un movimiento angular y que tiene adosado en su extremo un tubo contador de rayos X (detector). La velocidad del tubo contador es el doble (2θ) a la velocidad angular de la muestra (θ) para coincidir con la ecuación de Bragg. Los impulsos recibidos por el detector son amplificados y permiten medir y/o graficar la intensidad de las difracciones producidas por los planos interatómicos de la muestra para cada valor angular 2θ , diagrama que es denominado difractograma de rayos X.

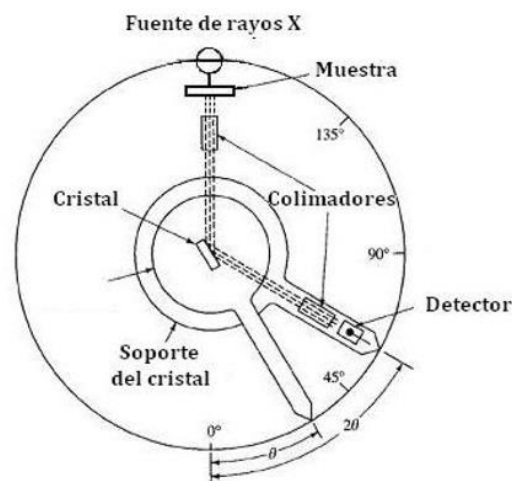


Figura 11. Esquema de componentes de un equipo de difracción de rayos X (Extraído de Roca Jalil, 2015).

En este trabajo, los análisis se realizaron utilizando un difractómetro de rayos X marca RIGAKU Geigerflex Modelo DII max, con radiación de Cobre $K\alpha$, λ (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 las muestras fueron: un barrido en 2θ desde 2° hasta 70° con pasos de 0,02 y a una velocidad de 2° por minuto.

3.4.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Es uno de los métodos analíticos más utilizados para realizar determinaciones cualitativas. Se basa en el comportamiento de los átomos presentes en una muestra al ser

irradiados por fotones de rayos X y permite identificar cuáles son los elementos presentes en la misma siempre y cuando posean números atómicos mayores a 8 (oxígeno). Sin embargo, esta técnica permite además realizar análisis cuantitativos con una precisión tal que iguala los métodos clásicos por vía húmeda u otros métodos instrumentales, para lo cual hay que disponer de patrones de calibrado que se parezcan lo más posible a las muestras o bien métodos adecuados para eliminar efectos de matriz.

El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde 10^{-5} Å hasta 100 Å, con lo cual es posible trabajar con una muestra midiendo diferentes radiaciones. Cada tipo de átomo absorbe rayos X de una forma específica e igualmente los reemite por fluorescencia (radiación X secundaria generada por la radiación emitida por el electrón al volver a su estado original) de una forma característica. Esto implica que cada elemento químico tiene sus propios espectros de absorción y de fluorescencia de rayos X permitiendo así diferenciarlo de otros elementos (Skoog *et al.*, 2001).

La técnica consiste básicamente en hacer incidir los rayos X sobre la muestra a analizar y posteriormente el monocromador dispersa los rayos X secundarios emitidos por la muestra, finalmente un detector mide la radiación dispersada. Un esquema muy sencillo del equipo se muestra en la **Figura 12**.

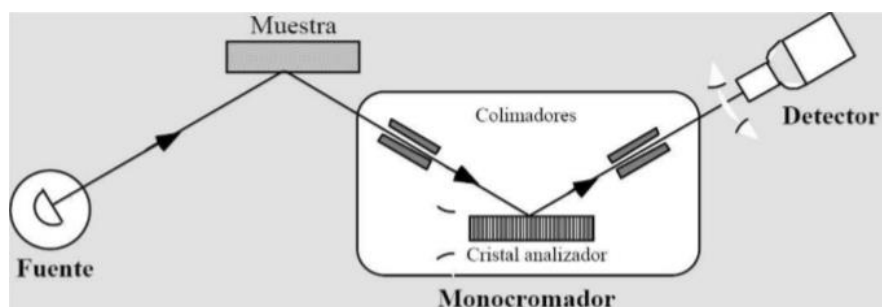


Figura 12. Esquema básico de un equipo de fluorescencia de rayos X (Extraído de Roca Jalil, 2015).

Para los análisis elementales se empleó un Espectrómetro Dispersivo de Energía Shimadzu, modelo EDS-800HS, empleando el método de parámetros fundamentales. La pérdida por calcinación fue efectuada en horno mufla a 900 °C durante 1 hora.

3.4.3. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La carga negativa estructural de las montmorillonitas se compensa mediante la presencia de cationes interlaminares o cationes de interlámina. Los cationes de la interlámina se encuentran hidratados y eso permite que, ante la presencia de agua u otros solventes polares, estos cationes se hidraten e intercambien fácilmente por lo que se

denominan también cationes de intercambio (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). La presencia de estos cationes es lo que permite que la síntesis de otros materiales como las PILC y las organoarcillas, entre otros, con lo cual su determinación permite evaluar las condiciones del material de partida (Roca Jalil, 2010).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como una medida de la cantidad de cationes intercambiables a un determinado valor de pH y se expresa en miliequivalentes de catión metálico por 100 g de muestra (meq/100 g). La efectividad del reemplazo depende de las propiedades del ión reemplazante y las del reemplazado, del pH, de la concentración de la solución saturante, del acondicionamiento de la muestra, del tiempo de contacto entre solución saturante y muestra, entre otros.

Para determinar la CIC de la arcilla natural se realizó una metodología propuesta por Lorenz y Guenter (1999) que se basa en el intercambio completo de los cationes originales por complejos Cu (II) trietilentetramina, $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ y complejo Cu (II) tetraetilenpentamina, $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ las cuales se llevaron a cabo comparativamente.

3.4.4. *Titulaciones Potenciométricas. Determinación de punto de carga cero.*

El comportamiento que presenta un material sólido frente a la adsorción de diferentes moléculas desde una solución tiene una profunda relación con el tamaño de sus partículas dado que, cuanto más pequeñas sean las partículas de un sólido sus propiedades superficiales serán más significativas (Langmuir, 1997). Las propiedades superficiales dependen de la composición química del sólido ya que determina el tipo de átomos superficiales, el comportamiento coloidal y la capacidad de adsorción de este.

Los átomos superficiales presentes en un filosilicato determinan el tipo de sitios superficiales presentes, su carga y los cationes de intercambio presentes, además de ser los responsables de la interacción del mineral con especies que se encuentren en el medio acuoso (Avena, 2006; Schoonheydt y Johnston, 2006). Los sitios superficiales, son átomos o grupos de átomos presentes en el sólido que participan en las reacciones con las especies del medio (Langmuir, 1997). En los minerales, ya sea naturales o sintetizados, las cargas superficiales pueden desarrollarse por tres formas principales: *por sustituciones isomórficas en la estructura* (cargas permanentes), *imperfecciones en el sólido* (grupos hidroxilos terminales o de borde) y *como resultado de iones adsorbidos en la superficie* (como protones, agua asociada a cationes de interlámina u otras especies que se encuentran quimisorbidas) (Goyne *et al.*, 2002; Pansu y Gautheyron, 2006). En particular,

en una montmorillonita se puede considerar que la carga neta superficial está determinada por el aporte de dos clases de carga: la carga superficial permanente (generada por sustituciones isomórficas) y la generada por los sitios de borde, que es dependiente del pH.

El método de titulaciones potenciométricas permite identificar los sitios superficiales activos que presentan los sólidos en estudio y qué comportamiento presentan en un determinado intervalo de pH, evaluando el efecto que genera la fuerza iónica y la temperatura (Davranche, 2003). Al realizar la titulación de una suspensión de material arcilloso a una composición de solución determinada se obtendrá la variación de la carga dependiente del pH en función al mismo, determinando el pH de la solución al cuál la carga neta dependiente del pH será igual a cero, denominándose a ese valor de pH punto de carga neta cero de protones (PZNPC). El valor del PZNPC define la afinidad de la superficie por las especies iónicas (aniónicas y catiónicas) y debido a esto es útil en la elección de las condiciones experimentales óptimas para estudios de adsorción (Roca Jalil, 2010).

En este trabajo, esta determinación se llevó a cabo según lo propuesto por Davranche *et al.* (2003) con algunas modificaciones. Se coloca en un vaso de precipitados 20 ml de NaNO_3 0,03 M en contacto con 0,3 g de arcilla, para generar la mezcla durante la titulación el sistema se mantiene en agitación utilizando un agitador magnético. La titulación de la rama ácida se realizó utilizando HNO_3 0,03 M y para la rama básica se utilizó NaOH 0,03 M. Gota a gota se fue agregando el agente titulante, midiendo la variación del pH con un instrumento digital pHmetro Altronix TPXII por medio de un Electrodo Altronix pH 0-14, considerando un tiempo tal que permita que el pH se mantenga constante (15 minutos aproximadamente). La **Figura 13** muestra un esquema del sistema utilizado.

A partir de los datos obtenidos se calculó la carga del sólido (Q) expresada en mol/g mediante la **Ecuación 2** y luego se construyó una curva de Q vs pH.

$$Q = \frac{C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{m} \quad (2)$$

Donde: C_a y C_b son la concentración molar del ácido y de la base respectivamente y m es la concentración del sólido en la dispersión en g/l.

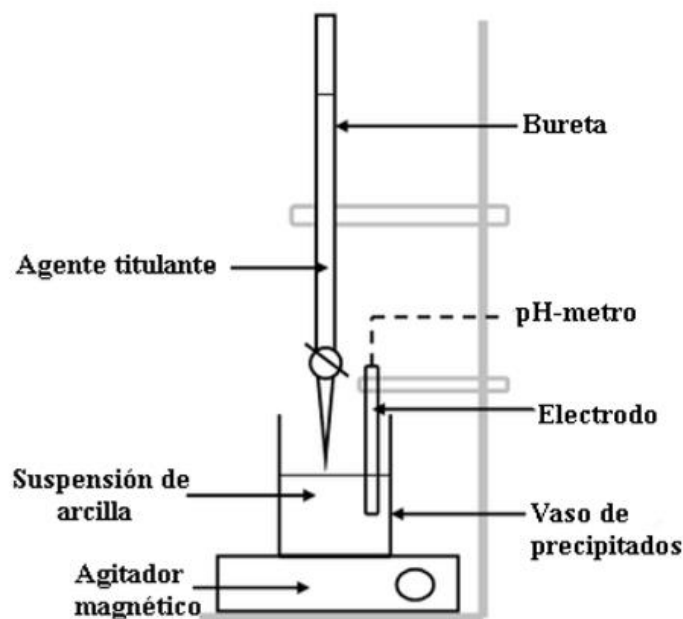


Figura 13. Sistema utilizado para las titulaciones potenciométricas (adaptado de Yanquín, 2019).

3.4.5. Análisis térmico

El análisis térmico consiste en un conjunto de técnicas mediante las cuales se mide una propiedad física de una sustancia (y/o de sus productos de reacción) en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado (Skoog *et al.*, 2001). Los métodos de análisis térmico pueden dividirse en dos grupos: los que miden cambios de peso debidos a la pérdida o ganancia de sustancias gaseosas y los que miden cambios de energía en una fase sólida. Uno de los métodos más utilizados en la caracterización de materiales sólidos es el análisis termogravimétrico (ATG), el cual se basa en la medida de la variación porcentual del peso de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. En el caso de minerales arcillosos el ATG mostrará variaciones de peso provocadas por la pérdida de agua en sus diferentes formas (incluyendo los grupos hidroxilo), anhídrido carbónico o ganancia de oxígeno. La suma total de la pérdida de peso de la muestra por calentamiento en equilibrio frente a una temperatura dada es una medida analítica, dado que cada mineral posee una temperatura propia.

Las variaciones de peso causadas por la temperatura pueden evaluarse mediante utilización de un sistema estático o dinámico. En el sistema estático la muestra se somete a una temperatura dada hasta peso constante, el proceso se repite a diferentes temperaturas hasta alcanzar de 800 a 1000 °C. En el sistema dinámico la muestra se somete a un aumento constante de la temperatura registrándose la pérdida de peso de manera

automática, las pesadas se realizan con el sistema caliente y por lo tanto el sistema requiere de una termobalanza. Para esto la muestra se coloca 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 (Skoog *et al.*, 2001).

En el presente trabajo los análisis termogravimétricos de los materiales se realizaron utilizando 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.

3.4.6. Espectroscopía de infrarrojo

Las técnicas espectroscópicas de absorción no destructivas como las de infrarrojo, ultravioleta o rayos X, en general son utilizadas con el fin de caracterizar sustancias. En el caso de los minerales arcillosos un espectro de IR puede servir como “huella digital” de un mineral, pero también da información acerca de la estructura e incluso puede dar indicios de las sustituciones isomórficas presentes (Madejová, 2003; Madejová y Komadel, 2001). Sin embargo, esta técnica por sí misma no da información absoluta acerca del mineral estudiado, sino que debe ser utilizada complementariamente con otras.

La radiación electromagnética de esta región del espectro, que va desde 4000 hasta 200 cm^{-1} , se corresponde con la separación entre las energías de los estados de vibración adyacentes en las moléculas orgánicas. Esta radiación no es lo suficientemente energética para producir transiciones electrónicas, sino que genera vibraciones moleculares (movimientos de los enlaces entre los átomos). Las transiciones producidas pueden ser de rotación o de vibración, éstas últimas a su vez pueden ser de tensión, generadas cuando se modifica la distancia interatómica en el eje del enlace o de flexión generada por un cambio en el ángulo entre dos enlaces. La energía involucrada en la vibración ocurrida dependerá de las posiciones relativas de los átomos, las masas de estos y la rigidez del enlace, dado que átomos más pesados vibran más lentamente y los enlaces más fuertes son más rígidos por tanto requieren mayor energía (Skoog *et al.*, 2001).

En el caso de muestras sólidas como minerales arcillosos se analizan después de un tratamiento previo que consiste en triturar y dispersar la sustancia sólida a analizar en KBr (transparente al infrarrojo) hasta conseguir una mezcla homogénea a una

concentración de mineral del 1 % m/m (3 mg/300 mg). La mezcla obtenida se somete a alta presión (8 T/cm^2) dentro de un molde con una prensa que permite obtener un disco traslúcido que posteriormente se coloca en el portamuestras del equipo. Una vez ubicada la muestra, ésta se irradia con radiación IR (se utilizan dos haces, uno pasa por la muestra y el otro es el haz de referencia) y se mide la frecuencia adsorbida por la misma mediante un detector. El espectro de infrarrojo es la representación del porcentaje de transmitancia (%T) en función a ν (frecuencia de la radiación incidente) (Roca Jalil, 2015). Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Buck 500 en la región de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

3.4.7. *Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K*

La caracterización textural es uno de los análisis más importantes a considerar cuando se quiere evaluar la porosidad de un sólido que puede ser aplicado como adsorbente o como catalizador. Así mismo, es fundamental cuando se realiza una modificación en una arcilla como por ejemplo la síntesis de una PILC en la que la presencia de pilares en la interlámina dará origen a una estructura denominada microporosa que el material natural no presenta. En este sentido, realizar la caracterización textural de los materiales naturales y pilareados es sumamente importante (Roca Jalil, 2015).

El estudio de las propiedades texturales de un determinado sólido se efectúa a partir de la fisisorción de gases sobre su superficie donde el rol principal lo juegan las fuerzas de Van der Waals existentes entre ellos (Thommes, 2010). El método más utilizado es la obtención de isotermas adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del punto de ebullición de este, es decir, 77 K ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) y desde presiones muy bajas (10^{-4} Torr) hasta la presión atmosférica. Para esto, es evidente que se requerirá un sólido cuya superficie se encuentre libre de otras moléculas para lo cual, previo al análisis se realiza la desgasificación de este la cual consiste en exponer a la superficie del sólido a alto vacío y a una temperatura elevada. La temperatura de desgasado será acorde al sólido bajo estudio.

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K pueden calcularse las propiedades texturales del sólido. Se denomina propiedades texturales de un sólido a características tales como la superficie específica, el volumen de micro y mesoporos, el volumen total de poros, entre otros. Existen diferentes métodos para calcular las propiedades texturales de un sólido, en este trabajo se utilizarán las recomendadas por la

IUPAC (Sing *et al.*, 2008; Thommes, 2010; Rouquerol *et al.*, 2014). En este mismo sentido, definir al sólido como micro, meso o macroporoso será posible a partir del conocimiento de estas propiedades para lo cual se consideró también la clasificación de poros recomendada por la IUPAC según su tamaño en función del diámetro de un poro cilíndrico o como la distancia entre las paredes en caso de un poro tipo placas, según corresponda (Sing *et al.*, 2008):

- Microporos: menor a 20 Å
- Mesoporos: entre 20-500 Å
- Macroporos: mayor a 500 Å

La adsorción en sólidos porosos es gobernada tanto por el tipo de gas utilizado como por la porosidad del sólido y este efecto es inevitablemente reflejado en la forma o tipo de isoterma de adsorción (Thommes, 2010). Debido a esto, el análisis del tipo de isoterma aporta mucha información acerca del mecanismo de fisisorción y de la textura del adsorbente (porosidad, tipo de poros, conectividad entre poros, entre otras). Existen seis tipos de isotermas de adsorción-desorción propuestos por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Sing *et al.*, 2008; Thommes, 2010; Rouquerol *et al.*, 2014).

La **Figura 14** muestra los seis tipos diferentes de isotermas propuestos por la IUPAC, donde cada uno de ellos será relacionado a un tipo característico de sólido.

- Isoterma tipo I: característica de materiales microporosos.
- Isoterma tipo II: propias de materiales no porosos o macroporosos en los cuales la adsorción a bajas presiones relativas es muy baja y en general representan una adsorción de monomulticapa.
- Isoterma tipo III: es poco común y sugiere que las interacciones adsorbato-adsorbato son mayores que la interacción de éste con el sólido.
- Isoterma tipo IV: su principal característica es el ciclo de histéresis, el cual se encuentra asociado con la condensación capilar que toma lugar en los mesoporos de un sólido. A bajas presiones relativas estas isotermas son similares a la isoterma tipo II de materiales no porosos, por lo que las isotermas tipo IV son asociadas a materiales mesoporosos.

- Isoterma tipo V: es también una isoterma poco común, en general se han observado para ciertos adsorbentes porosos en los que, de forma similar al tipo III, la interacción adsorbato-adsorbente es baja.
- Isoterma tipo VI: pueden considerarse como el resultado de distintas etapas donde cada una implica una adsorción multicapa sobre una superficie no porosa, es decir cada “salto” implica la capacidad de monocapa de cada capa adsorbida en la superficie.

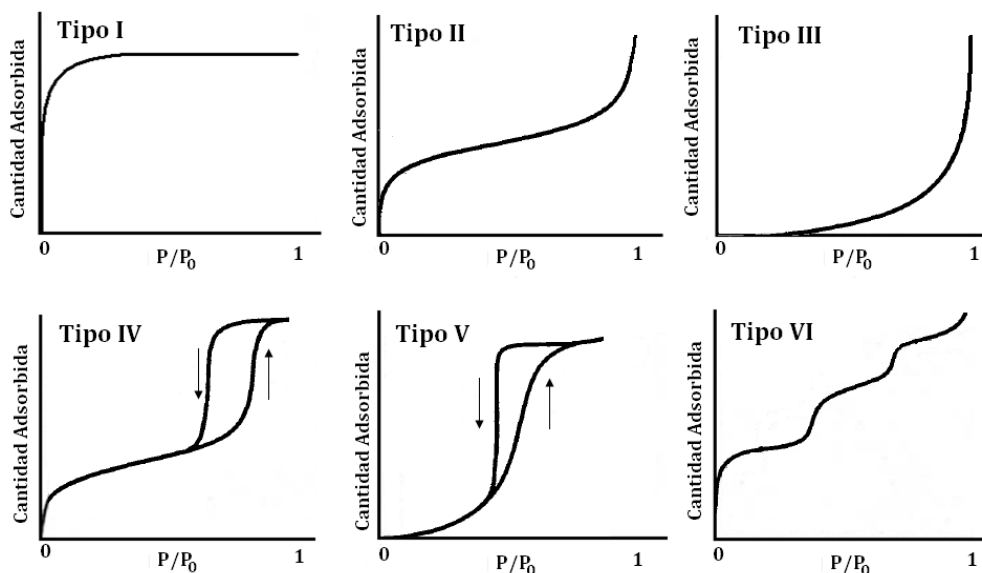


Figura 14. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de fisisorción de vapores de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Extraído de Roca Jalil, 2015).

Los sólidos mesoporosos, como los que se estudiarán en este trabajo, en general presentan isothermas del tipo IV o tipo V, en las que la desorción y adsorción no son idénticas, debido a que los mecanismos de llenado y vaciado de los mesoporos son distintos. Lo que se observa es lo que se denomina ciclo de histéresis que puede tener distintas formas dependiendo del tamaño y número de poros, el grado de conexión que presentan y el tipo de fenómeno ocurrido durante la condensación/evaporación capilar (Sing *et al.*, 2008). La Figura 15 muestra las cuatro clases de ciclos de histéresis propuestos por la IUPAC, los cuales son: tipo *H1*, obtenidos para materiales que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de partículas esféricas de tamaño y arreglos uniformes dispuestas de manera bastante regular; tipo *H2* para materiales con estructuras porosas que presenten interconexiones, percolación o cavitación; tipo *H3* para sólidos que sean agregados de partículas tipo placas o ensambles de estas (como las arcillas) y tipo *H4* se observan en materiales cuya estructura porosa es compleja y presenta micro y mesoporos en la misma (Sing *et al.*, 2008; Thommes, 2010).

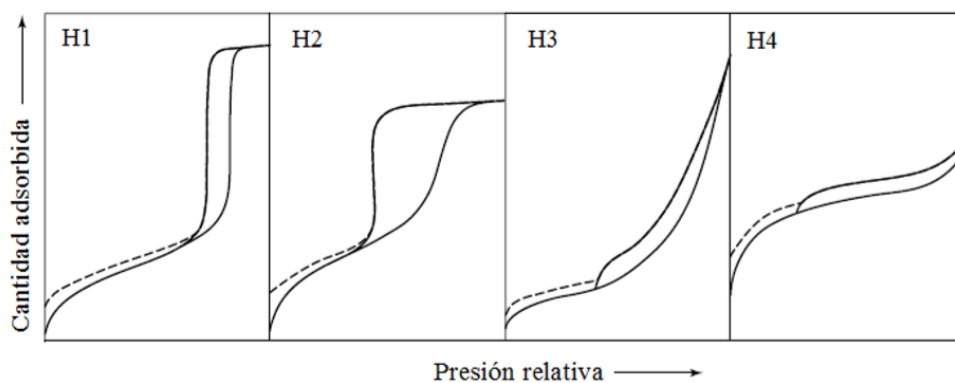


Figura 15. Tipos de ciclos de histéresis según IUPAC (adaptado de Sing et al., 2008).

Dentro de las propiedades texturales, la más significativa es la superficie específica aparente que se define como el área por unidad de masa de sólido y se expresa en m^2/g . Las otras propiedades se encuentran relacionadas con la evaluación del volumen, tipo, forma y distribución del tamaño de poros presentes en el sólido dado que serán las que definan su comportamiento en una aplicación determinada.

En el presente trabajo los experimentos de adsorción-desorción de N_2 a 77K de los sólidos bajo estudio se llevaron a cabo en un equipo manométrico ASAP2000 de Micromeritics sobre muestras previamente desgasadas a 80 o 200 °C (según corresponda) durante 12 h. La superficie específica aparente se calculó mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (S_{BET}). El volumen de microporos ($V_{\mu\text{p}}$) se calculó mediante aplicación del método de α_s -plot. Para realizar el cálculo, se obtuvo previamente la correspondiente isoterma estándar utilizando como material de referencia el material bajo estudio a 1000 °C (Villaruel Rocha et al., 2013). El volumen total de poros (V_{T}) fue calculado mediante aplicación de la regla de Gurvich a una presión relativa de 0.98 y el volumen de mesoporos (V_{mp}) fue calculado como la diferencia entre el volumen total y el correspondiente a los microporos (Rouquerol et al., 2014).

Los datos experimentales de adsorción-desorción de N_2 a 77 K fueron también utilizados en la determinación de la distribución de tamaños de microporos de los sólidos. Para obtener la PSD (pore size distribution) se requiere de un método que sea aplicable en todo el rango de la evaluación de tamaños de poros y para el mismo son necesarias hipótesis que se relacionen con la forma geométrica del poro y el mecanismo de llenado de estos (Ruiz Paniego, 1989). En este trabajo se utilizó el método de Horvath-Kawazoe para la evaluación de la distribución de tamaño de microporos de las arcillas, debido a que se considera que este método es el más apropiado para describir la geometría de los

poros en este tipo de muestras (Gil y Montes, 1994). A partir de los datos experimentales de adsorción, se aplicó este método utilizando el software ASiQwin v. 2.0 (Quantachrome Instruments) asumiendo poros tipo rendija (slit).

3.5. Técnica de Cuantificación

Al irradiar una molécula puede ocurrir que la radiación posea suficiente energía para generar un salto de un electrón de un orbital a otro, este salto se denomina transición electrónica. Las energías que pueden generar a este tipo de transiciones se encuentran en la región del ultravioleta-visible (UV-visible). Las frecuencias de la radiación ultravioleta-visible corresponden a longitudes de onda que se encuentran entre 200 y 800 nm, las que son más cortas (y por tanto más energéticas) que las del infrarrojo. Que estas transiciones ocurran dependerá de la especie molecular y de las transiciones permitidas para la misma. Los iones y moléculas orgánicos y algunos aniones inorgánicos son las especies que poseen electrones “excitables” (electrones π o n) mediante radiación UV y esto permite su determinación cuantitativa (Skoog *et al.*, 2001).

La determinación cuantitativa de una especie determinada requiere sin embargo conocer ciertos parámetros asociados al sistema bajo estudio, particularmente es importante determinar la longitud de onda máxima de absorción de la especie en un solvente determinado. Usualmente estos datos se encuentran tabulados no obstante es posible adquirirlos a partir del espectro de absorción. El espectro de UV-visible es una gráfica de la absorbancia de la muestra en función a la longitud de onda que muestra picos y valles amplios, dentro de los cuales se puede observar un valor para el que existe la máxima absorción. La longitud de onda a la cual se encuentra la máxima absorción se denomina longitud de onda máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) y es propia de cada sistema soluto-solución.

La determinación cuantitativa de un compuesto se lleva a cabo entonces construyendo una curva de calibración basada en la relación directamente proporcional entre absorbancia y concentración expresada según la Ley de Beer (**Ecuación 3**):

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (3)$$

Donde: A es la absorbancia (adimensional), b (cm) es la longitud que recorre el haz cuando pasa a través de la muestra, c (mol/l) es la concentración del compuesto y ε ($\text{l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) es una constante de proporcionalidad denominada absorptividad molar, característica de cada sustancia.

Para la cuantificación se preparan soluciones estándar del compuesto y se mide la absorbancia de cada una de ellas a una longitud de onda fija ($\lambda_{\text{máx}}$). La gráfica obtenida de absorbancia vs concentración se denomina curva de calibración y permite calcular la concentración de soluciones incógnita del compuesto a partir de la interpolación en la misma.

En este trabajo, la molécula orgánica bajo estudio fue ciprofloxacina (CPX), en particular posee electrones π asociados a las insaturaciones y electrones n de los heteroátomos que forman parte de su estructura, lo que permite cuantificarla mediante esta técnica. No obstante, la longitud de onda de la máxima absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) en moléculas anfóteras como la CPX dependerá del pH de contacto y por tanto deben realizarse los espectros y curvas de calibrado correspondientes.

3.6. Estudios de adsorción en solución

La adsorción desde solución en sí no es un proceso diferente a la adsorción de gases sobre un sólido, dado que ambos se generan por las fuerzas intermoleculares desequilibradas presentes en la superficie del sólido que permiten la atracción o repulsión de moléculas en contacto con el mismo. Sin embargo, la principal diferencia es que la adsorción desde una solución siempre implica una competencia entre el soluto y el solvente que constituyen la solución (Rouquerol *et al.*, 2014).

Dentro de los diferentes factores que afectan la adsorción en solución se encuentran los que son inherentes al adsorbente, como sus propiedades texturales, propiedades fisicoquímicas, composición química y los que son inherentes al adsorbible, como sus características químicas y físicas. No obstante, existen en este caso un conjunto de factores relacionados únicamente a las características de la solución como el pH, la temperatura y la fuerza iónica que son igualmente importantes y deben ser consideradas al momento de estudiar el proceso (Cooney, 1998; Leyva Ramos, 2007).

3.6.1. Isotermas de adsorción en solución

En la adsorción en solución, se evalúa la “adsorción aparente” del soluto en la interfaz sólido-líquido midiendo la disminución en la concentración de este cuando se pone en contacto con el adsorbente en un tiempo suficiente para alcanzar un equilibrio y a una temperatura determinada. Cuando la cantidad adsorbida (expresada en masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente) se representa en función a la concentración del soluto en la solución, una vez que se ha alcanzado el equilibrio y a una temperatura

constante, se obtiene lo que se define como isoterma de adsorción y puede ser descrito por la **Ecuación 4** (Giles *et al.*, 1974a).

$$q = \frac{V (C_i - C_{eq})}{m} \quad (4)$$

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

Al igual que para las isotermas gas-sólido, la forma de las isotermas de adsorción sólido-líquido aportan información que puede permitir la interpretación del sistema, dado que estará determinada por el mecanismo de adsorción y puede ser útil como diagnóstico inicial para el mismo (Giles *et al.*, 1974a; Giles *et al.*, 1974b; Limousin *et al.*, 2007).

Las isotermas de adsorción en solución pueden ser clasificadas dentro de cuatro tipos fundamentales que se detallan a continuación y se encuentran representados en la **Figura 16**:

- *Isotermas tipo L* (tipo Langmuir) asociadas a una afinidad considerable entre el adsorbato y el adsorbente con baja competencia entre ellos por la superficie. Se caracterizan por alcanzar una meseta definida debido a la saturación progresiva de la superficie durante la adsorción. El valor de adsorción alcanzado en esta meseta es la capacidad máxima de adsorción del sólido en las condiciones de estudio
- *Isotermas tipo S* (tipo sigmoideal): asociadas a una afinidad adsorbato-adsorbente baja, pero con interacciones adsorbato-adsorbato considerables. Se considera que existe una adsorción cooperativa donde inicialmente la molécula presenta baja afinidad por la superficie, pero en la medida que ésta se cubre, las moléculas adsorbidas pueden funcionar como sitios de adsorción de nuevas moléculas.
- *Isotermas tipo H* (alta afinidad): se consideran como un caso particular de las isotermas tipo L donde existe una alta afinidad del adsorbato por el adsorbente y en tanto se observa un aumento abrupto de la adsorción a bajas concentraciones.
- *Isotermas tipo C* (constante de partición): son denominadas también isotermas lineales dado que su comportamiento es una línea recta. El número de sitios disponibles (no necesariamente de igual energía) permanece constante en todo el rango de concentración hasta la saturación del adsorbente, lo que significa que la superficie

disponible para la adsorción se expande proporcionalmente en la medida que la molécula se adsorbe y por tanto la cantidad de sitios de adsorción es constante.

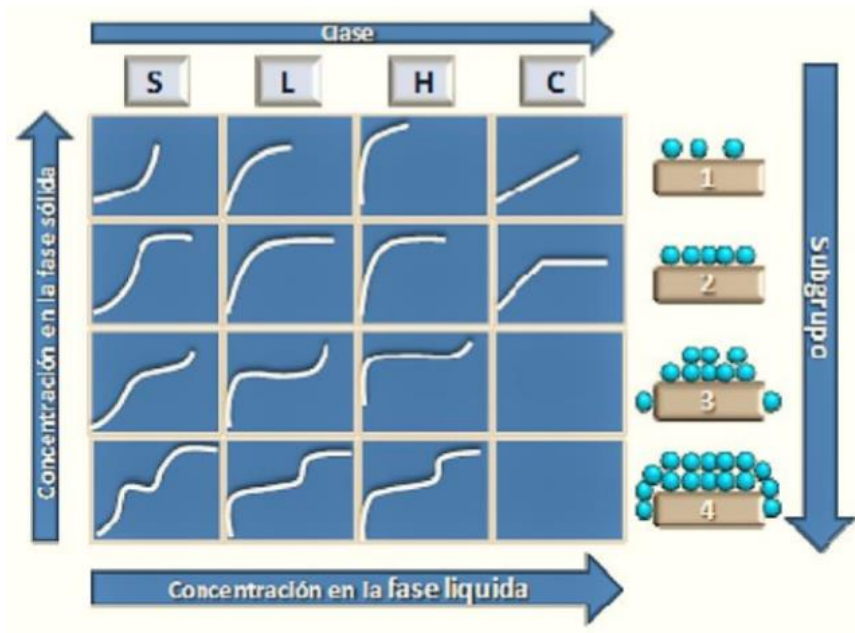


Figura 16. Isothermas de adsorción de acuerdo con la clasificación de Giles (1974). (Extraído de Fernández, 2015).

Una vez obtenida la isoterma de adsorción experimental hay diferentes modelos matemáticos que permiten representarlas y a partir de estos se pueden proponer y suponer diferentes mecanismos de adsorción. En este trabajo se seleccionaron tres modelos para evaluar el comportamiento de los sistemas: modelo de Langmuir, modelo de Freundlich, y el modelo de Sips.

El *modelo de Langmuir* es un modelo que, como todos, se desarrolló inicialmente para sistemas gas-sólido y en base a las siguientes suposiciones: la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente; cada sitio puede adsorber una única molécula de adsorbato; no existen interacciones entre moléculas adsorbidas adyacentes y el calor de la adsorción es idéntico para todos los sitios. Matemáticamente este modelo se representa por la **Ecuación 5**:

$$q = \frac{q_m k C_{eq}}{1 + k C_{eq}} \quad (5)$$

Donde q (mg/g) es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente, C_{eq} (mg/l) es la concentración en el equilibrio de adsorbato en la solución, q_m (mg/g) es la cantidad máxima de adsorbato para la formación de la monocapa y k (L/mg) es la constante de disociación de Langmuir, relacionada con el calor de adsorción (Langmuir, 1997; Limousin *et al.*, 2007).

El *modelo de Freundlich* es un modelo obtenido empíricamente. Se ha demostrado que puede ser aplicado en sistemas líquido-sólido en los que los adsorbentes poseen superficies energéticamente heterogéneas y por tanto se considera una adsorción en multi-sitios. De esta manera se supone que la superficie no se satura a una determinada concentración C_{eq} sino que q se incrementa continuamente con el aumento de la concentración (con lo cual la isoterma no se vuelve asintótica), así mismo la energía de adsorción en los sitios activos no es homogénea sino que varía de forma exponencial. La **Ecuación 6** representa este modelo.

$$q = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (6)$$

Donde q y C_{eq} tienen el mismo significado que arriba y k_F (mg/g (mg/l)^n) es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción y n (adimensional) es una medida de la intensidad de la adsorción (Langmuir, 1997; Limousin *et al.*, 2007).

El *modelo de Sips* es también denominado modelo de Langmuir-Freundlich dado que es resultado de una combinación de ambas ecuaciones. Al igual que Freundlich es un modelo empírico que asume una superficie heterogénea y una superficie con un número de sitios activos que interactúan con las moléculas de adsorbato sin interacciones adsorbato-adsorbato. La expresión matemática de este modelo es la **Ecuación 7**.

$$q = q_m \frac{(bC_{eq})^{1/n}}{1 + (bC_{eq})^{1/n}} \quad (7)$$

Donde q_m y C_{eq} nuevamente tienen el mismo significado que arriba, b (L/mg) representa el parámetro relacionado a la afinidad del adsorbato por la superficie y n es el parámetro que representa la heterogeneidad del sistema.

Con el objetivo de obtener información complementaria acerca del fenómeno de adsorción ocurrido para cada uno de los materiales, se aplicó a los datos de adsorción, el *método de Scatchard*. El mismo se basa en obtener una curva que permita representar la fracción de moléculas que ocupan un sitio sobre la superficie respecto la fracción de moléculas “libres” versus la cantidad de moléculas adsorbidas. Consiste en la transformación de los datos de la isoterma de adsorción para obtener una gráfica de q/C_{eq} versus q según la **Ecuación 8** y que se denomina la representación de Scatchard:

$$\frac{q}{C_{eq}} = q_m \cdot k_d - q \cdot k_d \quad (8)$$

La forma de la gráfica obtenida puede relacionarse a la forma en la que ocurre la adsorción. De esta manera, una línea recta sugiere que existe un mismo número de sitios en la superficie en los que la adsorción está ocurriendo. Mientras que una curva no lineal sería un indicio de la existencia de interacciones no específicas o bien de diferentes tipos de interacciones entre el adsorbato y el adsorbente asociados a dos posibles tipos de fenómenos. Así, cuando ocurre una adsorción mediante un mecanismo cooperativo negativo (cuando los sitios se ocupan, no puede adsorber otra molécula), entonces se obtiene una curva cóncava. Este tipo de curvas puede sugerir también heterogeneidad superficial, en ese caso se obtendrían dos (o más) líneas rectas sugiriendo sitios con diferente afinidad por al adsorbato. Si la curva es convexa, entonces la adsorción se relaciona con un fenómeno cooperativo positivo donde inicialmente la molécula se adsorbe con muy baja afinidad, pero una vez adsorbida se transforma en un nuevo sitio de adsorción para las moléculas en la solución (Gerente *et al.*, 2000; Gezici *et al.*, 2007; Anirudhan *et al.*, 2010).

Las isothermas de adsorción de CPX sobre los tres adsorbentes fueron obtenidas pesando 20 mg de arcilla que se colocaron en contacto con 8 ml de solución de CPX de concentraciones entre 50 y 500 ppm ajustadas a pH 10, cada ensayo se realizó a 20 °C con un tiempo de contacto de 24 h. Finalmente se separó el sólido centrifugación a 8000 rpm durante 20 min (centrífuga Sorvall RC 5C) y se determinó la cantidad de CPX en el sobrenadante.

4. Resultados

4.1 Material de partida

La composición elemental del material natural obtenida mediante fluorescencia de rayos X se presentan en la **Tabla 2**. Los resultados obtenidos son expresados en porcentaje en peso del óxido de cada elemento presente, donde PPC representa las pérdidas por calcinación. Los valores obtenidos en la composición de la muestra de RHF son comparables con los obtenidos en trabajos previos usualmente citados ([Lombardi et al., 2003](#); [Roca Jalil, 2015](#)).

Tabla 2. Composición porcentual de arcilla natural RHF.

	<i>SiO₂</i>	<i>AlO₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>Na₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>K₂O</i>	<i>TiO₂</i>	<i>MnO</i>	<i>SrO</i>	<i>PPC</i>
<i>% en peso de arcilla</i>	52,9	19,3	4,1	2,7	2,5	1,4	0,4	0,3	0,1	0,1	16,1

Como se mencionó anteriormente, la capacidad de intercambio catiónico es una medida de la cantidad de cationes que pueda intercambiar un mineral arcilloso a un determinado valor de pH y depende de la carga negativa estructural que el mineral posee y por lo tanto está ligada directamente a su composición. La CIC de las montmorillonitas se encuentra en valores entre 80 y 150 meq/100 g con lo cual, estos valores incluyen los que fueron reportados previamente para bentonitas de los yacimientos de la zona y en particular para la RHF se obtuvo el valor de *72,5 meq/100 g arcilla* ([Lombardi et al., 2003](#); [Parolo, 2010](#); [Musso et al., 2010](#); [Roca Jalil, 2015](#)).

A partir del análisis químico se puede obtener la fórmula estructural del mineral, la misma indica el tipo y la cantidad de sustituciones isomórficas, así como el tipo y cantidad de cationes de cambio presentes en el mismo y para obtenerla es necesario combinar los resultados obtenidos entre el análisis químico y la CIC anteriormente mostrados. El cálculo de la fórmula estructural puede realizarse siguiendo diferentes métodos y utilizando la composición elemental del mineral en estudio. En el presente trabajo se aplicó el método propuesto por Ross y Hendricks detallado por [De Souza Santos \(1989\)](#). En el mismo se propone, a partir de una Fórmula Ideal (FI) y utilizando un conjunto de hipótesis relacionadas con el balance de cargas eléctricas en la lámina, calcular la carga proveniente de las sustituciones isomórficas tanto para la hoja T como para la hoja O. La fórmula ideal propuesta es idéntica a la forma de una pirofilita (filosilicato 2:1 que carece de sustituciones isomórficas por tanto no tiene carga eléctrica):

Fórmula Ideal: $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4$

A partir de la misma, de una serie de suposiciones asociadas a las cargas negativas teóricas y positivas de las láminas, y considerando la estructura de una esmectita, se obtiene la siguiente fórmula estructural para la RHF.



Como puede observarse, la esmectita seleccionada es un material con muy baja sustitución isomórfica en la hoja tetraédrica mientras que la mayor proporción se encuentra en la hoja octaédrica, concordante con el hecho que sea una montmorillonita (De Souza Santos, 1989; Roca Jalil, 2015).

El análisis termogravimétrico de los minerales arcillosos es útil porque evidencia las diferentes formas en las que el agua se encuentra asociada a su estructura. Así mismo, da cuenta de la estabilidad del material natural en función de la temperatura aportando información fundamental para el diseño de la síntesis de arcillas pilareadas. Un análisis termogravimétrico clásico de una esmectita comienza con pérdida de peso en función de la temperatura asociada al agua fisisorbida, posteriormente se pierde el agua generada por condensación de hidroxilos estructurales. La cantidad de agua retenida en la estructura de la esmectita bajo estudio dependerá del tipo y cantidad de cationes presentes en su interlámina, de la forma en la que las láminas se ordenan y de su composición. En la **Figura 17** se presenta el termograma obtenido para la arcilla natural RHF con su derivada, para facilitar el análisis.

Los resultados evidencian muestran dos pérdidas de peso importantes, en la primera se pueden incluir las observadas a 38 °C y 108 °C que posiblemente se encuentren asociadas al agua fisisorbida en la estructura de la montmorillonita. Estos materiales tienen un importante contenido de moléculas de agua retenida, unidas a la red cristalina con diferente energía y en consecuencia la temperatura requerida para eliminarlas dependerá de la intensidad con la que se encuentren retenidas. El agua fisisorbida puede estar retenida en la superficie externa, entre las láminas y como agua de cristalización asociada a los cationes de cambio, en ese orden es la intensidad con la que estará retenida y por lo tanto la temperatura a la que será eliminada lo que sugiere que a 38 °C se elimina el agua presente en la superficie externa mientras que el agua asociada a los cationes de cambio es la eliminada a 108 °C (Sorieul *et al.*, 2008). La segunda pérdida de peso se

encuentra alrededor de los 677 °C y este valor se corresponde al agua reticular que se pierde mediante la condensación de hidroxilos estructurales.

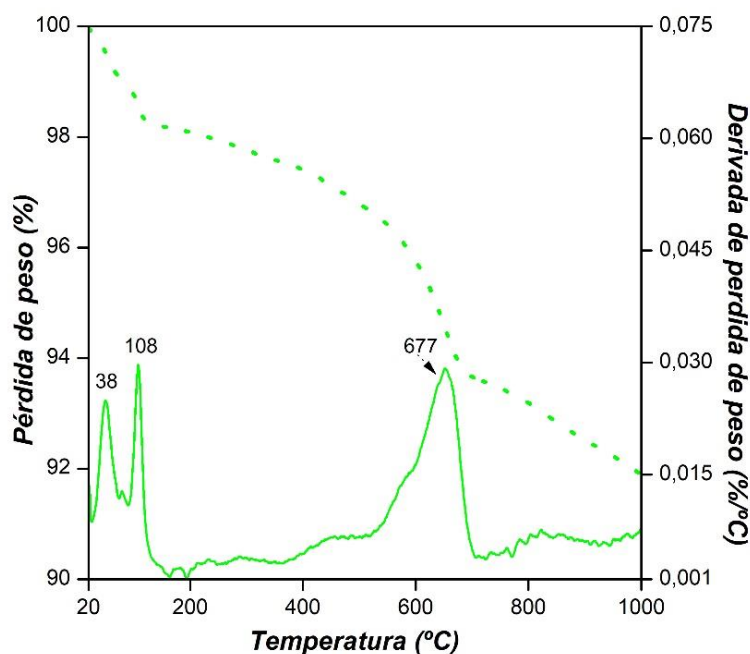


Figura 17. Análisis termogravimétrico (línea punteada) y su correspondiente derivada (línea llena) para arcilla natural RHF.

A temperaturas mayores no se observa un cambio de peso considerable y la pérdida total de peso alcanzó el 8,13 % resultados concordantes con los reportados previamente (Roca Jalil, 2015). Estos resultados aportaron la información necesaria para determinar la temperatura de calcinación de la Fe-PILC, dado que la temperatura seleccionada debe asegurar que se mantiene la estructura laminar del material natural.

4.2 Caracterización de adsorbentes

La difracción de rayos X (DRX) permite tanto evaluar la proporción de impurezas presentes en la muestra cómo identificar la especie a la que pertenece la fracción arcillosa. Los difractogramas obtenidos para las muestras se presentan en la **Figura 18**, en la que se identificaron los principales picos y se realizaron las asignaciones correspondientes. Esto fue mediante la utilización del software “HighScore Plus!” y la ficha N° 00-002-0009, útiles para el tratamiento e identificación de este tipo de sólidos. Los resultados obtenidos y señalados en la Figura, se resumen en la **Tabla 3** donde además se encuentran los valores de referencia propuestos (d_{ref}) para las intensidades relativas (I_{rel}), los correspondientes índices de Miller (hkl) y el espaciado relacionado a cada pico (d).

Mediante el análisis de los resultados se concluye que la muestra de RHF está compuesta por un mineral arcilloso del grupo de las esmectitas. A su vez, el espaciado

basal asociado a la reflexión d_{001} que se corresponde con 12.3 \AA indica que se corresponde con una *montmorillonita sódica* que tiene una capa de hidratación del catión sodio (Schoonheydt y Johnston, 2013; Roca Jalil, 2015).

Tabla 3. Datos de DRX para RHF y RHF_a.

$d_{RHF} (\text{\AA})$	$d_{RHF_a} (\text{\AA})$	d_{ref}	I_{rel}	hkl	Asignación
12,3	12,6	12,9	100	1	Esmectita (●)
7,6	-	7,6	80	20	Yeso (◆)
4,5	4,5	4,5	70	110	Esmectita (●)
3,3	3,3	3,3	100	101	Cuarzo (o)
3,2	3,2	3,2	100	2	Plagioclasa (◇)
2,5	2,5	2,5	8	110	Cuarzo (o)
1,8	-	1,8	20	144	Esmectita (●)
1,5	1,5	1,5	40	6	Esmectita (●)

Se observa sin embargo la presencia de impurezas que acompañan la fracción arcillosa, éstas son: *plagioclasa*, que químicamente es un alúmino silicato de sodio y calcio; *cuarzo*, que químicamente es óxido de silicio y *yeso*, que químicamente es sulfato de calcio, identificados también en la figura. El difractograma permite también afirmar que la fracción arcillosa de la muestra es una esmectita dioctaédrica debido a la presencia de la reflexión a $1,5 \text{ \AA}$ (d_{006}), característica de este tipo de materiales y que además indica que la esmectita corresponde al subgrupo integrado por montmorillonitas y beidelitas (Moore y Reynolds, 1997).

Con respecto a la RHF_a, se observa que presenta un difractograma similar al de la RHF sugiriendo que la estructura del material de partida permanece inalterada luego del ataque ácido, estos resultados sugieren inicialmente que la activación ácida pudo haber modificado las propiedades superficiales del material natural pero no su estructura. También se puede observar la ausencia del pico correspondiente a yeso, lo cual sugiere que durante el ataque ácido el mismo fue eliminado (Stuedel *et al.*, 2009).

En la figura no se muestran los resultados correspondientes al difractograma obtenido para la Fe-PILC dado que en el mismo no fue posible diferenciar picos presentes lo que puede deberse a la interferencia asociada a la determinación o bien a la existencia de una estructura desordenada donde no todas las especies de interlámina son idénticas. Esto último puede asociarse a la presencia de diferentes especies hidrolizadas del complejo ATNFe en la solución pilareante que, al ser intercambiadas por los cationes de

interlámina, generen pilares de diferente tamaño en interlámina y por lo tanto no hay un pico definido (Maes y Vansant, 1995).

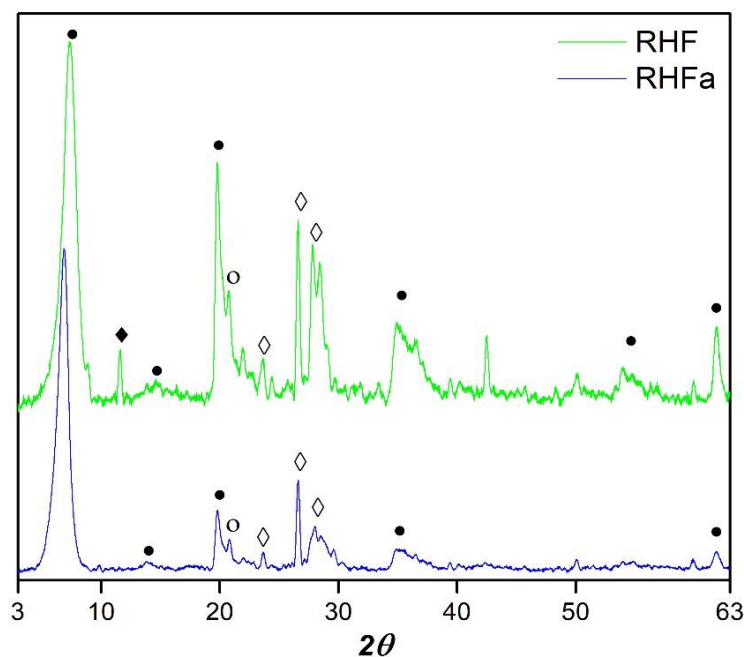


Figura 18. Difractogramas de rayos X obtenido para RHF y RHFa.

A partir del difractograma obtenido para una muestra total, puede calcularse la composición mineralógica de la misma mediante aplicación del método de las áreas propuesto por Schultz (1964). Este método se basa en relacionar el área de un pico característico (d_c) para cada mineral y mediante la utilización de un factor porcentual de intensidad k , calcular la cantidad relativa del mismo presente en la muestra. Los resultados de la semicuantificación obtenidos para la muestra RHF son mostrados en la **Tabla 4** en la que, como puede observarse, el porcentaje de montmorillonita en la bentonita es considerablemente alto alcanzando casi un 90 % de la muestra. Este resultado es comparable con los obtenidos en trabajos previos en los que se estudiaron muestras del mismo yacimiento (Roca Jalil, 2015).

De la misma manera que es útil para semicuantificar la composición de un mineral arcilloso, la difracción de rayos X permite identificar los filosilicatos presentes en una bentonita. Para esto, es necesario obtener información de la fracción arcillosa exclusivamente y, en la bentonita, esta fracción es la que posee tamaño de partículas menores a 2 μm . La forma de obtenerla es aplicar el *Método de sedimentación de Stokes* (Moore y Reynolds, 1997) que permite extraer la fracción arcillosa presente en la suspensión de un sólido y mediante el proceso de secado cuidadoso se puede lograr que

las láminas de arcilla presentes se orienten en la dirección de los planos (001) y por esto se denominan orientados.

Tabla 4. Composición porcentual de arcilla natural RHF.

<i>Mineral</i>	<i>k</i>	<i>d_c (Å)</i>	<i>% en peso de RHF</i>
Montmorillonita [(Si,Al)(Al,Mg)[(OH) ₂ O ₁₀]Na,K,Ca]	0,15	4,5	89,3
Cuarzo [SiO ₂]	2	3,3	2,5
Yeso [CaSO ₄ .H ₂ O]	1,5	7,6	3,1
Plagioclasa [(Ca,Na)Al(Al,Si)Si ₂ O ₈]	1	3,2	5,1

En este trabajo, se preparó la fracción arcillosa de los dos materiales y se colocó sobre un portamuestras de vidrio dejando secar a temperatura ambiente. Las muestras se prepararon por duplicado y se separaron en secos al aire (SA) y los que se colocaron en contacto con una atmósfera saturada en etilenglicol durante 48 h para obtener las muestras glicoladas (EG).

Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 19** para las fracciones arcillosas de RHF y RHFa. En la misma se observa ambos materiales presentan desplazamientos del d_{001} cuando son expuestas al etilenglicol (EG) alcanzando valores de 16,9 Å, mientras que las muestras secas al aire tienen valores de 12,4 y 12,6 Å para RHF y RHFa, respectivamente. Estos resultados evidencian que el mineral arcilloso que compone la muestra natural (y la activada mediante tratamiento ácido) es una montmorillonita. Así mismo, confirman que la activación ácida no modificó considerablemente la estructura del material natural. Los resultados obtenidos son consistentes con los reportados para muestras de la zona (Roca Jalil, 2015; Musso *et al.*, 2010).

Un espectro de IR provee información acerca de la estructura del mineral, la naturaleza de sus sustituciones isomórficas y del agua constitucional del mismo (Madejová y Komadel, 2001). La **Figura 20** muestra los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) obtenidos y se presentan las bandas principales identificadas, para muestra de RHF, Fe-PILC y RHFa. En las montmorillonitas se observa, según lo reportado por distintos autores, una absorción importante en la región cercana a 3600 cm⁻¹, la misma se relaciona con el estiramiento de los enlaces O-H (vibración de tensión), cuya posición y forma dependerán de los cationes octaédricos a

los que estos grupos se encuentren enlazados. En particular, la existencia de una absorción cercana a 3620 cm^{-1} indica la presencia de una cantidad importante de cationes aluminio en la hoja octaédrica (Madejová, 2003; Madejova *et al.*, 2017).

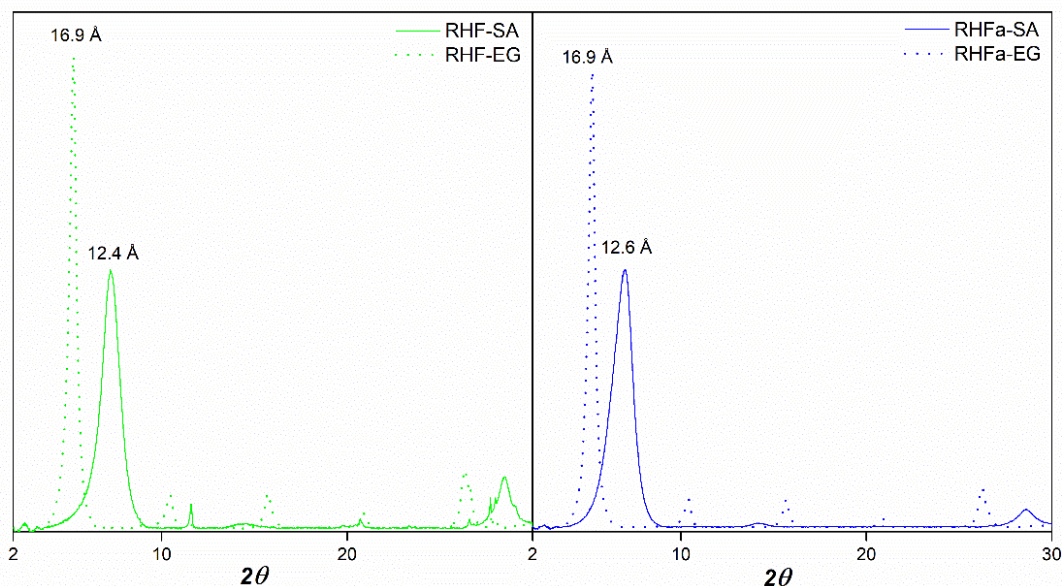


Figura 19. DRX de la fracción menor a $2\mu\text{m}$ seca al aire (SA) y glicolada (EG) para RHF y RHFa.

Como puede observarse, las tres arcillas presentan esta banda, lo que indica que la estructura del material natural se mantiene para las dos arcillas sintetizadas. La absorción cercana a 3400 cm^{-1} se relaciona con los estiramientos de los enlaces O-H pertenecientes a las moléculas de agua de hidratación que esta absorbida o asociada a los cationes de interlámina lo cual generará corrimientos acordes al tipo de catión presente en la interlámina, de su potencial iónico y de la energía de hidratación que posea el mismo (Madejová, 2003; Madejova *et al.*, 2017). Si se compara esta banda en los espectros obtenidos se puede observar que, si bien aparece para el material natural, en los dos materiales sintetizados disminuye considerablemente, esto es concordante con el hecho que durante ambas síntesis los cationes de interlámina son reemplazados por otros cationes que no se hidratan. La deformación de los hidroxilos del agua adsorbida ya sea en interlámina o bien interpartícula presenta además una banda cercana a los 1634 cm^{-1} . Esta banda, acorde a lo mencionado previamente, es más significativa para el material natural y se reduce considerablemente en los materiales sintetizados. Los enlaces Si-O-Si se asignan a la banda de 1041 cm^{-1} (estiramiento del enlace de los oxígenos basales dentro del plano), 798 cm^{-1} (deformación de enlace Si-O de sílice libre, como cuarzo), 524 cm^{-1} (deformación del enlace Al-O-Si) y 466 cm^{-1} (deformación del enlace Si-O-Si) (Madejová, 2003; Madejova *et al.*, 2017). Estas bandas son observadas para el material

natural y en los sintetizados se mantienen solo las relacionadas con los enlaces Si-O-Si, sugiriendo nuevamente que se mantiene la estructura del mineral de partida. Las bandas que se encuentran por debajo de 900 cm^{-1} para el material natural se asocian a deformaciones de los enlaces presentes en las hojas octaédricas: 917 cm^{-1} (Al-OH-Al), 885 cm^{-1} (Al-Fe-OH) y 842 cm^{-1} (Al-OH-Mg) (Madejová, 2003; Madejova *et al.*, 2017).

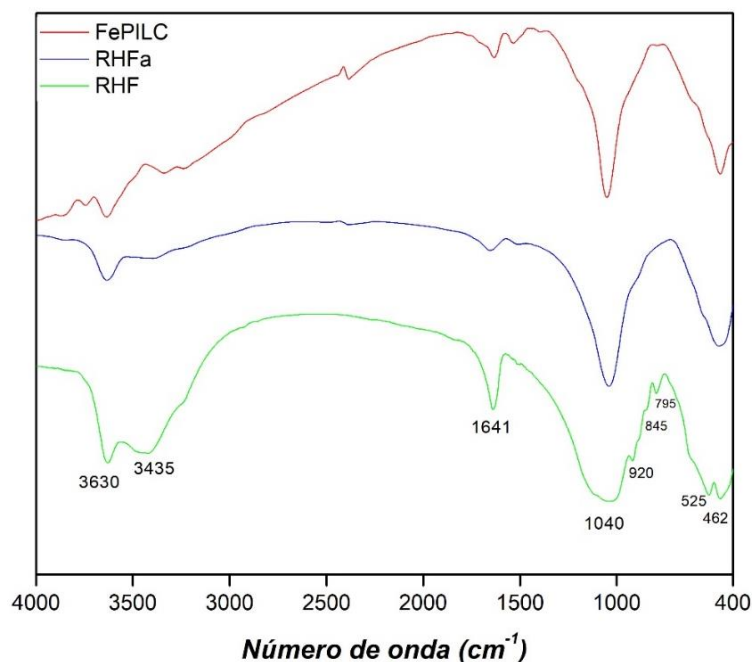


Figura 20. Espectros de FTIR obtenido para RHF, Fe-PILC y RHFa.

En la Fe-PILC, las bandas características correspondientes a las vibraciones de los enlaces Fe-O y Fe-O-H deberían a parecer a 470 y 1000 cm^{-1} respectivamente, sin embargo, son difíciles de diferenciar de las correspondientes a la arcilla natural a 460 y 1040 cm^{-1} (Yuan *et al.*, 2008). Sin embargo, puede observarse que las bandas encontradas se corresponden con las del material natural indicando que la Fe-PILC se mantiene su estructura.

Con respecto a la RHFa, el decrecimiento en las intensidades de las bandas de estiramiento de OH ($930\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) y Al-O-Si (524 cm^{-1}) indican la descomposición de las hojas octaédricas. Los cambios en las hojas tetraédricas son reflejados en la posición y forma del estiramiento de la banda de enlaces Si-O (1040 cm^{-1}). El espectro revela que hubo un mínimo corrimiento de esta cerca de 1064 cm^{-1} , que se asigna a las vibraciones de Si-O de sílice amorfo con estructura en tres dimensiones formada durante el tratamiento ácido. Esto último es concordante con el hecho que, en general, en las muestras tratadas con ácido la banda de 795 cm^{-1} se mantiene e incluso puede ser más

intensa debido a la presencia de sílice amorfa. La combinación de estas observaciones indica que la activación ácida de la RHF no genera una cantidad considerable de sílice amorfa en el material obtenido (Özcan y Özcan, 2004; Motlagh *et al.*, 2011; Komadel y Madejová, 2013; Kooli *et al.*, 2015; Sarma *et al.*, 2016).

La forma en la que interactúan los grupos presentes en la superficie de una montmorillonita con los protones del medio en el que esta se encuentre, controla tanto su comportamiento coloidal como su comportamiento frente a la adsorción de una especie cualquiera (Bourg *et al.*, 2007). Las láminas de las montmorillonitas en general se organizan en partículas. Las cargas presentes en la partícula se asocian a los dos tipos ya mencionados, las relativas a las sustituciones isomórficas y las asociadas a los bordes expuestos en la partícula. Las primeras de ellas, como ya se ha descrito, generan una carga negativa estructural constante que solo se expresa en la superficie basal del mineral y que representa entre el 90 y 95 % de su carga estructural. Los bordes, que constan de grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$) y aluminoles ($\equiv\text{Al-OH}$) mayoritariamente, son los que verdaderamente son dependientes del pH del medio y, en consecuencia, son los que pueden generar una carga según se encuentren o no protonados. Consecuentemente, las cargas generadas por los bordes solo representan un 10-15 % de la carga total de la partícula (Bourg *et al.*, 2007; Baik y Lee, 2010; Delhorme *et al.*, 2010). Los bordes son sitios anfotéricos en la estructura, es decir, según existan disponibles H^+ u OH^- se encontrarán con carga positiva o negativa y esto último influirá en el comportamiento coloidal del mineral (Baik y Lee, 2010). La determinación del punto de carga cero para los adsorbentes, se llevó a cabo mediante titulación potenciométrica y los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 21**.

El comportamiento observado a diferentes valores de pH es similar a lo reportado por distintos autores para montmorillonitas en el que se observa que la RHF presenta un comportamiento buffer en un rango de pH amplio con un valor de punto de carga cero cercano a 6,50 (Duc *et al.*, 2005; Baik y Lee, 2010; Roca Jalil, 2010; Yanquín, 2019). Estos resultados son considerablemente útiles cuando se quiere explicar parte del comportamiento como adsorbente de los sólidos bajo estudio. Para la Fe-PILC, el punto de carga cero está alrededor de pH 4 y concuerda con lo obtenido por Yanquín (2019) para una Fe-PILC con la misma relación de miliequivalentes de Fe^{3+} por gramo de arcilla. Esto puede explicarse si se considera que la presencia de los pilares en la interlámina genera dos efectos, por un lado, aumenta la acidez total (Lewis y Brønsted) en el material

pilareado respecto del material natural y por otro aumenta la accesibilidad a sitios ya existentes en la estructura (Roca Jalil, 2010; Lambert y Poncelet, 1997).

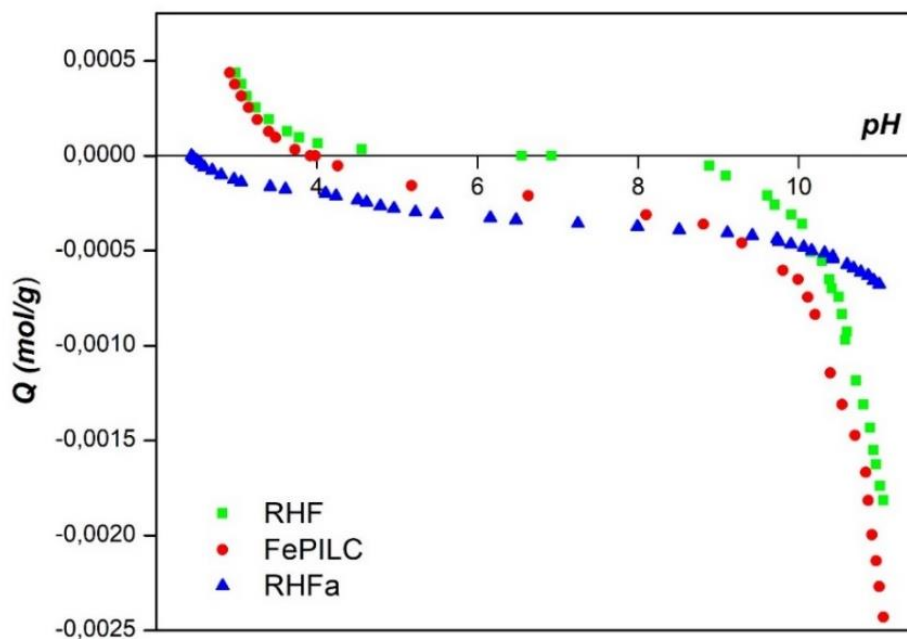


Figura 214. Curvas de titulación potenciométrica para RHF, Fe-PILC y RHFa.

Por esto último, en un medio acuoso la Fe-PILC se comporta de forma diferente al material natural dado que los pilares poseen grupos hidroxilo y moléculas de agua asociadas que serán dependientes del pH del medio (Avena *et al.*, 1990). Esto explicaría la disminución observada en el punto de carga cero dado que al aumentar la cantidad de grupos protonables, la neutralidad se alcanza con mayor concentración de protones (menor valor de pH). Así mismo, la variación de la carga superficial frente al pH del medio es mayor y por esto las curvas tienen más carga positiva y negativa que el material natural (Yanquín, 2019).

Finalmente, la RHFa muestra una curva en la que el punto de carga cero se encuentra a un pH de 2,45, considerablemente más bajo que los otros dos materiales siendo negativa la carga de los bordes prácticamente en todo el rango de pH estudiado, pero con una evidente menor variación. Esto puede explicarse si se considera que, durante la activación ácida, ha sido ampliamente reportado que lo que se genera en la superficie es un aumento de los grupos protonables. Estos grupos inicialmente se generan debido a el intercambio de los cationes del material natural por protones y posteriormente, debido al ataque de la estructura. Así, los cationes aluminio y magnesio presentes en la hoja octaédrica, al ser atacados generan nuevos grupos protonables. Dependiendo de las condiciones de síntesis

del material, la activación ácida podría generar la solución de los cationes presentes en la estructura del material generando sílice amorfa (Kumar *et al.*, 1995; Eren y Afsin, 2008). No obstante, en este caso no se encontró evidencia de que haya ocurrido.

La **Figura 22** muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K obtenidas para la arcilla natural RHF y para las dos arcillas modificadas. Las isotermas observadas para la RHF y para la RHFa presentaron comportamientos similares y pueden clasificarse como isoterma tipo I**b**, relacionadas con materiales de estructura laminar y sus ciclos de histéresis pueden clasificarse como del tipo H3 (asociado a agregados de partículas laminares) según la clasificación de IUPAC (Sing *et al.*, 2008; Rouquerol *et al.*, 2014). Como se puede observar para ambas muestras, presentan baja adsorción de N_2 a bajas presiones relativas, lo que sugiere que existe una baja contribución de microporos a la estructura. Así mismo, la presencia del ciclo de histéresis evidencia la importante contribución de mesoporos en ambos materiales que se asocian a los espacios interpartícula y entre agregados (Bergaya y Lagaly, 2013). El aumento de la adsorción a altas presiones relativas sugiere la presencia de poros de mayor tamaño, posiblemente relacionados con espacios generados por los agrupamientos más grandes de partículas. La similitud en el comportamiento de adsorción-desorción de N_2 para los dos materiales indica que, como se mencionó anteriormente, la estructura de la muestra natural se mantiene luego de la activación ácida. Sin embargo, la leve diferencia que existe entre estos dos materiales sugiere que la muestra RHFa presenta una mayor proporción de mesoporos que la RHF, evidenciada por el crecimiento en el ciclo de histéresis correspondiente. Esto último puede deberse a que durante el ataque parte del material se “desagregó” generando nuevos mesoporos entre las partículas.

La isoterma de la Fe-PILC puede clasificarse como la combinación entre isotermas tipo I y I**b** (Rouquerol *et al.*, 2014). El tipo I se relaciona con el aumento considerable del volumen de nitrógeno adsorbido que se observa a bajas presiones relativas lo que evidencia la presencia de microporos en su estructura. El tipo I**b** se relaciona con el comportamiento de la adsorción en la región de multicapas que es similar al observado para la RHF lo que sugiere la presencia de poros interpartícula de las Fe-PILC e indica que la estructura externa del material natural no fue afectada considerablemente durante el proceso de pilarización. De la misma manera que los otros dos materiales, la Fe-PILC presenta un ciclo de histéresis considerable, evidencia de la presencia de mesoporosidad

y puede clasificarse tipo H4, asociados a poros generados entre láminas (Sing *et al.*, 2008).

A partir de los resultados de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ se calcularon las propiedades texturales para las arcillas y se presentan en la **Tabla 5**. En la misma se puede observar que tanto el material natural como el obtenido mediante activación ácida no tienen diferencias considerables respecto a sus propiedades. Si se comparan los valores obtenidos para la superficie específica aparente (S_{BET}) de los dos materiales se puede observar que existió un aumento moderado en la misma que podría estar asociado a la presencia de mesoporos en la estructura.

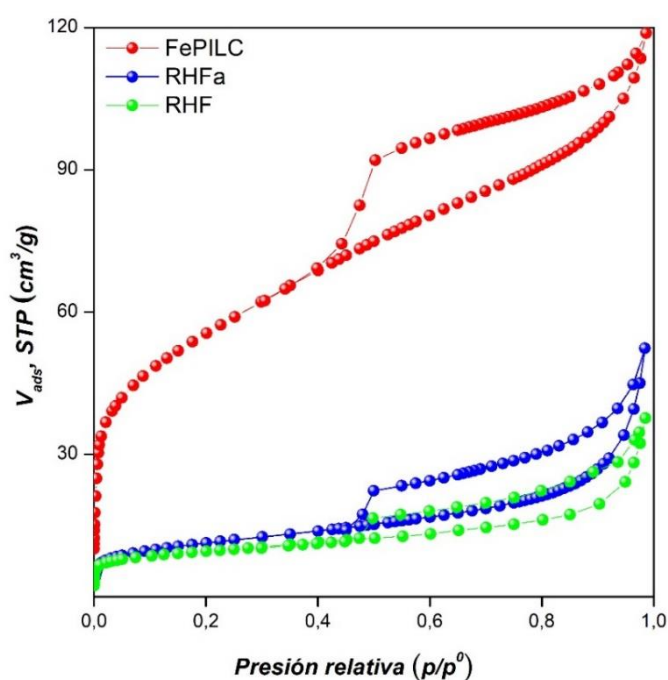


Figura 22. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77K para RHF, Fe-PILC y RHFa.

Esto último es concordante con los valores obtenidos para el volumen de micro y mesoporos y sugiere nuevamente que durante la activación se alcanzó una modificación considerable de la superficie del material natural pero no de su estructura.

Tabla 5. Propiedades texturales de RHF, Fe-PILC y RHFa

	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	$V_{\mu p}$ (cm^3/g)	V_{mp} (cm^3/g)
<i>RHF</i>	33	0,05	0,007	0,04
<i>Fe-PILC</i>	187	0,17	0,02	0,15
<i>RHFa</i>	41	0,06	0,008	0,06

Respecto a la Fe-PILC, la misma presenta una S_{BET} que es 5,66 veces la obtenida para el material natural esto se encuentra directamente asociado al considerable aumento en el volumen de microporos y consecuente aumento en el volumen total del material. Estos resultados demuestran que, la pilarización de la Fe-PILC fue exitosa obteniéndose un material con una estructura micro-mesoporosa. Los valores obtenidos para las propiedades de todos los materiales son similares a los reportados para estos tipos de materiales (Kumar *et al.*, 1995; Huerta *et al.*, 2003; Embaid *et al.*, 2011; Roca Jalil, 2015; Kooli *et al.*, 2015; Yanquin, 2019).

La **Figura 23** muestra las distribuciones de tamaño de poros (PSD) para todos los materiales obtenidas mediante aplicación del método de Horvath-Kawazoe (HK) en el rango de los microporos. Como se puede observar, la RHF tiene un mínimo aporte de microporos, consistente con lo calculado y mostrado previamente. En cambio, en el caso de la RHFa se observa que presenta un leve desarrollo de poros entre 8 y 10 Å que se puede haber generado en la estructura gracias al ataque del ácido a la estructura del material, ya que el ácido puede disolver los cationes interlaminares así también como impurezas presentes en el espacio entre las láminas del mineral, pero a mayor concentración del ácido también puede producir la ampliación de ranuras o huecos entre las capas debido a la concentración de cationes agotada y la atracción interlaminar, así como la destrucción de la capa octaédrica, generando poros más grandes (Kumar *et al.*, 1995; Kooli *et al.*, 2015). Finalmente, en el caso de la Fe-PILC se puede considerar que la distribución es bimodal, con dos tamaños prevalecientes de microporos de tamaños de 6 y de 10 Å. El comportamiento de la curva a valores mayores de 10 Å sugiere presencia de microporos de tamaños variados.

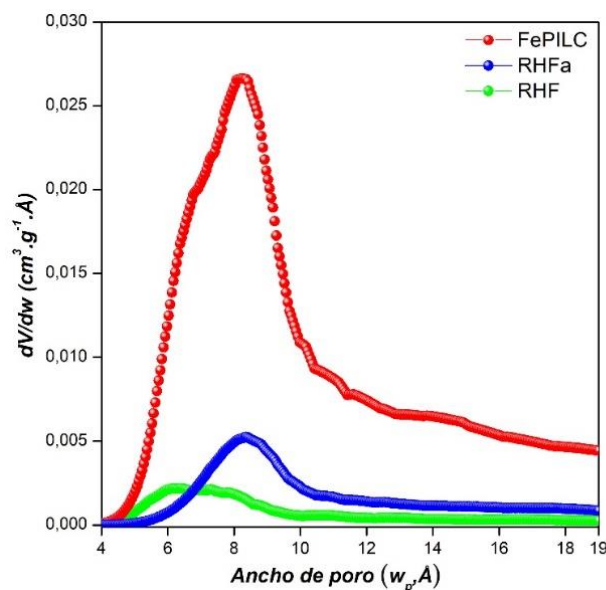


Figura 23. Distribución de tamaño de poros para los tres materiales estudiados.

4.3 Estudios de adsorción

4.3.1 Selección del material de partida

La selección del material natural a partir del cual se obtuvieron las arcillas modificadas se realizó mediante una prueba de adsorción a un grupo de muestras naturales candidatas para este fin y que estaban disponibles en el laboratorio. Las muestras evaluadas proceden de diferentes yacimientos y su nombre se corresponde con el utilizado comercialmente por las empresas en las que fueron adquiridas como:

- BCB (bentonita cálcica blanca) muestra otorgada por Minera Cholino, es utilizada en la industria cerámica para la elaboración de pastas y para esmalte, es una muestra proveniente del yacimiento El Cerro, Teniente Maza, Río Negro según información publicada por la misma empresa (Minera Cholino, 2020).

- DTA (diatomita), también obtenida de Minera Cholino proveniente de la mina Santa Teresita, Ingeniero Jacobacci, Río Negro (Minera Cholino, 2020). Es utilizada como filtrante, su gran superficie específica y alta porosidad la hace apta para la absorción de derrames de petróleo, sustancias químicas, lubricantes y como vehículo para transformar líquidos en polvos secos facilitando su manipulación. La diatomita es una roca silíceas de origen sedimentario, compuesta principalmente por restos de esqueletos fosilizados de diatomeas, que son algas microscópicas formadas por una célula encerrada en una cápsula silíceas llamada frústula. La composición química del esqueleto fosilizado es principalmente ópalo con pequeñas cantidades de alúmina, hierro, tierras y metales alcalinos.

- RHF (bentonita sódica), como se mencionó en capítulo previo, la muestra es proveniente del yacimiento ubicado en alrededores del Lago Pellegrini, Río Negro otorgada por la empresa Bentonita del Lago.

Este primer ensayo se llevó a cabo con una solución de CPX de 110 ppm y con sistemas a tres valores de pH diferentes de forma tal de evaluar la adsorción de los materiales naturales frente a las distintas posibles especies de CPX en solución. Para esto se pesaron 20 mg de adsorbente en tubos de ensayo de 10 ml y se agregaron 8 ml de solución de 110 ppm de CPX previamente ajustadas a pH 3, 7.5 y 10, utilizando soluciones de HCl o NaOH. Una vez disperso el sólido en cada tubo, los sistemas se mantuvieron con agitación constante a 20 °C, con un tiempo de contacto de 24 h. Después se separó el sólido mediante centrifugación a 8000 rpm durante 20 min y se determinó la cantidad de CPX en el sobrenadante utilizando un espectrofotómetro UV-Vis T60. Esta prueba se realizó por duplicado y sus promedios fueron utilizados para mostrar los resultados.

La cantidad de CPX adsorbida en cada caso se presentan en la **Figura 24**. Los resultados mostraron que el pH del medio tiene gran influencia sobre la capacidad de adsorción de los materiales bajo estudio, observándose que la mayor capacidad de adsorción se presenta a pH de 7.5 y esto puede explicarse considerando las especies de CPX presentes en solución. A pH 3, como se mencionó anteriormente, la CPX se encuentra en su forma catiónica, si se considera que las bentonitas tienen carga negativa estructural, es de esperarse que la atracción de la especie en solución por la superficie sea alta (BCB y RHF). No obstante, estudios previos han propuesto una competencia significativa de los H⁺ presentes en solución frente a la CPX⁺ por los sitios negativos de las bentonitas y esto explicaría la mayor adsorción de la forma zwitteriónica frente a la catiónica (Roca Jalil *et al*, 2015).

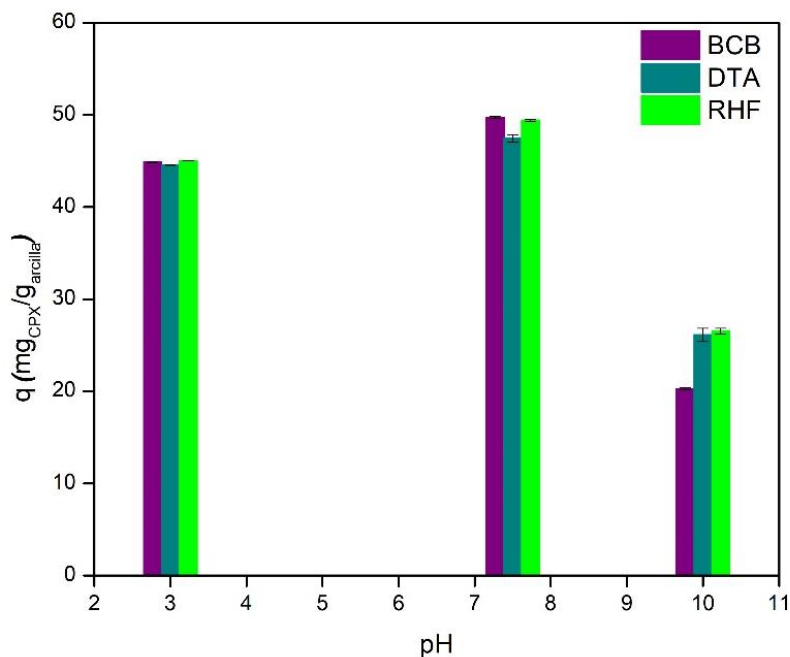


Figura 24. Cantidad adsorbida de CPX vs pH, comparando las muestras de arcillas BCB, DTA y RHF.

En el caso de la muestra DTA el comportamiento puede estar asociado a la presencia de gran cantidad de grupos silanol (Si-OH) presentes en su estructura los que, pueden estar protonados a valores de pH más bajos aumentando su adsorción a medida que el pH aumenta de 3 a 7.5 (Colin García, 2013). Finalmente, la gran disminución de la adsorción para las tres muestras a pH 10 puede atribuirse a que la especie mayoritaria a este pH es la aniónica (CPX⁻). En este caso, la atracción electrostática por la superficie disminuye considerablemente y la adsorción ocurre mayoritariamente mediante interacciones hidrofóbicas. La menor adsorción observada para la muestra BCB podría sugerir que esta muestra presenta mayor proporción de sustituciones isomórficas (mayor proporción de carga negativa).

De los resultados mostrados en la Figura 24 se deduce que cualquiera de los tres materiales podría ser utilizado como adsorbente de ciprofloxacina. Sin embargo, considerando que los cursos de agua de la región del alto valle presentan valores de pH básicos y con el objeto de buscar sistemas lo más parecidos a estos se seleccionó la RHF como material de partida. Esto último se relaciona también con el hecho que esta muestra es una bentonita, residuo de la industria minera y su modificación aportaría un valor agregado sumamente interesante al mismo.

4.3.2 Efecto del pH sobre la adsorción de CPX sobre arcillas

Una vez realizada la primera prueba de adsorción para la selección del material natural a utilizar, el mismo fue modificado como se detalló anteriormente y se obtuvieron dos nuevos materiales por diferentes vías de síntesis: Fe-PILC y la RHFa. Los estudios de adsorción llevados a cabo desde aquí utilizaron comparativamente como adsorbentes al material natural y los dos modificados.

Los estudios del efecto del pH de la solución sobre la adsorción de CPX se realizaron utilizando la misma relación anterior (20 mg de adsorbente en 8 ml de solución de 110 ppm de CPX). Las soluciones de contacto fueron previamente ajustadas a pH entre 3 y 10 (con HCl o NaOH, respectivamente). Los sistemas se mantuvieron en agitación constante a 20 °C durante un tiempo de contacto de 24 h. Luego se separó el sólido mediante centrifugación a 8000 rpm durante 20 min y se determinó la cantidad de CPX en el sobrenadante utilizando un espectrofotómetro UV-Vis T60. Todas las pruebas se realizaron por duplicado y sus promedios fueron utilizados para mostrar los resultados.

Los resultados de la adsorción de CPX sobre los tres adsorbentes en función del pH se presentan en la **Figura 25**. Como puede observarse, en el caso del material natural se observa que la adsorción disminuye en la medida que el pH aumenta. Esto puede explicarse si se considera que la adsorción sobre las arcillas naturales ocurre preferentemente mediante intercambio catiónico, donde los cationes del compuesto orgánico desplazan los cationes de interlámina de la arcilla (Wang *et al.*, 2011; Lagaly *et al.*, 2013; Roca Jalil *et al.*, 2015). Debido a esto, a bajos valores de pH, la especie mayoritaria en solución es catiónica (CPX⁺) y la adsorción ocurre mayoritariamente mediante este proceso.

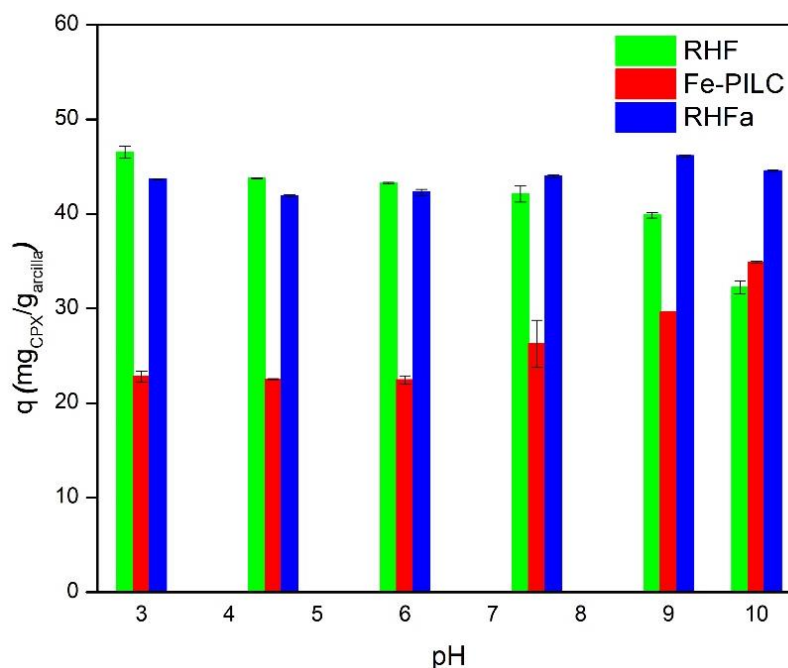


Figura 25. Cantidad adsorbida de CPX vs pH, para RHF, Fe-PILC y RHFa.

Por encima de este pH al alcanzar el valor de 7.5 la especie mayoritaria es la zwitteriónica (CPX^{\pm}) y la adsorción puede explicarse porque si bien carece de carga neta, en su estructura el grupo amino está protonado y puede adsorberse alejando su parte aniónica (grupo carboxilo) de la superficie de la arcilla. A pH mayor a 7.5 la especie preponderante es la CPX^{-} , en estas condiciones se observa disminución de la adsorción para la RHF y puede deberse a la existencia de fuerzas de repulsión entre esta especie y la superficie de la RHF, que es negativa.

En el caso de la Fe-PILC, el comportamiento mostrado es inverso al del material natural, la adsorción aumentó en la medida que el pH aumentó, sugiriendo que en este caso la adsorción no ocurre mediante intercambio catiónico. Trabajos previos demostraron que la adsorción sobre arcillas pilareadas se ve afectada por dos factores: inicialmente su estructura porosa, que regula el acceso de la molécula a los sitios de adsorción y la presencia de pilares en la interlámina como nuevos sitios de adsorción disponibles (Gil *et al.*, 2011; Yanquín, 2019). La menor adsorción mostrada por este material en el rango de pH estudiado puede asociarse a su estructura porosa, en el caso que los poros más estrechos se encuentren en el acceso a la misma, puede que la molécula de CPX se encuentre limitada y la adsorción ocurrirá preferente sobre los pilares expuestos. El aumento en la adsorción a pH mayores a 7.5, puede explicarse debido a que los átomos de hierro presentes en los pilares y a los que la CPX tenga acceso, pueden

funcionar como sitios para la adsorción de especies aniónicas con formación de complejos de esfera interna en su superficie (Marco-Brown *et al.*, 2012; Roca Jalil *et al.*, 2017).

El hecho que la especie adsorbida sea aniónica sugiere que las interacciones no son electrostáticas, sino que deben existir otro tipo de interacciones como interacciones de van de Waals, puente hidrógeno, formación complejos o interacciones hidrofóbicas asociadas a su adsorción. También podría sugerirse que el aumento de la adsorción en estas condiciones se relaciona a la interacción de estas especies con los sitios ácidos de Lewis en la estructura de los pilares.

Con respecto a la RHFa, se observa que la adsorción en todo el rango de pH es similar. Si se compara con el material natural, el comportamiento es equivalente hasta un pH de 7.5, la adsorción aumenta cuando las especies cargadas negativamente aparecen en solución. Como se mencionó anteriormente, cuando se realiza el ataque ácido, la acidez superficial respecto del material natural aumenta de la misma manera que se ven afectadas otras características superficiales (Motlagh *et al.*, 2011; Sarma *et al.*, 2016; Valenzuela Díaz *et al.*, 2001). Los resultados muestran también que la adsorción es considerablemente mayor a la mostrada por la Fe-PILC en condiciones de pH básicos. Esto puede estar asociado a la porosidad de cada una de estas muestras debido a que, como se mencionó, los poros más estrechos del material pilareado pueden estar afectando el acceso de la molécula a la superficie. En este sentido, los resultados sugieren que los nuevos grupos superficiales interactúan con la especie aniónica de forma que favorecen su adsorción sobre la superficie, posiblemente mediante formación de complejos de esfera interna nuevamente. No obstante, se requieren estudios adicionales para ratificar la naturaleza de esta interacción.

A partir de estos resultados y considerando que los cursos de agua de nuestra región son aguas de pH superiores a 8, los estudios de adsorción que siguen se realizaron a pH 10. Este valor de pH fue seleccionado buscando que la especie preponderante en la solución fuera aniónica con el fin de evaluar el comportamiento de los materiales a estas condiciones.

4.3.3 Estudios de adsorción de CPX sobre RHF, Fe-PILC, RHFa

Las isothermas experimentales de adsorción obtenidas se ajustaron a los modelos de Freundlich, Langmuir y Sips para todos los materiales. Los resultados se observan en la

Figura 26 con su mejor ajuste en cada caso y sus parámetros de ajuste se resumen en la **Tabla 6**.

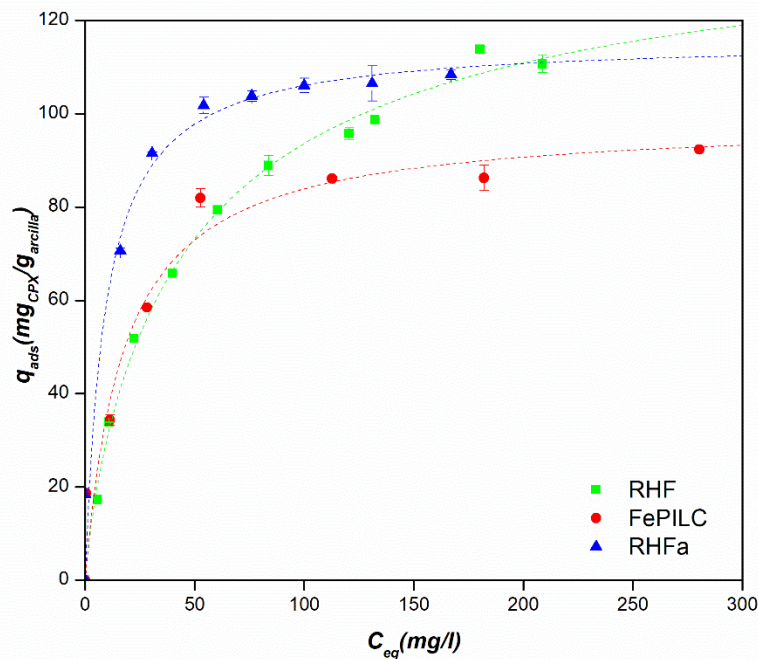


Figura 26. Isotermas de adsorción de CPX sobre RHF, Fe-PILC y RHFa.

Según la clasificación [Giles et al. \(1974a, 1974b\)](#) la isoterma de adsorción de CPX sobre RHFa puede ser clasificada como isoterma *tipo H* (alta afinidad) mientras que las obtenida para RHF y Fe-PILC es del *tipo L* (Langmuir). En ambos casos, la forma de la isoterma está relacionada con una saturación progresiva de la superficie sólida debido a la ocupación de los sitios de la superficie del adsorbente, sugiriendo que la especie en solución presenta una alta afinidad por la superficie sólida. Así mismo, mientras que la isoterma *tipo H* se asocia generalmente a la adsorción de un soluto iónico donde no hay una fuerte competencia entre las moléculas adsorbente y solvente hacia la superficie del sólido, la isoterma *tipo L* sugiere una afinidad más baja para la especie en solución ([Giles et al., 1974; Limousin et al., 2007](#)).

Esto último puede explicarse considerando los resultados obtenidos en el capítulo anterior sobre el comportamiento en solución de las muestras frente al pH. En ese caso, la RHFa si bien tiene los grupos protonables cargados negativamente, la proporción de los mismos es menor y por lo tanto es el material que generaría menor “repulsión” a la especie aniónica en solución y, por tanto, de los tres, el que tendría mayor afinidad. No obstante, serían necesarios estudios adicionales para dilucidar el comportamiento de la carga estructural de cada uno de estos materiales.

Los resultados de los estudios de adsorción mostrados en la **Tabla 6** para los tres adsorbentes permiten observar, en primera instancia, que los tres materiales mostraron sus mejores ajustes al modelo de Sips. Se evidencia también que, en las condiciones de estudio, los tres materiales presentan capacidad de adsorción de CPX similares. La RHF presentó una capacidad de adsorción de CPX de 144 mg/g, considerablemente superior a la obtenida para materiales naturales del mismo yacimiento, según los resultados obtenidos en estudios previos que no superaron los 80 mg/g (Roca Jalil et al., 2017). Por su parte los materiales sintetizados mostraron valores de 109 mg/g (RHFa) y 116 mg/g (Fe-PILC), equivalentes a los obtenidos previamente para otros materiales pilareados que alcanzaron los 122 mg/g (Roca Jalil et al., 2017). Así mismo, el modelo de Sips se asocia a la heterogeneidad del sistema, sea esta generada por la superficie, el adsorbato o una combinación de ambos lo que podría sugerir que existen para, todos los adsorbentes, diferentes sitios de adsorción o interacciones. Dentro de las cuales se pueden considerar: la interacción de la especie de CPX⁻ con sitios ácidos de Lewis o Brönsted en superficie, las interacciones hidrofóbicas de la molécula con la superficie siloxánica; las interacciones del tipo puente hidrógeno entre el grupo amino de la molécula de CPX y los sitios desprotonados en la superficie de la arcilla.

Tabla 6. Parámetros calculados mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para las isotermas de adsorción de CPX sobre RHF, Fe-PILC y RHFa.

		RHF	RHFa	Fe-PILC
Modelo de Freundlich	k_F	14,75	51,96	26,38
	n	2,56	6,58	4,26
	R^2	0,98	0,96	0,89
Modelo de Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	128,7	115,8	98,27
	k (ppm ⁻¹)	0,03	0,11	0,06
	R^2	0,99	0,97	0,91
Modelo de Sips	q_m (mg g ⁻¹)	144,9	109	116,9
	b (ppm ⁻¹)	0,02	0,09	0,04
	n	1,19	0,62	1,66
	R^2	0,99	0,97	0,91

Además, como se mencionó anteriormente, n es el parámetro que puede asociarse a la heterogeneidad del sistema, cuando n es igual a 1, la ecuación de Sips se transforma en la ecuación de Langmuir y por tanto se supone una homogeneidad del sistema. Si se comparan los valores calculados de n en la tabla para estos dos materiales, el valor

obtenido para RHF es cercano a la unidad, sugiriendo que en este caso tenemos un sistema más homogéneo. Tanto RHFa y Fe-PILC muestran valores de n alejados de la unidad sugiriendo que sistemas con una heterogeneidad diferente al material natural.

De la misma manera, si se considera el parámetro b , relacionado a la afinidad de la superficie hacia la especie a adsorber, se observa que el mayor valor fue obtenido para la RHFa lo que concuerda con lo dicho anteriormente. Los resultados obtenidos para el parámetro b también sugieren mayor afinidad de la especie en solución por la Fe-PILC que por la RHF, esto es concordante con los resultados obtenidos para las curvas de titulación potenciométrica y podría sugerir que el material pilareado tiene una carga negativa estructural menor a la del material natural.

Las representaciones de Scatchard calculadas se muestran en la **Figura 27** obtenidas para cada uno de los materiales en estudio. Como se mencionó anteriormente, la forma de las curvas obtenidas puede relacionarse con el tipo de interacciones presentes en el sistema.

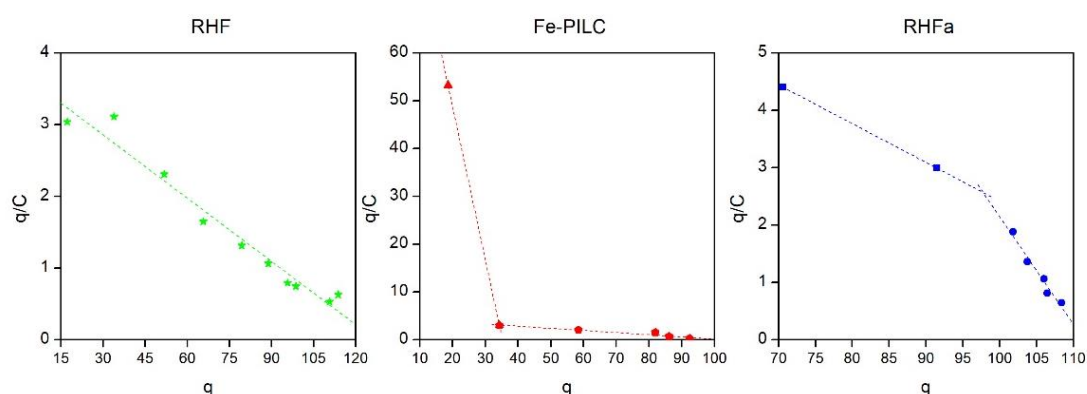


Figura 27. Representaciones de Scatchard para la adsorción de CPX sobre RHF, Fe-PILC y RHFa.

Así, para la RHF los datos pueden ajustarse a una línea recta, sugiriendo que la adsorción ocurre en un mismo tipo de sitios hasta saturar la superficie. La curva obtenida para la Fe-PILC puede ser considerada cóncava, este tipo es asociado a un fenómeno de adsorción cooperativo negativo o bien a la presencia de heterogeneidad superficial. El mecanismo de adsorción cooperativo negativo indica que, en la medida que los sitios de adsorción son ocupados por la CPX^- , estos sitios quedan inhabilitados para la adsorción de nuevas moléculas. Estos resultados serían coincidentes con los observados para el comportamiento de la adsorción. En el caso de la RHFa la curva obtenida es una curva convexa, asociada a un fenómeno cooperativo positivo, lo que significa que las moléculas

se adsorben inicialmente con una baja afinidad y una vez adsorbidas se transforman en nuevos sitios favoreciendo la adsorción posterior.

Considerando todo lo expuesto, las diferencias encontradas en el comportamiento de la adsorción de los materiales bajo estudio pueden deberse a una combinación de efectos, que pueden ser contrapuestos, entre los cuales vale destacar: la carga negativa estructural, los sitios disponibles en superficie y la estructura porosa de los materiales. En primer lugar, el material natural será el que presente mayor carga estructural negativa dado que parte de esta carga será disminuida por el ataque ácido o bien por la presencia de los pilares en los materiales sintetizados. Esto podría explicar la menor afinidad de la especie por la superficie observada para la RHF, asociada a una mayor repulsión electrostática. Así mismo, las dos vías de modificación generan mayor proporción de sitios superficiales disponibles para interactuar con la especie en solución y esto podría explicar la mayor afinidad observada. En tercer lugar, estudios previos han demostrado que los materiales pilareados tienen una limitación considerable respecto a la relación estructura porosa-tamaño de la molécula a adsorber. En este caso puede que la especie en solución no tenga acceso completo a la estructura porosa de la Fe-PILC, generando la rápida saturación de su superficie.

No obstante, es interesante destacar lo siguiente: la mayoría de los estudios de adsorción de CPX sobre diferentes materiales se realiza a valores de pH menores (ácidos) a los estudiados en este trabajo. En esas condiciones, la adsorción para minerales arcillosos, se ve favorecida debido a que la adsorción ocurre por un mecanismo de intercambio catiónico. Cuando las condiciones del medio de adsorción son básicas, como las de este estudio, existen dos factores a tener en cuenta. En primer lugar, el material natural, debido a su carga estructural negativa genera dispersiones en solución sumamente estables (por la alta repulsión electrostática de las partículas) y en este sentido dificulta su separación del medio. En segundo lugar, la especie en solución es aniónica lo que implica que la adsorción es gobernada por otro tipo de interacciones como las son las interacciones hidrofóbicas, de formación de complejos de esfera interna, puente hidrógeno, entre otras. En consecuencia, las cantidades adsorbidas son menores para los materiales naturales y se obtienen suspensiones muy estables que son difíciles de separar. Es destacable por lo tanto que los resultados obtenidos en este trabajo muestran valores de adsorción equivalentes o superiores a los reportados para condiciones de pH ácidos sobre otros tipos de adsorbentes como illita (33 mg/g, $\text{pH} \cong 5$), caolinita (7 mg/g, $\text{pH} \cong 5$) y

rectorita (135 mg/g, $\text{pH} \approx 5$) entre otros (Li *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2011). Así mismo, si bien la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados es equivalente a la del material natural, ambos mostraron una mayor facilidad de separación del medio de adsorción en las condiciones bajo estudio.

4.3.4 Evidencias de la interacción entre CPX-Arcillas: Complejos de adsorción

Con el fin de buscar evidencias acerca de la interacción existente entre la CPX y las arcillas, se obtuvieron los complejos de adsorción para los puntos saturados en las isotermas de adsorción. En cada caso, una vez llevada a cabo la adsorción se separaron los sólidos resultantes para aquellos en los que la concentración inicial de antibiótico fue de 100 y 450 ppm, los mismos se secaron y se realizaron los FTIR correspondientes soportados en pastillas de KBr.

Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 28** donde, a fines comparativos, se muestran los resultados para la arcilla natural y también para las arcillas modificadas, antes de la adsorción. En todos los casos se puede observar nuevas bandas en los complejos de adsorción que, sin embargo, son menos evidentes para el complejo de la Fe-PILC. Las bandas más significativas y que pueden ser útiles para interpretar posibles interacciones existentes fueron marcadas.

La banda de 1701 cm^{-1} de la CPX asociada al grupo carbonilo perteneciente al carboxilo protonado desaparece en los complejos de adsorción, esto puede relacionarse con la interacción del grupo carboxilato con átomos metálicos disponibles en la superficie. Esto fue previamente reportado por Gu y Karthileyen (2005a) para la adsorción de CPX sobre oxihidróxidos de hierro y aluminio. De la misma manera, el corrimiento observado para la banda encontrada en la CPX alrededor de 1264 cm^{-1} hacia 1275 cm^{-1} también ha sido reportado como evidencia de la participación del grupo carboxilato en complejos con metales como el hierro (Al-Mustafa y Tashtoush, 2003). A 1480 cm^{-1} aparece una banda asociada a las vibraciones de tensión del enlace C-N del grupo amino, acompañada generalmente por otra alrededor de 1387 cm^{-1} asociada a la protonación de este. En este caso, la banda a 1387 cm^{-1} sufre un leve corrimiento puede ser debido a que a este pH el grupo amino ya no está protonado y debido a que no se observa un corrimiento más significativo que sugiera una interacción de este grupo con la superficie la banda encontrada a 1490 cm^{-1} se asoció más a la vibración de tensión simétrica del grupo carboxilato (Al-Mustafa y Tashtoush, 2003).

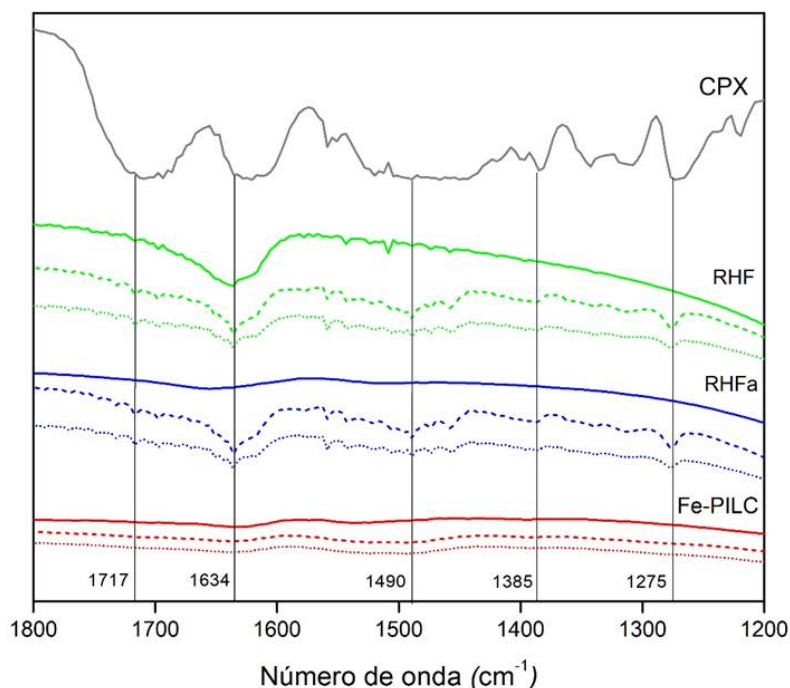


Figura 28. FTIR obtenidos para CPX, Fe-PILC, RHFa, (líneas sólidas) y para los complejos de adsorción correspondientes a un Ci de 450ppm de CPX (líneas punteadas largas) y 100ppm (líneas punteadas cortas).

Finalmente, el corrimiento de la banda asociada al grupo carbonilo de la quinolona, que originalmente aparece alrededor entre los 1605-1621 cm^{-1} , en los complejos de CPX-RHFa y CPX-RHF sufre un corrimiento hacia valores mayores de número de onda (1634 cm^{-1}), sugiriendo que este grupo también podría estar interaccionando con la superficie.

Según lo mencionado anteriormente, los resultados sugerirían que en el caso de RHF y RHFa la molécula de CPX interacciona con los sitios disponibles a través del carboxilato y el carbonilo del anillo de quinolona formando un complejo de esfera interna de forma similar a como lo hace al formar un complejo mononuclear bidentado, similar a lo propuesto por [Gu y Karthikeyan \(2005a\)](#) en el caso de los oxihiróxidos. No obstante, esto no sería tan claro en el caso de la Fe-PILC dado que las bandas obtenidas fueron muy débiles. En este sentido serían necesarias nuevas pruebas para confirmar este comportamiento.

5. Conclusiones

En el presente trabajo se seleccionó un residuo de la industria minera regional para ser caracterizado, modificado y evaluado comparativamente como posible adsorbente en medios acuosos de un contaminante emergente como la ciprofloxacina con el objetivo de darle un valor agregado.

Los resultados mostraron que el material es una bentonita sódica con una pureza del 89,3 % en montmorillonita y con una capacidad de intercambio catiónico de 72,5 meq/100 g de arcilla. A partir del mismo se obtuvieron dos posibles adsorbentes de diferente naturaleza: una arcilla pilareada con hierro (Fe-PILC) y una arcilla ácida (RHFa, obtenida mediante activación ácida). La caracterización de los materiales sintetizados evidenció que la Fe-PILC mantiene la estructura de la arcilla de partida, pero con un aumento en su superficie específica aparente de 5.5 veces, asociado al incremento considerable en el volumen de microporos generado por la presencia de los pilares interlámina. Además, se observó una disminución en su punto de carga cero, generado esto último por el aumento de sitios protonables superficiales disponibles. En el caso de la RHFa, también se demostró la permanencia de la estructura arcillosa de partida con un leve aumento de la superficie específica aparente. No obstante, el análisis de la estructura microporosa mediante la obtención de la PSD evidencia un desarrollo de microporosidad debido al ataque ácido. Además, la titulación potenciométrica muestra que, de los tres adsorbentes, la RHFa es la que presenta el menor punto de carga cero indicando que presenta mayor proporción de grupos protonables en su superficie.

Los resultados de adsorción demostraron que los tres adsorbentes estudiados presentan capacidades de adsorción similares, que en orden creciente van de 109,0 mg/g, 116,9 mg/g y 144,9 mg/g para RHFa, Fe-PILC y RHF, respectivamente. Los valores de capacidad de adsorción obtenidos son superiores a los reportados para materiales similares en iguales condiciones. Así mismo los resultados permitieron dilucidar que tanto la RHFa como la Fe PILC presentan variaciones en su química superficial presentando diferentes sitios de adsorción para la molécula de CPX. El estudio de los complejos de adsorción permitió proponer que la RHF y la RHFa interactúan con la molécula de CPX a través del grupo carboxilo y quinolona, para la Fe-PILC los resultados obtenidos no son concluyentes.

Si bien no se mejoró la capacidad de remoción del material natural mediante las modificaciones evaluadas, se observó, en ambos casos, que los materiales modificados presentan mayor facilidad de remoción del medio de adsorción. Esto último es un resultado significativo para el grupo de trabajo dado que la activación ácida es una modificación considerablemente más sencilla y económica que la pilarización y es en este sentido que fue estudiada y que es sumamente prometedora.

Ante lo expuesto, se puede concluir que los resultados obtenidos en este proyecto integrador profesional desprenden un número considerable de interrogantes/perspectivas a futuro con el objetivo de realizar nuevos aportes a las posibles aplicaciones de los materiales regionales. Algunas de las que se pueden considerar son: evaluar el comportamiento de los adsorbentes sintetizados frente a la CPX en otras condiciones de pH; estudiar el efecto de diferentes parámetros de activación ácida sobre este mismo material y cómo influye en su comportamiento frente a la remoción de ciprofloxacina, realizar estudios comparativos sobre la influencia de los materiales de partida en las características y capacidades de remoción de los materiales modificados.

6. Referencias

- AHMED, M.B.; ZHOU, J.L.; NGO, H.H.; GUO, W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Sci. Total Environ.* 2015, 532, 112, 126.
- ALEXY R. y KÜMMERER K. Chapter 3: Antibiotic for human use. En: *Organic pollutants in the water cycle. Properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds.* T. Reemtsma y M. Jekel (Eds.) Wiley-VCH. Germany (2006) pp.65-86.
- AL-MUSTAFA, J.; TASHTOUSH, B. Iron (II) and iron (III) perchlorate complexes of ciprofloxacin and norfloxacin. *J. Coord. Chem.* 2003, 56, 113–124
- AL-OMAR, M.A., 2004. Ciprofloxacin: physical profile. In: Brittain, H. (Ed.), vol. 31. Elsevier, Amsterdam, pp. 163–178.
- ANIRUDHAN T.S. y SUCHITHRA P.S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling for the adsorption of heavy metals onto chemically modified hydrotalcite. *Indian Journal of Chemical Technology* 17 (2010) 247-259.
- ASSIS F. C. C., ALBENZ S., GIL A., KORILI S. A., TRUJILLANO R., VICENTE M. A. MARCAL L., SALTARELLI M. & CIUFFI K.J. (2012). Removal of organic pollutants from industrial wastewater: performance evaluation of inorganic adsorbents based on pillared clays. *Desalination and Water Treatment*, 39(1-3), 316-322.
- AVENA M. J., CABROL R. y DE PAULI C. P. Study of some physicochemical properties of pillared montmorillonites: Acid-Base potentiometric titrations and electrophoretic measurements. *Clays and Clay Minerals* 38 (1990) 356.
- AVENA M.; Acid-Base behavior of clay surface in aqueous media in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, ed. P. Somasundaran, Vol. 1, 2ª Edición. Taylor & Francis Group (2006).
- AWAD A. M., SHAIKH S. M., JALAB R., GULIED M. H., NASSER M. S., BENAMOR A., ADHAM S. (2019). Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 228, 115719.

- BAIK M. H., LEE S. Y. Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 837-841.
- Bentonita del Lago, 2020. <http://www.bentonita-dellago.com.ar/> Visitado el 2 de Julio de 2020.
- BENTONITA. Geografía de los Minerales Industriales de la República Argentina. Panorama Minero, Suplemento especial (340), Capítulo II (2008).
- BERGAYA F. y LAGALY G. Chapter 1: General introduction: clays, clay minerals, and clay science. En: *Handbook of clay science*. Bergaya F. & Lagaly G. (Eds.). Vol. 5A. (2013) 1-18.
- BODO A., CIAVARDINI A., GIARDINI A., PALADINI A., PICCIRILLO S., SCUDERI D. Infrared multiple photon dissociation spectroscopy of ciprofloxacin: Investigation of the protonation site. *Chemical Physics* 398 (2012) 124-128.
- BRIGATTI M.F., GALAN E., THENG B.K.G. Chapter 2: Structure and mineralogy of Clay minerals. En: *Handbook of clay science*. Bergaya F. & Lagaly G. (Eds.). Vol. 5A. (2013) 21-81.
- BROUG I. C., SPOSITO G., BOUG A. C. M. Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. *Journal and Interface Science* 312 (2007) 297-310.
- BROWN T.J., IDOINE N.E., RAYCRAFT E.R., SHAW R.A., HOBBS S.F., EVERETT P., DEADY E. A., BIDE T. *World Mineral Production 2012-16* (2018).
- CARMALIN S.A. and LIMA E.C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and environmental safety*, 150, 1-17.
- COLIN-GARCÍA M., HEREDIA A., DOS-SANTOS-RODRÍGUEZ C., FIGUEIRAS E., ALMEIDA S. F., BASIUK V. A., VRIELING E.G. (2013) Sílice de las Algas Diatomeas (Clase Bacillariophyceae) como material complejo y su importancia nanotecnológica. *La Granja*, 17(1), 5-15.
- COONEY D.O. *Adsorption Design for Wastewater treatment*. Lewis Publishers, USA (1998).

- DAHLQUIST F.W. The meaning of Scatchard and Hill plots. En: Hirs C.H.W., Timasheff S.N. (Eds) *Methods of Enzymology*. Academic Press, New York (1978) 270-299.
- DAVRANCHE M., LACOUR S., BORDAS, F. y BOLLINGER J.C. An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids. *Journal of Chemical Education* 80 (2003) 76.
- de ANDRADE J. R., OLIVEIRA M. F., da SILVA M. G., VIEIRA M. G. (2018). Adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(9), 3103-3127.
- DE SOUZA SANTOS P. *Ciência e tecnologia de argilas*. Vol 1. Primera Edición Ed. Edgard Blücher Ltda, Brasil (1989).
- DE SOUZA SANTOS P. *Ciência e tecnologia de argilas*. Vol. 3. Segunda Edición Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, Brasil (1992).
- DEL PIERO S., MELCHIOR A., POLESE P., PORTANOVA R., TOLAZZI M.. A novel multipurpose Excel tool for equilibrium speciation based on newton-raphson method and on a hybrid genetic algorithm. *Annali di Chimica*. 96 (2006) 29-49.
- DELHORME M., LABBEZ C., CAILLET C., THOMAS F. (2010). Acid-base properties of 2:1 clays. Modeling the role of electrostatics. American Chemical Society
- DUC M. *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) 616-625.
- EMBAID B.P., BIOMORGI J.G., GONZALEZ-JIMENEZ F., PÉREZ-ZURITA M.J., SCOTT C.E. USING *Fe-PILC as catalyst*. *Applied Catalysis A: General* 400 (2011) 166-170.
- EREN E., AFSIN B. An investigation of Cu (II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XDR, IR, DTA study. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 682-691.
- FERNÁNDEZ, F.; Tesis de Grado, “Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas”. Neuquén (2015).

- FRANKLIN A. M., WILLIAMS C. F., WATSON J. E. (2018). Assessment of soil to mitigate antibiotics in the environment due to release of wastewater treatment plant effluent. *Journal of Environmental Quality*, 47(6), 1347-1355.
- GENÇ, N.; DOĞAN, E.C.; YURTSEVER, M. Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution. *Water Sci. Technol.* 2013, 68, 848–855.
- GERENTE C., COUESPEL DU MESNIL P., ANDRÈS Y., THIBAUT J-F., LE CLOIREC P. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach. *Reactive and Functional Polymers* 46 (2000) 135-144.
- GEZICI O., KARA H., AYAR A., TOPKAFI M. Sorption behavior of Cu (II) ions on insolubilized humic acid under acidic conditions: An application of Scatchard plot analysis in evaluating the pH dependence of specific and nonspecific bindings. *Separation and Purification Technology* 55 (2007) 132-139.
- GIL A. y MONTES M. Analysis of the Microporosity in Pillared Clays. *Langmuir* 10 (1994) 291-297.
- GIL A., ASSIS F. C. C., ALBENIZ S., KORILI S. A. (2011) Removal of dyes from wastewaters by adsorption on Pillared clays. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1032-1040.
- GIL A., KORILI S.A., VICENTE M.A. Recent Advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Catalysis Reviews* 50 (2008) 153-221.
- GIL BRAVO A., VICENTE M. Á. (2020). Progress and perspectives on pillared clays applied in energetic and environmental remediation processes. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 21, 56-63.
- GIL M. J., ET AL., SOTO A., USMA J. Y GUTIERREZ O. Contaminantes Emergentes En Aguas, Efectos Y Posibles Tratamientos. *Producción Limpia*, 2012, vol. 7, no. 2
- GILES C.H., SMITH D., HUITSON A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974a) 755–765.

- GOYNE K.W., ZIMMERMAN A.R., NEWALKAR B.L., KOMARNENI S., BRANTLEY S.L. Surface Charge of Variable Porosity Al₂O₃(s) and SiO₂(s) adsorbents. *Journal of Porous Materials* 9 (2002) 243-256.
- GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. Removal of Emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. In *Emerging Compounds Removal from Wastewater. Natural and Solar Based Treatments*; Lofrano, G., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2012; pp. 15–37.
- GRIM R. E. (1953). *Clay mineralogy*. (Vol. 76, No.4, p.317). LWW.
- GU C., KARTHIKEYAN K.G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides. *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 2660-2667.
- GU, C.; KARTHILEYAN, G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 9166–9173.
- GUGGENHEIM S. y MARTIN R.Y. Definition of Clay and Clay Minerals, Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Minerals* 43(2) (1995) 255-256.
- HUERTA L., MEYER A., CHOREN E. Synthesis, characterization and catalytic application for ethylbenzene dehydrogenation of an iron pillared clay. *Microporous and Mesoporous Materials* 57 (2003) 219-227.
- HUERTA L., MEYER A., CHOREN E. *Synthesis, characterization and catalytic application for ethylbenzene dehydrogenation of an iron pillared clay*. *Microporous and Mesoporous Materials* 57 (2003) 219-227.
- KOMADEL P. y MADEJOVÁ J. Acid activation of Clay Minerals. En *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science, Part A: Fundamentals*. Second Ed. Vol. 2. Eds. Bergaya and Lagaly G., Elsevier Ltd (2013).
- KOMADEL P. (2016). Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*, 131, 84-99.
- KOOLIF., AL-FAZE R., AL-SEHIMI A. (2015) Removal enhancement of basic blue 41 by brick waste from an aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(3), 333-342.

- KOOLI F., LIU Y., AL-FAZE R., AL SUBAIMI A. (2015). Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution. *Applied Clay Science*, 116, 23-30.
- KOOLI F., YAN L. (2013) Chemical and thermal properties of organoclays derived from highly stable bentonite in sulfuric acid. *Applied Clay Science*, 83, 349-356.
- KUMAR P., JASRA R. V., BHAT T. S. G. Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1440-1448.
- KÜMMERER K. Significance of antibiotics in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 52 (2003) 5-7.
- KÜMMERER K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use-present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2354-2366.
- LACH J., STEPNIAK L. and OCIEPA-KUBICKA A. (2018). Antibiotics in the Environment as one of the Barriers to Sustainable Development. *Problemy Ekorozwoju*, 13(1).
- LAGALY G., OGAWA M., DÉKÁNY I. Clay mineral organic interactions. In: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.). *Handbook of Clay Science- Developments in Clay Science*, Vol 5A. Elsevier, Amsterdam, pp. 435-505 (2013).
- LAGALY G., ZIESMER S. (2003). Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100, 105-128.
- LAMBERT J.F. y PONCELET G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. *Topics in catalysis* 4 (1997) 43-56.
- LANGMUIR D. *Aqueous Environmental Geo chemistry*. 1° Edition. Editorial Prentice Hall, New Jersey, (1997).
- LAZARATOU C. V., VAYENAS D. V., PAPOULIS D. (2020). The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review. *Applied Clay Science*, 185, 105377.
- LEYVA RAMOS R. Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. En: *Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones*, Ed. Moreno-Pirajan

- J.C., Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, 1ª Edición, Bogotá (2007) 155-211.
- LI Z., HONG H., LIAO L., ACKLEY C., SCHULZ L.A., MacDONALD R.A., MIHELICH A.L., EMARD S.M. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 88 (2011) 339-344.
- LIMOUSIN G., GAUDET J.P., CHARLET L., SZENLNECT S., BARTHES V., KRIMISSA M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22 (2007) 249-275
- LOMBARDI B., BASCHINI M. (2003b) Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Applied Clay Science*, 24, 43.
- LOMBARDI B., BASCHINI M., TORRES SANCHEZ R.M. (2003a) Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Applied Clay Science* 22 309-312.
- LORENZ P. M., MEIER, L., & KARH, G. (1999). Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and clay minerals*, 47(3), 386-388.
- LUCKHAM P.F. y ROSSI S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science* 82 (1999) 43.92.
- LUNA F. y SCHUCHARDT U. Argilas Pilarizadas-Uma Introdução, *Química Nova* 22 (1999) 104106.
- MABROUKI H. y AKRETCHE D.E. Diclofenac potassium removal from water by adsorption on natural and Pillared Clay. *Desalination and water treatment* (2015) 1-11.
- MADEJOVÁ J. FTIR techniques in clay mineral Studies. *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003) 1-10.
- MADEJOVÁ J. y KOMADEL P. Baseline Studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clays and Clay Minerals* 49 (2001) 410-432.
- MADEJOVÁ J., GATES W. P., PETIT S. (2017). IR spectra of clay minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 8, pp. 107-149). Elsevier.

- MAES N. y VANSANT E.F. Study of Fe₂O₃-pillared clays synthesized using the trinuclear Fe (III)acetato complex as pillaring precursor. *Microporous Materials* 41 (1995) 43-51
- MARCO-BROWN J.L., BARBOSA-LEMA C.M., TORRES SANCHEZ R.M., MERCADER R.C., dos SANTOS AFONSO M. Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. *Applied Clay Science* 58 (2012) 25-33.
- MEIER, L. P., KAHR, G; Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 47 (1999) 386-388.
- MELO M.J.P., VARANDA F. R., DOHRN R., MARRUCHO I.M. Solubility of Ciprofloxacin and Moxifloxacin in Different Solvents: The effect of the HCl group. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. (2007).
- Minera Cholino. <http://www.mineracholino.com.ar/> Visitado el 23 de octubre del 2020.
- MONDAL S. y SINHA A. Treatment of pharmaceutical waste with special emphasis to treatment processes- A review. *International Journal of Environmental Research and Development* 4(2) (2014) 171-176
- MOORE D.M., REYNOLDS Jr R.C. (1997) X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Second Edition. Oxford University Press, Oxford.
- MOTLAGH M. K., YOUZBASHI A. A., RIGI Z. A. (2011). Effect Of acid Activation on Structuraland Bleaching Properties Ofabentonite. *Iranian Journal of materials science and Engineering*, 8(4), 50-56.
- MUSSO T.B., CONCHEYRO A., PETTINARI G. (2012). Clay mineralogy and calcareous nanofossils from Jagüel and Roca formations in the eastern sector of Pellegrini Lake, Neuquen Basin, República Argentina. *Andean Geology*, 39(3), 511-540.
- MUSSO T.B., ROEHL K.E., PETTINARI G., VALLÉS J.M. Assessment of smectite-rich claystones from Northpatagonia for their use as liner materials in landfills. *Applied Clay Science* 48 (2010) 438-445.
- NAJAFI H., FARAJFAED S., ZOLGHARNIAN S., MIRAK S. H. M., ASASIAN-KOLUR N., SHARIFIAN S. (2020). A comprehensive study on modified-pillared

- clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection*.
- ÖZCAN A. S., ÖZCAN A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of colloid and interface science*, 276(1), 39-46.
- PANSU M. y GAUTHEYRON J. Chapter 20: Isoelectric and Zero Charge Points. En: *Handbook of Soil Analysis Mineralogical, organic and Inorganic Methods*, Ed. Springer, Países Bajos (2006) 645-656.
- PAROLO M. E. "Minerales arcillosos de la NorPatagonia argentina en la retención de compuestos orgánicos que impactan sobre la salud humana y el medio ambiente". Bahía Blanca, (2010).
- PAROLO M. E., AVENA M. J., PETTINARI G., ZAJONKOVSKY I., VALLES J. M., BASCHINI M. T. (2010). Antimicrobial properties of tetracycline and minocycline-montmorillonites. *Applied Clay Science*, 49(3), 194-199.
- PAROLO M. E., AVENA M., PETTINARI G. R., Baschini, M.T. Influence of Ca²⁺ on tetracycline adsorption on montmorillonite. (2012) *Journal of Colloid and Interface Science*, 368, 420-426.
- PAROLO M. E., AVENA M., SAVINI M.C., BASCHINI M.T., NICOTRA V. (2013) Adsorption and circular dichroism of tetracycline on sodium and calcium-montmorillonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 417, 57-64.
- PAROLO M. E., SAVINI M. C., VALLES J. M., BASCHINI M.T., AVENA M. J. (2008). Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Applied Clay Science*, 40(1-4), 179-186.
- PERGHER S.B.C., CORMA A., FORNES V. Materiales Laminares Pilareados: Preparación y Propiedades. *Química Nova*, 22 (1999) 693.
- POLIANCIUC S. I., GURZAU A. E., KISS B., ȘTEFAN M. G., LOGHIN F. (2020). Antibiotics in the environment: causes and consequences. *Medicine and Pharmacy Reports*, 93(3), 231.
- RADRIGUEZ AMEIJIDE V. A. *Estudios de adsorción de colorante natural sobre arcillas naturales y sus aplicaciones en enseñanza de la química*. Seminario de

- Investigación para obtener el título de Profesora de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue (2018).
- ROCA JALIL M. E, BASCHINI M., SAPAG K. (2015) Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Applied Clay Science*, 114, 69-76.
- ROCA JALIL M. E., BASCHINI M., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E., INFANTES-MOLINA A., SAPAG K. (2014) Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazole removal by aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, 87, 245-263.
- ROCA JALIL M. E., BASCHINI M., SAPAG K. (2017) Removal of Ciprofloxacin from aqueous solutions using Pillared clays. *Materials*, 10 (12),1345.
- ROCA JALIL M. E., TOSCHI F., BASCHINI M., SAPAG K. (2018). Silica Pillared Montmorillonites as Possible Adsorbents of Antibiotics from Water Media. *Applied Science*, 8, 1403.
- ROCA JALIL M. E., VIERIA R. S., AZEVEDO D., BASCHINI M., SAPAG M. (2013) Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, 71, 55-63.
- ROCA JALIL, M. E.; Tesis de Doctora en Química, “Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas”. San Luis (2015).
- ROCA JALIL, M. E.; Tesis de Magister en ciencias de superficies y medios porosos, “Desarrollo de arcillas pilareadas con Al a partir de una bentonita natural de la norpatagonia argentina para la remoción de tiabendazol”. San Luis (2010).
- ROCA JALIL, M.E.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2015, 114, 69–76.
- RODRIGUEZ-NARVAEZ O. M., PEREALTA HERNANDEZ J. M., GOONETILLEKE A., BANDALA E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380.
- ROSS D.L., RILEY C.M. Aqueous solubilities of some variously substituted quinolone antimicrobials. *Internation Journal of pharmacuetics* 63 (1990) 237-250.

- ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., SING K., LLEWELLYN P., MAURIN, G. Adsorption by powders and porous solids. Principles Methodology and Applications. Second edition. Elsevier (2014).
- RUIZ PANIEGO A. Presentación de datos de fisisorción en sistemas gas-sólido con especial referencia a la determinación del area superficial y la porosidad, IUPAC. Anales de Química, 85 (1989) 386. (Versión española de Pure Applied Chemistry 57 (1985) 603).
- SARKAR B., RUSMIN R., UGOCHUKWU U. C., MUKHOPADHYAY R., & MANJIAH K. M. (2019). Modified clay minerals for environmental applications. In *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials* (pp. 113-127). Elsevier.
- SARMA G. K., GUPTA S. S., BHATTACHARYYA K. G. (2016). RETRACTED: Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension.
- SCHOONHEYDT R.A. y JOHNSTON C.T. Surface and interface chemistry of clay minerals. En: Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol. 1, Elsevier Ltd (2006).
- SCHOONHEYDT R.A. y JOHNSTON C.T. (2013) Surface and interface chemistry of clay minerals. In Developments in clay science (Vol. 5, pp. 139-172). Elsevier.
- SCHOONHEYDT R.A., PINNAVAIA T., LAGALY G., GANGAS N. Pillared Clays and Pillared layer solids. Technical Report. Pure and Applied Chemistry, 71 (1999) 2367-2371.
- SCHULTZ L. G. Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-ray and chemical data for Pierre Shale. Analytical Methods in Geochemical investigations of the Pierre Shale. Geological Survey Professional Paper 391-C (1964).
- SERRA H.A. Quinolonas. Separata Vol 16-N°3 (2008) 1-40.
- SING K.S., EVERETT D.H., HAUL R.A.W., MOSCOU L., PIEROTTI R.A., ROUQUEROL J., SIEMIENIEWSKA T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. Handbook of Heterogeneous Catalysis (2008) 1217-1230

- SKOOG D.A., HOLLER F.J. y NIEMAN T.A. Principios de Análisis Instrumental. 5ª Edición, Editorial McGraw-Hill, Madrid (2001).
- SOLAR C. Síntesis y caracterización de materiales porosos a partir de arcillas naturales para su posible aplicación en procesos superficiales. Tesis de Maestría en Ciencias de Superficies y Medios Porosos, Universidad Nacional de San Luis, San Luis (2004).
- SORIEUL S., ALLARD T., WANG L. M., GRAMBIN-LAPEYRE C., LIAN J., CALAS G. y EWING R. C. Radiation-Stability of Smectite, *Environmental Science & Technology*, 42 (2008) 8407.
- SPOSITO G., SKIPPER N.T., SUTTON R., PARK S.H., SOPER A.K., GREATHOUSE J.A. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96(7) (1999) 3358-3364.
- STEUDEL A., BATENBURG L. F., FISCHER H. R., WEIDLER P. G., EMMERICH K. (2009). Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Applied Clay Science*, 44 (1-2), 105-115.
- STUMM, W. Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. A Wiley-Interscience Publication. New York (1992).
- TAHERAN M., NAGHDI M., BRAR S. K., VERMA M., SURAMPALLI R. Y. (2018). Emerging contaminants: Here today, there tomorrow!. *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, 10, 122-126.
- THOMMES, M. Physical Adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik* 82 (7) (2010) 1059-1073.
- VALENZUELA DÍAZ F. R., SANTOS P. D. S. (2001) Studies on acid activation of Brazilian smectitic clays. *Química Nova*, 24(3), 345-353.
- VICENTE M. A., GIL A., BERGAYA F. *Chapter 10.5: Pillared Clays and Clay Minerals*. En *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science, Part A: Fundamentals*. Second Ed. Vol. 5A. Eds. Bergaya and Lagaly G., Elsevier Ltd (2013).
- VICENTE M.A., GIL A., BERGAYA F. Chapter 10.5: Pillared Clays and Clay Minerals. En *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science, Part A:*

-
- Fundamentals. Second Ed. Vol. 5A. Eds. Bergaya and Lagaly G., Elsevier Ltd (2013).
- VILLARROEL-ROCHA J., BARRERAD., GARCIA BLANCO A.A., ROCA JALIL M.E., SAPAG K. Importance of the α -plot method in the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science and Technology* 31 (2-3) (2013) 165-184.
- VISERAS IBORRA C., CULTRONE G., CERESO P., AGUZZI C., BASCHINI M.T. Characterization of northern Patagonian bentonites for pharmaceutical uses. *Applied Clay Science* 31 (2006) 272–281
- WANG C-J., LI Z., JIANG W-T. Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals. *Applied Clay Science* 53 (2011) 723-728.
- YAMANAKA S., DOI T., SAKO S., HATTORI, M. High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite. *Materials Research Bulletin* 19 (1984) 161-168.
- YANQUÍN, K.C.; Tesis de Grado, “Arcillas naturales y pilareadas con hierro como potenciales adsorbentes de antibióticos”. Neuquén (2019).
- YUAN P., BERGAYA F.A., TAO Q., FAN M., LIU Z., ZHU J., HE H., CHEN T. A combined study by XRS, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 324 (2008) 142-149.
- ZHU R., CHEN Q., ZHOU Q., XI Y., ZHU J., HE H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, 123, 239-258.