



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE

Proyecto Integrador Profesional

---

# **APLICACIONES AMBIENTALES DE BENTONITAS NATURALES Y MODIFICADAS**

---

**AUTORA: PUGLIESE ANTONELLA**

**DIRECTORA: BASCHINI MIRIA**

**CO DIRECTORA: MAGGIO ANDREA**

**AÑO: 2021**

# Tabla de Contenido

## INDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>5</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>7</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>8</b>
1.1 Problemática del agua	8
1.2 Técnicas de Remoción	10
1.3 Arcillas	11
1.4 Objetivos	12
Objetivo general	12
Objetivos específicos	12
<b>2. ARCILLAS</b>	<b>14</b>
2.1 Obtención y usos de arcillas naturales	14
2.2 Generalidades y estructura de arcillas naturales	15
2.3 Propiedades de Arcillas Naturales	17
2.3.1 Área Superficial	18
2.3.2 Capacidad de intercambio catiónico	18
2.3.3 Capacidad de Adsorción	19
2.3.4 Hidratación e Hinchamiento	20
2.3.5 Plasticidad	20
2.4 Arcillas Pilareadas	21
2.4.1 Generalidades	21
2.4.2 Definiciones Pilarización: IUPAC	22
2.4.3 Estructura y características de las PILC	22
2.5 Arcillas modificadas con Hierro y Silicio	23

2.5.1 Síntesis de Fe-PILC	24
2.5.2 Síntesis de SiFe-PILC	25
2.5.3 Síntesis de Si-PILC	25
2.6 Técnicas para caracterizar estructura de Arcillas	27
2.6.1 Análisis Mineralógico: Difracción de Rayos X (DRX)	27
2.6.2 Espectroscopia de Infrarrojo: técnica de caracterización de materiales	29
Resultados y Conclusiones	30
2.6.3 Análisis Textural: Adsorción-Desorción de N <sub>2</sub> a 77K	31
Materiales y Métodos	33
Resultados y Conclusiones	33
2.6.4 Capacidad de Adsorción de vapor de agua: Isotermas de Adsorción-Desorción de H <sub>2</sub> O	35
Materiales y Métodos	35
Resultados y Conclusiones	36
<b>3. FÁRMACOS</b>	<b>38</b>
3.1 Definición	38
3.2 Clasificación de Fármacos	38
3.3 Propiedades Generales: Físicas, Químicas y Estructura.	40
3.4 Espectros: técnicas no destructivas	43
Materiales y Métodos	44
Resultados y Conclusiones	44
3.5 Análisis de Estabilidad	47
Materiales y métodos	47
Resultados y Conclusiones	47
3.6 Análisis de Adsorción y pH	49
Materiales y Métodos	50
Resultados y Conclusiones	51

<b>4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE AMOXICILINA</b>	<b>58</b>
4.1 Diagrama de Especies y Curva de Solubilidad	58
Materiales y Métodos	58
Resultados y Conclusiones	58
4.2 Isoterma de Adsorción de AMX en Fe-PILC	60
Materiales y Métodos	63
Resultados y Conclusiones	63
4.3 Análisis de reutilización de los materiales adsorbentes	65
Materiales y Métodos	66
Resultados y Conclusiones	66
4.4 IR: Caracterización de complejos	68
Materiales y Métodos	68
Resultados y Conclusiones	69
4.5 Estudios cinéticos de Adsorción de AMX en FePilc	72
Materiales y Métodos	73
Resultados y Conclusiones	73
4.6 Cambio de pH	73
Materiales y Métodos	74
Resultados y Conclusiones	75
<b>5. PROTOTIPO A MICRO ESCALA: COLUMNA DE ADSORCIÓN</b>	<b>76</b>
Materiales y Métodos	78
Resultados y Conclusiones	82
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>86</b>
<b>7. ANEXO</b>	<b>88</b>
<b>8. REFERENCIAS</b>	<b>90</b>

# AGRADECIMIENTOS

Fueron tantas las personas que me acompañaron por este largo camino de estudio, que más que estudio, fue un aprendizaje para la vida. A todos y cada uno, gracias por ser parte de esto.

A los amigos que me dejó la universidad (la facu), con las que estudiamos, lloramos, nos reímos, sufrimos, nos abrazamos, crecimos y hoy conservamos una amistad que traspasa las aulas. A Eze, Eve, Clau, Lau, Lia, Nati.

Al grupo de Laboratorio, Euge, Mica, Caleb, Flor, Santi, que me recibieron con mucho cariño, acompañaron y ayudaron en este proceso final.

A mis directoras, Miria y Andre, que son parte de cada detalle de este trabajo. Que con todas sus ocupaciones me acompañaron en todo, me animaron cuando me equivocaba y con las que quedo una hermosa relación. Gracias por tantísima paciencia y cariño.

A mis familiares, que estuvieron en todo lo que pudieron y más para acompañarme no solo en esta etapa sino a lo largo de toda mi vida. A mis primos, tíos, la familia de Dani y mi abu Maria, que es la mujer de mi vida.

A mi iglesia, que no es un templo sino personas que formaron parte de mi vida. Son mi familia de la fe.

A mi prima Ceci, mi hermana. Me quedo sin palabras para describir todo lo que ha hecho y hace por mí, sin duda es un regalo de Dios en mi vida.

A mi esposo y amigo Dani, mi familia. El que me animo a seguir, me alentó cada vez que creí no poder más y casi me obligo a no dejar las veces que lo intente. Gracias por elegirme como esposa. Este es tu título también.

A mis papas, María y Antonio, a quienes recuerdo con suma alegría y gratitud en mi corazón por darme la vida. Gracias a ellos hoy estoy donde estoy. Este título es para vos Papá que te esforzaste por dejar todo preparado para que pudiese alcanzarlo, los amo Chami y Mari.

Finalmente, a Dios, que me dio una nueva vida y una nueva oportunidad.

## RESUMEN

El agua, recurso natural y vital en el desarrollo de los seres vivos, ha sufrido contaminación de origen natural y antrópico, este último de gran impacto. Ya que los tipos de contaminantes y sus orígenes son múltiples, el poder abordarlos implica una ardua labor. En la última década, los contaminantes emergentes se convirtieron en una de las preocupaciones crecientes de la ciencia ambiental. La presencia de los fármacos, y en particular de los antibióticos en los suelos y cursos de agua se ha incrementado notablemente debido a su uso indiscriminado y la escasa concientización acerca de las implicancias que esto conlleva, como ser el caso de su bioacumulación que permite la formación de bacterias resistentes. El presente trabajo de investigación pretende contribuir a la remediación del agua utilizando un agente adsorbente para este fin. El mismo resulta ser un residuo de la industria minera regional, un mineral arcilloso de origen natural (RHF) al que también se lo modificó con el propósito de mejorar las características propias de estos materiales (PILC). Pese a que se comenzó con un amplio grupo de fármacos, uno de ellos se estudió más en detalle, la amoxicilina. Mientras que el residuo resultó ser un buen adsorbente para la mayor parte de éstos, para la amoxicilina se comprobó que las arcillas modificadas eran mejores, adsorbiéndose aproximadamente 12 mg/g de arcilla mientras que con la natural menos de 0,5 mg/g. También se halló que el valor de pH correspondiente al mínimo de solubilidad (2079 g/l) coincidía con la predominancia de existencia de la especie zwitteriónica, valor al que se trabajó en gran parte de las experiencias. Además, de otras experiencias se desprende la posibilidad de reutilización del material modificado ya que la capacidad de adsorción del mismo permanece casi constante.

## **ABSTRACT**

Water, a natural and vital resource in the development of living beings, has suffered pollution of natural and anthropic origin, the latter of great impact. Since the types of pollutants and their origins are multiple, being able to address them involves hard work. In the decade, emerging pollutants became one of the latest growing concerns in environmental science. The presence of drugs, and in particular of antibiotics, in soils and water courses has increased notably due to their indiscriminate use and the scarce awareness of the implications that this entails, such as their bioaccumulation that allows the formation of resistant bacteria. This research aims to contribute to the remediation of water using an adsorbent agent for this purpose. It turns out to be a residue of the regional mining industry, a clay mineral of natural origin called RHF which was also modified with the purpose of improving the characteristics of these materials through a PILC process. Although a large group of drugs was tested, one of them was studied in more detail, amoxicillin. While the residue turned out to be a good adsorbent for most antibiotics, for amoxicillin it was found that the modified clays were better, adsorbing about 12 mg / g of clay while with the natural one is less than 0,5 mg / g. It was also found that the pH value corresponding to the minimum solubility (2079 g / l) coincided with the predominance of the existence of the zwitterionic species, a value that was used in most of the experiments. In addition, other experiences reveal the possibility of reusing the modified material since its adsorption capacity remains almost constant.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Problemática del agua

En los últimos años, el uso de diversos productos químicos (retardantes de llama bromados, parafinas cloradas, pesticidas polares, compuestos perfluorados, drogas, productos de higiene personal, fármacos) se ha incrementado considerablemente. A pesar de que esto resulta beneficioso para las grandes industrias y multinacionales, repercute negativamente en el medio ambiente donde son emitidos. Las potenciales consecuencias de estas emisiones captaron el interés en varios grupos de investigadores y organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) y la Comisión Europea (Yanquin, 2019). Si bien el panorama no es del todo claro, resulta de gran importancia que dichos contaminantes sean tratados y regulados apropiadamente, aunque esto no sucede en la actualidad.

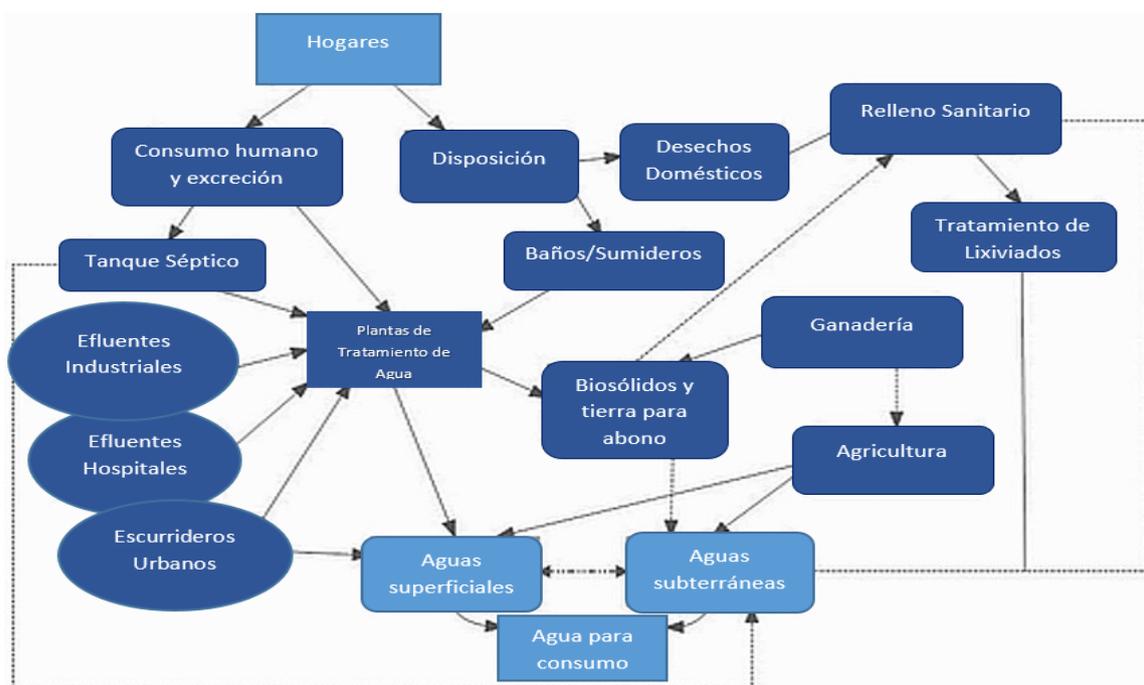
Entre estos contaminantes se encuentran los actualmente conocidos como *contaminantes emergentes (CE)*, que se definen como sustancias químicas que se encuentran en muy bajas concentraciones, hasta hace muy pocos años atrás no eran identificados ya que solo se detectan mediante técnicas analíticas; y cuya noción sobre los posibles efectos adversos en la salud humana y en el medio ambiente carece de información, pero generan gran preocupación (Calvo-Flores et al., 2017). También reciben el nombre de micro-contaminantes y se han encontrado en aguas superficiales, aguas subterráneas y agua corriente para consumo; como consecuencia de distintas actividades humanas tales como la mala manipulación de los residuos en hospitales y hogares, la desmedida administración de fármacos en animales y personas que luego son excretados a través de la orina y heces (Tejada et al., 2014), la actividad agrícola y ganadera, entre otras.

Son liberados al ambiente en pequeñas cantidades, es decir que se encuentran en concentraciones bajas ( $\text{ngL}^{-1}$  a  $\mu\text{gL}^{-1}$ ) (Patiño et al., 2014), pero su emisión constante provoca una acumulación en el ambiente que trae ciertas problemáticas como son la pérdida de biodiversidad en ecosistemas acuáticos, el desarrollo de cepas bacterianas resistentes que hacen que estos compuestos resulten ineficaces para el fin para el que fueron diseñados, como así también riesgos en la salud humana.

Como se mencionó anteriormente, y a pesar de que su presencia en suelos y aguas no es nueva, los CE no se encuentran regulados ni son tratados en plantas convencionales de tratamiento de agua. Por ello es necesario conocer su origen para eliminar lo más posible sus emisiones, como así también poder encontrar opciones viables de tratamiento para lo que ya se encuentra contaminado.

El término contaminantes emergentes abarca un gran número de compuestos, y es por ello que, en este trabajo, se han seleccionado nueve fármacos de diferentes familias, con el objetivo de implementar técnicas que puedan removerlos del medio, ellos son: Amoxicilina, Tetraciclina, Minociclina, Ciprofloxacina, Procaína, Lidocaína, Diclofenac Sódico, Cafeína Anhidra y Sulfanilamida. Dado que principalmente se localizan en depósitos de aguas (aunque también se los halla en suelos) se utilizaron como materiales adsorbentes *arcillas de la región patagónica*, que resultan ser prometedoras en este tipo de procesos. Dentro de las arcillas naturales se empleó un Residuo de Horno Fino (RHF) y dentro modificadas Arcillas Pilareadas de Hierro (Fe-PILC), de Hierro-Silicio (FeSi-PILC) y de Silicio (Si-PILC).

Tomar conciencia que el accionar en si del ser humano en la vida cotidiana puede tener un efecto negativo en el medio ambiente en el que se desarrolla es trascendental. Es claro que esto no siempre es intencional, pero eso no lo exime de ser altamente peligroso. La Figura 1 ejemplifica alguna de estas actividades:



*Figura 1: CE en el ciclo del agua.*

## *1.2 Técnicas de Remoción*

Múltiples técnicas se emplean en la eliminación de los CE aunque no todas son de fácil aplicación y por lo tanto representan un costo elevado. Se describen algunas de las más conocidas y aplicadas:

**Coagulación/Floculación:** es un tratamiento fisicoquímico que emplea agentes floculantes que se agregan a las aguas contaminadas para lograr que las partículas coloidales se unan entre sí y luego sedimenten. Los agentes más utilizados son el aluminio, sales de hierro y polímeros. Este método presenta la desventaja de que no es eficiente en la remoción de productos de higiene personal, farmacéuticos y hormonas (Gil Garzón et al., 2012). Estudios han revelado que la remoción no supera el 30% en la mayoría de los casos.

**Adsorción:** es una técnica muy utilizada en la actualidad dado que resulta muy efectiva en la remoción de contaminantes, en particular orgánicos. Los materiales adsorbentes más empleados son los carbones activados por su gran capacidad adsorbente, sumado a que no generan productos tóxicos, pero se necesitan grandes cantidades de este material para lograr el objetivo (Gil Garzón et al., 2012). Otros agentes que se han comenzado a usar son las arcillas, cuyos beneficios se mencionaran más adelante.

**Filtración por membranas:** entre ellas se pueden encontrar la ósmosis inversa y la nanofiltración, que son eficaces para algunos micro contaminantes. De todos modos, la ósmosis inversa resulta mejor que la nanofiltración pero se necesitan otros métodos complementarios para el caso particular de los CE además de que la ósmosis conlleva un gran consumo energético (Gil Garzón et al., 2012).

**Ozonización/Oxidación Avanzada:** la ozonización es una técnica en la que se emplean ozono y cloro como agentes oxidantes. En particular el ozono oxida un gran número de sustancias orgánicas como así también compuestos que no se oxidan por los métodos convencionales; aunque se producen bioproductos cuyos efectos son desconocidos. En la oxidación avanzada se generan radicales hidroxilos en grandes cantidades (Gil Garzón et al., 2012) lo cual favorece la oxidación de la mayoría de los micro-contaminantes pero también genera intermediarios no conocidos que podrían resultar tóxicos (Roca Jalil, 2015).

En términos generales todas estas técnicas pueden ser aplicables para extraer CE, sin embargo, hay ciertas limitaciones que obstaculizan su aplicación en plantas potabilizadoras y de tratamientos cloacales. La mayoría tiene costos de inversión y mantenimiento altos, además de que los procedimientos en sí son complejos. De todas las ya presentadas, la técnica de adsorción tiene ciertas

ventajas frente a las demás, ya que no genera subproductos tóxicos, la capacidad de remoción es mayor que la del resto y existen varios materiales de partida que pueden emplearse. Por ello, se considera uno de los métodos más eficientes para tratar de eliminar este tipo de contaminantes.

En la actualidad es común el uso de diversos materiales adsorbentes, entre ellos se encuentra el carbón activado, que resulta ser un material destacado ya que posee una alta capacidad adsorbente. Su regeneración luego de ser utilizado en los procesos de remoción, conlleva a la pérdida de carbono lo que representa una menor adsorción comparado con el carbono virgen. Esto sumado a que su costo de obtención es alto, pone en ventaja a las arcillas como material de partida a emplear.

El foco en estos materiales como son las arcillas, cuyas propiedades adsorbentes se utilizan desde la antigüedad, se da fundamentalmente con el objetivo de disminuir costos sin negociar la efectividad del método.

### *1.3 Arcillas*

Las arcillas también conocidas como minerales arcillosos, son compuestos formados hace millones de años. Sus características fisicoquímicas se deben a los minerales constituyentes y a la proporción en que éstos se encuentran. Son considerados como los materiales del siglo XXI ya que son abundantes, poco costosos y no contaminan el medio ambiente, más aún se utilizan para subsanar esta problemática (Bergaya & Lagaly, 2006).

Por definición las arcillas son *“materiales naturales, constituidos principalmente por minerales de pequeño tamaño de partículas que son plásticos con el contenido apropiado de agua y se endurecen al ser secados o calcinados”* (Moore & Reynolds, 1997).

A pesar de que se asocia a los minerales arcillosos principalmente como filosilicatos, la realidad es que en su estructura química hay más oxígeno presente que Si, Al o Mg, por ello son filosilicatos hidratados o aluminosilicatos. El tamaño de partícula es fundamental para considerar a estos materiales, siendo el tamaño promedio de grano de 2  $\mu\text{m}$ , aunque hasta 4  $\mu\text{m}$  es de igual forma aceptable (Bergaya & Lagaly, 2006).

Las bentonitas son rocas compuestas principalmente por el mineral arcilloso montmorillonita, perteneciente a la familia de los filosilicatos. Grandes depósitos de estos materiales se hayan en la región del Alto Valle y el proceso de obtención de los mismos se resume en la extracción, molienda y secado. Este último paso deja un residuo de arcilla que tiene una alta pureza de minerales arcillosos (91% de montmorillonita, el 9% restante corresponde a impurezas tales como cuarzo, yeso, entre

otras), denominado residuo de horno fino (Roca Jalil, 2015). El propósito de utilizarlo es poder darle valor agregado a dicho residuo, además de que su costo es mínimo comparado con el de otros materiales.

Otro beneficio que tienen las bentonitas es que pueden ser modificadas estructuralmente para lograr distintas propiedades. Dado que son arcillas de grano fino presentan un comportamiento coloidal, quedando en suspensión cuando están en medio acuoso (Roca Jalil, 2015). Esto resulta desfavorable si se pretende remover contaminantes presentes en el agua ya que es sumamente engorroso el proceso de separación. Por ello se busca sintetizar un nuevo material a partir de las arcillas naturales para subsanarlo.

Y entre las múltiples modificaciones posibles a realizarse en las arcillas naturales, la intercalación de un compuesto inorgánico en su estructura genera las arcillas pilareadas, ya que se forman pilares en su estructura que le otorgan mayor resistencia térmica, mayor superficie específica debido a la microporosidad que se genera y mayor acidez superficial (Gil et al., 2011).

Como ya se mencionó anteriormente, se pretende adoptar este tipo de materiales para remediación de aguas.

A continuación, se detallan los objetivos planteados a desarrollarse a lo largo de este trabajo:

## **1.4 Objetivos**

### **Objetivo general**

- Evaluar el potencial de un residuo mineral obtenido de la industria de extracción de arcillas, como así también, derivados de este material, como soportes para la retención de fármacos que actúen como contaminantes ambientales, Contaminantes emergentes.

### **Objetivos específicos**

- Identificar compuestos orgánicos utilizados en salud humana y animal que puedan llegar a cursos de agua, como contaminantes emergentes.
- Evaluar las propiedades adsorbentes de una arcilla residuo de la industria minera de explotación de yacimientos respecto de estos contaminantes emergentes.
- Evaluar las propiedades adsorbentes de una serie de arcillas modificadas, obtenidas a partir del mineral residuo original, en relación a tales contaminantes emergentes.

- Evaluar la posibilidad de reutilización de los materiales modificados en el proceso de adsorción.
- Proponer las bases teóricas de un sistema continuo de adsorción a microescala.

## 2. ARCILLAS

En la sección anterior se mencionó que el uso de arcillas en técnicas de adsorción resulta ser efectivo en la retención de diferentes contaminantes. Aquí se busca ampliar la información para poder conocer su estructura, modo y lugar de obtención, características principales, etc.

### *2.1 Obtención y usos de arcillas naturales*

El empleo de materiales amigables con el medio ambiente en diversos procesos se encuentra en auge en la actualidad. Las bentonitas poseen esta característica (entre otras) y es por eso que son tan deseadas. Dado que hay pocos países productores de bentonita sódica natural, la República Argentina resulta ser la segunda productora a nivel mundial, sumado a que la calidad de la misma es superior a la del resto de los países productores.

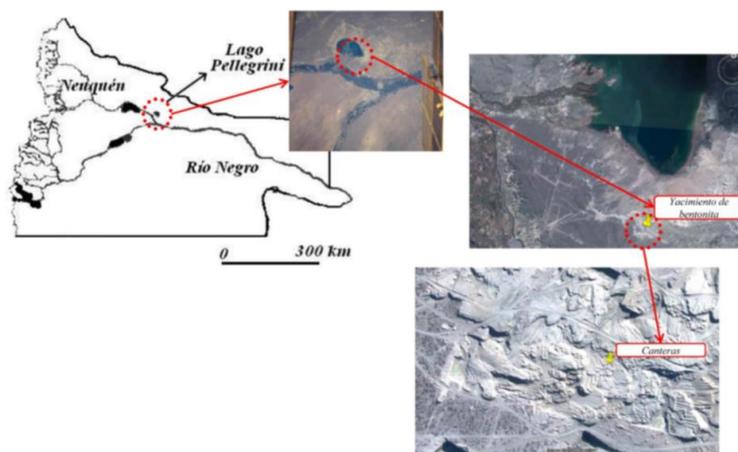
En orden decreciente las principales provincias donde se produce la extracción de estos materiales en el país son: Río Negro, La Pampa, San Juan, Neuquén y Mendoza, siendo Río Negro la que cuenta con casi el 50% de la producción total. La Cuenca Neuquina, que comprende las provincias de Neuquén, Río Negro y una pequeña porción de La Pampa, cuenta con una explotación que se da a cielo abierto y que una vez que los materiales extraídos son secados, se envían a molienda para una posterior comercialización (Roca Jalil, 2015).



*Figura 2: Yacimiento Bentonita del Lago, Cinco Saltos (Extraído de Diario Río Negro, 2019).*

El yacimiento ubicado a orillas del Lago Pellegrini, perteneciente a la ciudad de Cinco Saltos provincia de Río Negro, cuenta con una extensión de 10.000 ha y una reserva de 1.500.000 toneladas sin explotar. Castiglioni Pes y Cía, propietaria de la firma, es una empresa de capital extranjero que

produce alrededor de cien mil toneladas anuales de bentonita, casi el triple comparado con la producción de otras provincias del país (Diario Río Negro, 2020).



*Figura 3: Ubicación geográfica del yacimiento de bentonita Lago Pellegrini-Río Negro-Argentina (extraído de Roca Jalil, 2015).*

Esta bentonita natural de carácter sódico, es decir que en la montmorillonita que la compone predominan cationes sodio en la interlamina, es una arcilla plástica constituida principalmente de montmorillonita. Casi el 100% de la cantidad producida se muele y es muy solicitada en diversos procesos industriales, entre los cuales están el sellado de pozos, arena de moldeo, pelletización, lodos de perforación, adsorbentes industriales, como así también proyectos en vías de desarrollo para alimentos balanceados, bebidas, cosméticos. El residuo que se utilizó en este trabajo se destaca por ser un material de muy alta pureza, conteniendo un 91% montmorillonita.

## **2.2 Generalidades y estructura de arcillas naturales**

A pesar de que la mayoría de los depósitos arcillosos se encuentran en cuencas sedimentarias, no es su verdadero origen. Éstos tienen comienzo en los procesos de meteorización de suelos donde los minerales que constituyen las rocas originales se destruyen por diversos factores climáticos y biológicos, favoreciendo así la hidrólisis de los minerales primarios y la formación de nuevos filosilicatos (Capel Martínez et al., 1983).

Las arcillas son materiales de granulometría variada con predominio de fracciones finas. Es por ello que se las conoce como "fracción arcilla" o "fracción fina" de un suelo o sedimento. Generalmente se las asocia a partículas con diámetro esférico equivalente o inferior a 2  $\mu\text{m}$  (Capel Martínez et al., 1983). Estos filosilicatos, compuestos entre otras cosas por fragmentos de rocas, comprenden a la mayoría de los minerales de la corteza terrestre. El 95 % de ésta contiene silicatos y

su estructura está asociada a la evolución geológica de la Tierra. Se cree que las primeras formaciones tuvieron origen en el enfriamiento y posterior cristalización del magma proveniente de la capa SIMA, capa inferior de la Litósfera cuya composición es rica en sílice y magnesio, acarreadas por erupciones volcánicas y enfriadas finalmente en la superficie (Domínguez & Schifter, 1992).

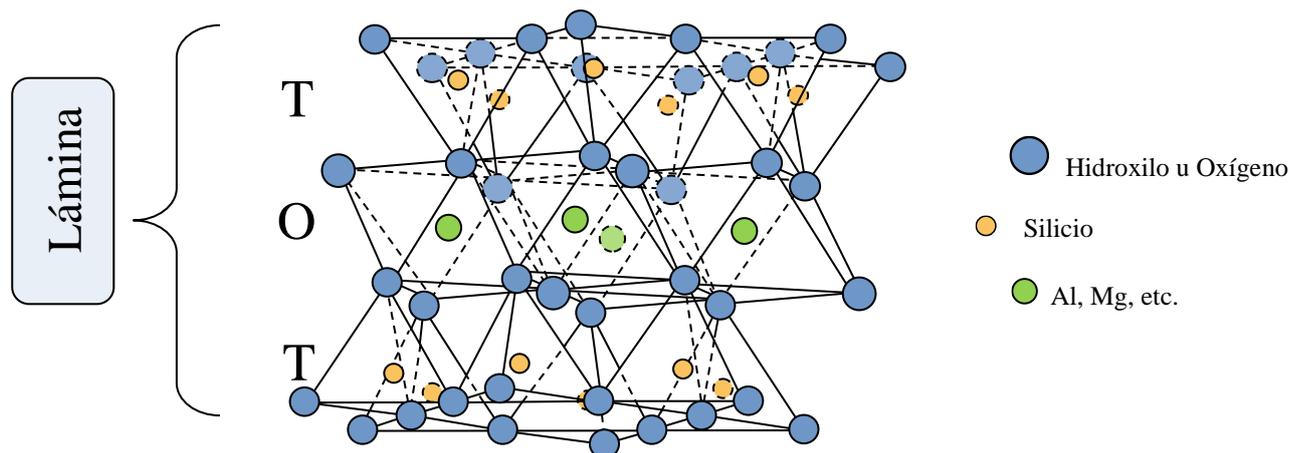
Los minerales consisten en una mezcla heterogénea de minerales finamente divididos. Dentro del grupo de mayor tamaño se encuentran el cuarzo, carbonatos (calcita y dolomita), feldespatos (alcalinos y plagioclasas), yeso y óxidos de hierro. Entre los de granos finos (filosilicatos) se tiene a la montmorillonita, caolinita, illita, clorita, entre otros (Capel Martínez et al., 1983). Sus características se encuentran fuertemente ligadas al origen y naturaleza de las rocas que lo componen. Tal es así que en medios ácidos se obtienen minerales como la caolinita en contraste con la montmorillonita que se obtiene en básicos. A su vez, las condiciones de presión y temperatura también influyen en la diversidad de minerales que se forman (Hurlimann, 2007).

Las bentonitas son rocas componentes del suelo que se conforman principalmente de montmorillonita. Estos filosilicatos laminares bidimensionales pertenecen a la familia de las esmectitas. Su nombre deriva de su estructura laminar (phillon: hoja, lámina y “silex” que significa sílice) (Roca Jalil, 2015).

Como ya se mencionó en varias oportunidades, la fracción arcilla se compone fundamentalmente por minerales denominados filosilicatos de la arcilla. Son filosilicatos hidratados o aluminosilicatos que poseen una estructura cristalina formada por una red de oxígenos dispuesta en capas tetra y octaédricas. Estas estructuras laminares tienen un déficit de carga dentro de las capas octaédrica y tetraédrica que conlleva a atraer cationes de intercambio para compensarlo.

Los filosilicatos contienen hojas tetraédricas continuas. Cada tetraedro se compone de un catión unido a cuatro átomos de oxígeno obteniéndose como resultado su estructura básica que son tetraedros de silicio-oxígeno ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> (Brigatti et al., 2006). Éstos se unen entre sí generando hojas tetraédricas (T) y octaedros de cationes trivalentes tales como ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) o divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) con oxígeno que cuando se unen forman hojas octaédricas (O). La unión de varios tetraedros da como resultado hojas que se extienden a lo largo y a lo ancho, generando estructuras laminares. Se tienen del tipo 1:1 (TO) compuestas por una hoja tetraédrica y una octaédrica, y estructuras del tipo 2:1 (TOT) dos hojas tetraédricas y una octaédrica (Eugenia & Jalil, 2015). Minerales del tipo 1:1 son la caolinita y del tipo 2:1 son las esmectitas.

Para una mejor comprensión, se muestran las estructuras en la Figura 4.



*Figura 4: Hojas octaédricas y tetraédricas en arcillas naturales (Extraído de (Mayans, 2020)).*

Como ya es conocido, la cuenca Neuquina cuenta con grandes cantidades de bentonita cuya pureza en montmorillonita es aproximadamente del 90%.

### 2.3 Propiedades de Arcillas Naturales

El término bentonita es un término comercial que describe a un grupo de minerales arcillosos, también llamados arcillas activas por la facilidad de intercambio químico, causado por el exceso de carga negativa que es compensado naturalmente por el intercambio de cationes existentes en su alrededor o entre sus láminas o intercapas de su estructura atómica. Las bentonitas sódicas, que integran el grupo de las arcillas naturales, tienen muy alta capacidad de hinchamiento y forman un gel cuando se las mezcla con agua (Basu, 2013).

Las propiedades fisicoquímicas de los minerales de arcilla dependen de dos factores: estructura y composición. Esto se debe a la disposición y composición de las hojas tetraédricas y octaédricas que tiene cada mineral en particular, otorgándole distintas propiedades físicas y químicas entre sí. Estos materiales son escogidos con distintos fines según sus características físicas o químicas, por ejemplo, en cuanto a las propiedades físicas se las elige ya que éstas contribuyen al producto final, tal es el caso de la caolinita en el recubrimiento de papel o bentonita en lodos de perforación. Existen algunos casos en los que la elección es gracias a sus propiedades químicas, como el uso de caolín como materia prima en la fibra de vidrio (Salvador et al., 2012).

Ya se ha visto que las aplicaciones industriales de las arcillas están directamente relacionadas con sus propiedades fisicoquímicas, por ello se mencionan las más consideradas al momento de elegir cada material. Entre las propiedades más importantes se tienen el área superficial, intercambio catiónico, carga superficial, tipo de sitios activos, plasticidad, capacidad de adsorción, entre otras.

### 2.3.1 Área Superficial

Se entiende por área superficial a la suma de las áreas de la superficie externa más la interna (esta última no está presente en todos los casos, depende el tipo de partícula) de las partículas en cuestión, por unidad de masa, expresada en  $\frac{m^2}{g}$ . Algo que caracteriza a las arcillas es su elevada superficie específica, motivo por el cual son empleadas en procesos industriales de interacción sólido-fluido ya que dependen fuertemente de esta propiedad (Salvador et al., 2012).

*Tabla N°1: área superficial de las arcillas más utilizadas (extraído de Marroquín, Perez, 2012).*

Tipo de Arcilla	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
Caolinita de alta cristalinidad	hasta 15
Caolinita de baja cristalinidad	hasta 50
Illita	hasta 50
Montmorillonita	80-300
Sepiolita	100-240

La superficie específica está ligada al carácter coloidal de las partículas, que hace que éstas se muevan en presencia de un campo eléctrico, característica estudiada por Hemholtz y por la que introdujo el concepto de doble capa eléctrica en la capa superficial de arcillas que se encontraban rodeadas de fluidos. Esta cualidad es la responsable del comportamiento típico de las arcillas (Marroquín, Perez, 2012).

El reconocido método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para medir áreas superficiales, utiliza isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K. se lleva a cabo con un equipo que mide, volumétrica o gravimétricamente, la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas como una monocapa por el sólido. Este método arroja valores entre 30-70 m<sup>2</sup>/g para las montmorillonitas (Yanquin, 2019).

### 2.3.2 Capacidad de intercambio catiónico

Es la posibilidad de intercambio de cationes presentes en las arcillas por otros iones presentes en el medio. Esto depende del área superficial y de la carga de la superficie, ya que es una medida de la

cantidad de cargas negativas que se encuentran en la superficie de los minerales y de cuantos cationes pueden ser retenidos en dichas superficies (Yanquin, 2019).

Ocurre especialmente en las esmectitas, ya que al sumergirlas en solución tanto así los iones situados en el espacio interlaminar como los de los huecos entre las capas tetraédricas, pueden salir sin dificultad del mineral y ser sustituidos por otros iones presentes en la solución (Marroquín, Perez, 2012).

La capacidad de intercambio catiónico puede determinarse mediante el conocimiento de la cantidad de cationes por peso de unidad de arcilla, y se expresa en miliequivalentes por 100 gramos de arcilla seca.

**Tabla 2: datos para evaluar la capacidad de intercambio iónico extraído de (Marroquín, Perez, 2012).**

<b>Mineral</b>	<b>CIC (meq/100gr arcilla seca)</b>
Montmorillonita	80-150
Illita	10-40
Clorita	10-40
Caolinita	3-10

Si bien hay cationes de preferencia en el intercambio, es decir que tienen mayor facilidad de intercambio frente a otros, la concentración relativa de cada catión afecta considerablemente. Aquí se muestran los cationes de intercambio en orden decreciente:  $H^+ > Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$ . A pesar de que el Ca es más difícil de reemplazar que el Na si la concentración de Na es lo bastante mayor que la de Ca, logrará reemplazarlo.

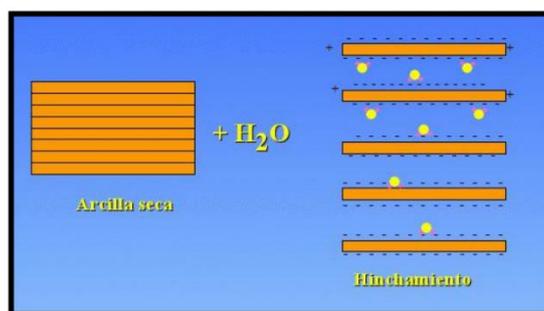
### **2.3.3 Capacidad de Adsorción**

La capacidad adsorbente concierne fundamentalmente a características texturales, tales como superficie específica, porosidad. Se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa de arcilla, y depende de la sustancia de que se trate ya que ésta tendrá mayor o menor afinidad para interactuar y adherirse en los poros del material. En general cuanto mayor es la cantidad de poros, mayor es la capacidad de adsorción, aunque no siempre sucede así ya que está condicionado al

tamaño de los poros, tamaño de la molécula que se adsorbe y a la afinidad química de ésta con el sólido (Marroquín, Perez, 2012).

### 2.3.4 Hidratación e Hinchamiento

Característico de las esmectitas, está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. La adsorción del agua en el espacio interlaminar produce hinchamiento que separa las láminas. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que aumenta la adsorción del agua entre las capas, aumenta su separación y debido a que las fuerzas allí presentes son predominantemente de repulsión electrostática, esto puede provocar un hinchamiento tal que separe completamente las láminas.



*Figura 5: Interacción de partículas de arcilla con agua (extraído de (Marroquín, Perez, 2012)).*

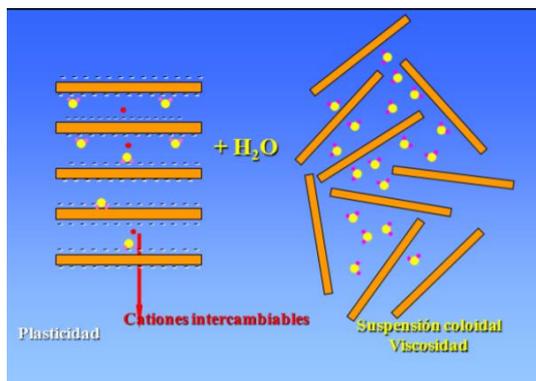
Esta capacidad de hinchamiento y luego disociación de las capas se da más fuertemente en las esmectitas de carácter sódico pudiendo llegar a producirse separación completa de las láminas, lo cual le otorga mayor grado de dispersión y propiedades coloidales (Marroquín, Perez, 2012).

### 2.3.5 Plasticidad

Se define como la capacidad de deformarse sin agrietarse ante un esfuerzo mecánico conservando la deformación al retirarse la carga. Particularmente en las arcillas, esta propiedad física depende del contenido de agua, tamaño de partícula y de su estructura laminar. Plasticidades altas se dan en casos de materiales cuya capacidad de hinchamiento es elevada y el tamaño de partícula es muy pequeño (elevada área superficial). Si el contenido de agua fuese bajo, entonces la arcilla no es plástica, pero tampoco presenta un comportamiento plástico si el contenido de agua es lo suficientemente alto como para que las láminas se separen entre sí. Es por ello que tiene que estar correctamente hidratada para que adquiera plasticidad (Marroquín, Perez, 2012).

El agua envuelve a las partículas laminares generando un efecto lubricante que favorece el deslizamiento de unas sobre otras cuando se las somete a un esfuerzo. En general, cuanto más

pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material (Marroquín, Perez, 2012).



*Figura 6: Comportamiento plástico de las Arcillas en presencia de agua (extraído de Marroquín, Perez, 2012).*

## 2.4 Arcillas Pilareadas

### 2.4.1 Generalidades

A fines de los años 70, comienza el estudio de las arcillas pilareadas con el fin de poder utilizarlas como materiales activos catalíticamente. Esto surge a partir de la crisis petrolera que estaba vigente por ese entonces y se buscaba subsanar ciertas limitaciones que mostraban las arcillas naturales como catalizadores en el craqueo de fracciones pesadas del petróleo (Yanquin, 2019).

Pero cabe destacar que su utilidad no solo abarca a la industria petrolera, sino que existen muchos otros campos donde son aplicadas. Uno de ellos, que a su vez resulta de gran interés en este trabajo, es la protección ambiental. Su intervención en adsorbentes selectivos, tamices moleculares, aislantes térmicos, dispositivos electroquímicos y ópticos, abrieron un amplio panorama para la llegada de estos nuevos materiales (Vicente et al., 2013).

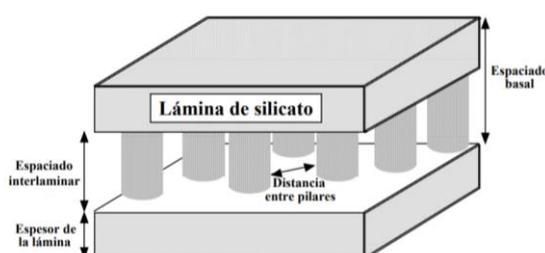
Dentro del grupo de las esmectitas, las montmorillonitas (cuyo nombre comercial es bentonita) son las más populares en aplicaciones industriales, gracias a sus características enunciadas con anterioridad, que las hacen únicas y muy provechosas. En muchas reacciones químicas la presencia de este tipo de arcillas es fundamental ya que actúan como catalizadores, pero en diversas oportunidades las altas temperaturas dificultan estos procesos dado que modifican la estructura de las mismas ocasionando pérdidas en sus propiedades. Para poder hacerle frente a esta problemática comenzó una ardua búsqueda de alternativas que permitiesen darle estabilidad térmica (González Villegas, 2013).

De allí que se considera a una de las propiedades más importantes que poseen las arcillas como posible solución a la limitación antes mencionada, la alta capacidad de intercambio catiónico. A grandes rasgos, al proceso de intercambiar ciertos iones por otros en la estructura con un posterior tratamiento térmico se lo conoce como Pilarización de Arcillas (González Villegas, 2013).

### 2.4.2 Definiciones Pilarización: IUPAC

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) emitió un reporte cuya definición de pilarización es la siguiente: “la pilarización es un proceso por el cual un compuesto laminar se transforma en un material micro y/o mesoporoso, térmicamente estable, manteniendo la estructura laminar”. Según esto, un material pilareado debe cumplir con las siguientes condiciones: i) presentar estabilidad química y térmica, ii) presentar una capa que permita determinar un valor de espaciado basal ( $d_{001}$ ), iii) permitir el ingreso de moléculas del tamaño del  $N_2$  en la interlamina (Vicente et al., 2013).

En 1990 fueron introducidos por Bergaya tres conceptos acerca de cómo debía realizarse el proceso de pilarización, que tuvieron ciertas modificaciones en el año 1994. Los criterios establecidos fueron los siguientes: i) intercambio de cationes por una especie inorgánica u oligocatión entre las láminas de la arcilla natural, aumentando el valor del espaciado basal en al menos 0.07nm, ii) luego de intercalar el oligocatión, al calcinarlo la estructura debe mantenerse inalterable, es decir que debe ser estable térmicamente, iii) la nueva estructura obtenida por medio del proceso de pilarización, debe presentar una porosidad para asegurar que no todos los espacios en la interlámina fueron llenos por los oligocaciones (Yanquin, 2019).



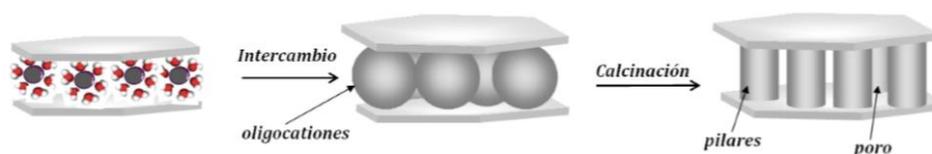
*Figura 7: Esquema de distancias en la interlamina de una arcilla.*

### 2.4.3 Estructura y características de las PILC

Como ya es conocido, las arcillas naturales tienen estructuras laminares cuya porosidad no resulta del todo favorable para la adsorción de ciertos compuestos y por ende no son aptas para ser usadas en muchas técnicas. Por ello se emplean los procesos de pilarización de las mismas ya que las dotan de un aumento de ciertas características como ser la superficie específica gracias a la microporosidad

adquirida por los nuevos pilares presentes en la estructura, acidez superficial con presencia de sitios superficiales, en contraposición con una menor hidrofiliidad comparado con el material de partida (Yanquin, 2019).

PILC son siglas en ingles que derivan de Pillared Interlayer Clays, también conocidas como arcillas pilareadas. Estos materiales se preparan intercambiando los denominados cationes de intercambio que se hallan en la interlámina de la arcilla natural, por policationes de algún hidroximetalo. Luego al ser calcinadas, los policationes producen especies oxidadas que conllevan a la estabilidad térmica de la estructura. Dichas especies oxidadas tienen la particularidad de separar a las láminas de la arcilla con el fin de que estas últimas no colapsen (Vicente et al., 2010). En la Figura 8 se muestra en términos generales como es el proceso descrito.



*Figura 8: Representación del proceso de pilarización (Extraído de Yanquin, 2019).*

En las primeras aplicaciones de los procesos de pilarización de las arcillas naturales se reemplazaban los cationes de interlámina por iones de tetraalquimonio, denominadas arcillas intercaladas. No obstante, aunque la porosidad aumentó no eran resistentes térmicamente. Es por esto que en vez de usar iones de tetraalquimonio se cambiaron por iones de polihidroxicationes de aluminio, que al ser expuestos a altas temperaturas se transformaban en pilares de óxido de aluminio en la interlámina. Gracias a esta modificación se logró la tan ansiada estabilidad térmica además de una porosidad permanente en la estructura (Roca Jalil, 2015).

## **2.5 Arcillas modificadas con Hierro y Silicio**

Hasta ahora se han dado a conocer diversas técnicas que resultan indispensables si se pretende conocer en profundidad a las arcillas. Estos materiales fueron utilizados a lo largo de esta investigación como adsorbentes de varios contaminantes emergentes, para ello fue necesario un análisis previo basado en estos métodos. Las arcillas modificadas resultaron preferenciales en virtud de las naturales gracias a sus características detalladas con anterioridad. A continuación, se desarrolla la técnica empleada en la síntesis del material estrella, la arcilla pilareada de hierro, Fe-PILC (Roca Jalil, 2015).

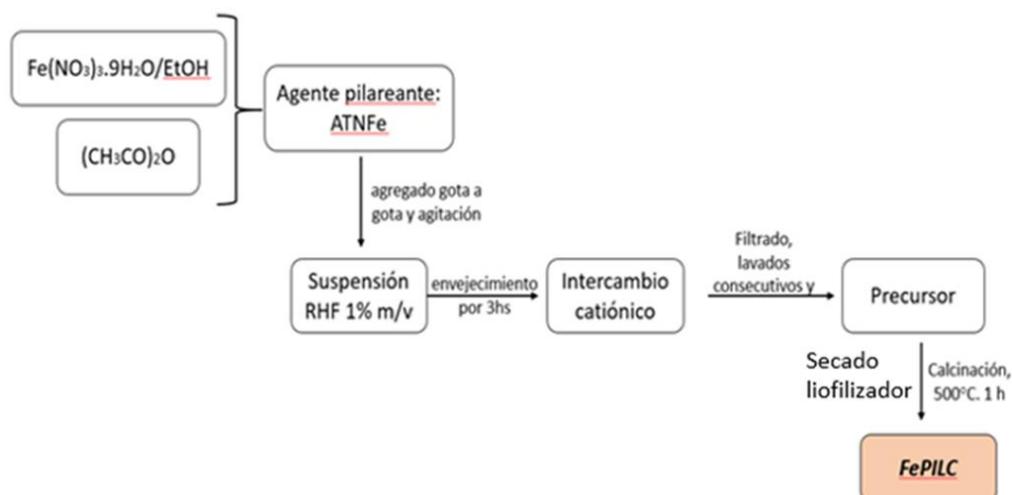
El hierro es un metal de transición de gran abundancia en la corteza terrestre, que posee propiedades magnéticas, promotoras de la síntesis de las Fe-PILC. Éste ya se utilizaba en procesos catalíticos como ser la catálisis heterogénea tipo Fenton o Fischer-Tropsch pero se pretendía mejorar dichas propiedades con su presencia en la micro-mesoestructura de los materiales naturales (Roca Jalil, 2015).

El agente pilareante requerido para la síntesis de las Fe-PILC se puede obtener por medio de sales inorgánicas de hierro o por medio de complejos orgánicos de éste. En el primer caso, el agente pilareante se obtiene por dilución e hidrólisis de sales del metal. Estudios antiguos plantearon dicho proceso y se vió la interacción de la montmorillonita con el catión de  $Fe^{3+}$  proveniente de una solución de cloruro férrico ( $FeCl_3$ ), que demostró que la adsorción era viable y que éste oligocatión podía emplearse como agente pilareante (Roca Jalil, 2015).

### 2.5.1 Síntesis de Fe-PILC

Las arcillas modificadas que se usaron fueron sintetizadas previamente dentro del grupo de trabajo por la Ing. Maggio Andrea, en el proyecto de investigación. Se obtuvieron mediante el método propuesto por [Yamanaka et \(1984\)](#), pero levemente modificado (Roca Jalil et al., 2017). En este método se utilizó como agente pilareante al ion acetato trinuclear de hierro (III)  $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_2]^+$ , ya que brindaba estabilidad térmica y superficies específicas aparentes similares a las que se había logrado con otros oligocaciones (Roca Jalil, 2015).

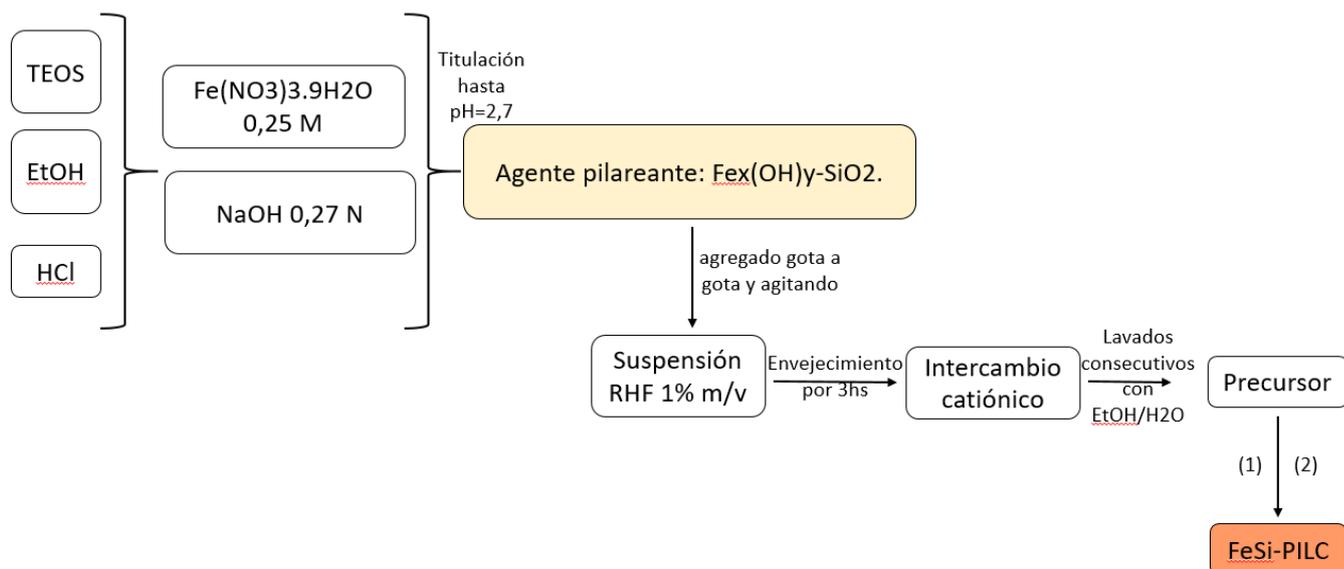
El siguiente esquema, Figura 9, representa brevemente el proceso de pilarización de la arcilla natural:



*Figura 9: Esquema de procedimiento de obtención de Fe-PILC.*

## 2.5.2 Síntesis de SiFe-PILC

La síntesis de estos materiales fue llevada a cabo mediante la técnica propuesta por (Han et al., 1997). La relación molar Si/Fe/CIC utilizada fue 50/5/1. A continuación se presenta la misma en un esquema, Figura 10 (Maggio et al., 2021).

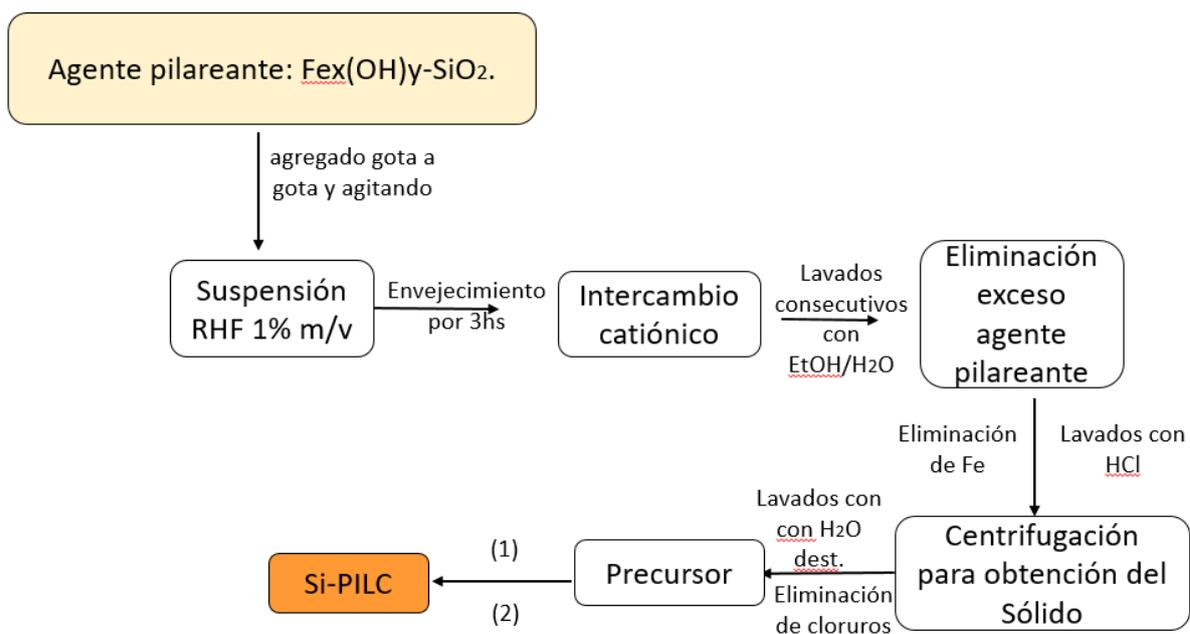


*Figura 10: Esquema de procedimiento de obtención de FeSi-PILC.*

El precursor fue: (1) secado mediante liofilizado durante 48 horas usando liofilizador Christ beta 2-8-LDplus a 0.22 mbar; y luego (2) sometido a un tratamiento térmico en mufla Dhacel 101 PRG a 500°C durante 1 hora con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Por último, el sólido obtenido fue tamizado en malla ASTM 200 (abertura 75 µm). Finalmente, se obtiene la arcilla modificada, denominada FeSi-PILC.

## 2.5.3 Síntesis de Si-PILC

La síntesis de estos materiales también es realizada siguiendo la metodología propuesta por (Han et al., 1997). La obtención del agente pilareante no se detalla en la Figura 11 ya que es el mismo que el mencionado en el proceso anterior.



*Figura 11: Esquema de procedimiento de obtención de Si-PILC.*

El proceso de secado en este caso resultó ser el mismo que el descrito en el caso anterior. De este modo se obtiene la arcilla modificada, denominada Si-PILC.



*Figura 12: Muestras de RHF, (1)Fe-PILC, (3)FeSi-PILC y (4)Si-PILC.*

Las tres arcillas pilareadas descritas fueron utilizadas en las pruebas de adsorción con los diferentes fármacos detalladas en el capítulo 3. En base a estos resultados se seleccionó a Fe-PILC y es por esto que en las secciones siguientes se analiza su caracterización mediante diversas técnicas junto con el material de partida RHF. En las mismas no se incluye a FeSi-PILC y Si-PILC

## 2.6 Técnicas para caracterizar estructura de Arcillas

Estas técnicas son utilizadas para el conocimiento de la estructura y composición tanto de materiales naturales como modificados. Permiten determinar la especie, composición mineralógica y propiedades físico-químicas de ambas. A continuación, se describen brevemente algunas de éstas.

### 2.6.1 Análisis Mineralógico: Difracción de Rayos X (DRX)

Pertenece al grupo de las técnicas para identificar sólidos cristalinos y es una de las más utilizadas en la determinación de minerales arcillosos. Con ella se puede tener información de las dimensiones cristalinas del sólido, secuencia de las láminas y un leve conocimiento de la heterogeneidad de la muestra (Roca Jalil, 2015). Gran parte del conocimiento de la disposición atómica y molecular de los sólidos surge de la aplicación de dichas técnicas.

El fenómeno de difracción se da cuando una onda encuentra una serie de obstáculos cuya separación es regular y de distancias comparables en magnitud a la longitud de onda, además de ser capaces de dispersarla. Cuando dos o más ondas son dispersadas por dichos obstáculos, existe una relación entre las fases que puede ser constructiva (se suman sus amplitudes) o destructiva (las amplitudes se anulan entre sí) (William Callister, 1995).

Los Rayos X son radiaciones electromagnéticas de muy alta energía y corta longitud de onda. Existe dispersión en todas direcciones del haz de rayos X incidente sobre un sólido como resultado de encontrarse con los electrones de los átomos o iones propios del material (William Callister, 1995). La ley de Bragg Ecuación (1) describe este suceso:

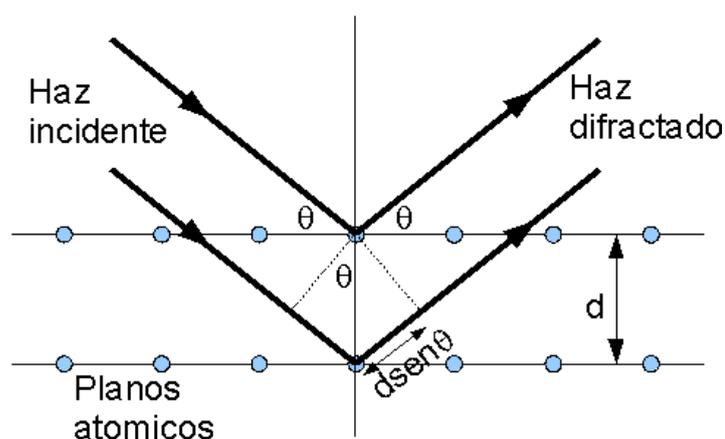


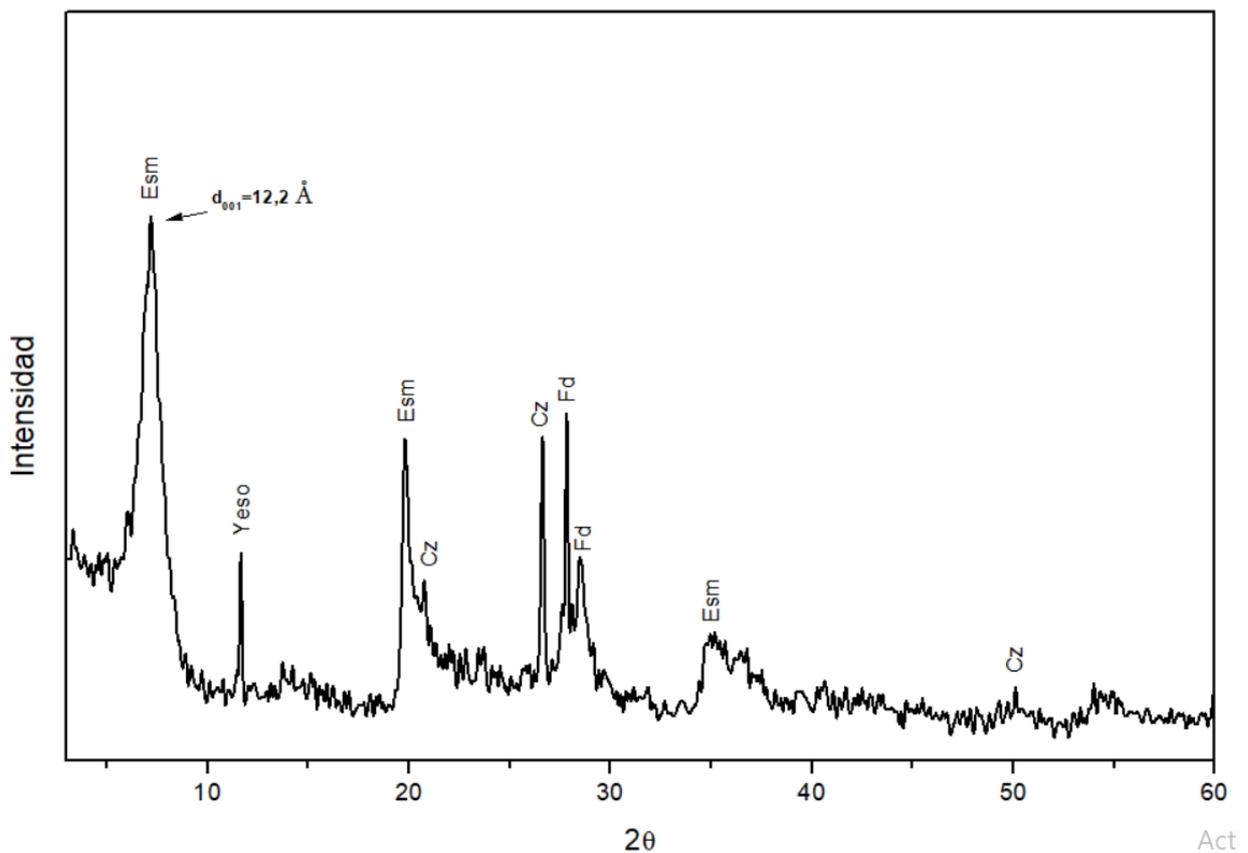
Figura 13: Ley de Bragg (extraído de <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>).

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

donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  la longitud de onda del haz incidente,  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo de incidencia del haz.

De la ecuación (1) se obtiene por despeje matemático la distancia interplanar, puede verse marcada en el Gráfico 11. El procedimiento se llevó a cabo en un Difractómetro de rayos X, modelo DII max de RIGAKU Geigerflex. Este dispositivo cuenta con un filtro de Niquel, un goniómetro horizontal y un ánodo de Cobre del cual se emitió la radiación  $K\alpha$ , cuya longitud de onda fue de 1.54 nm. El movimiento de electrones para lograr la radiación se consiguió aplicando una tensión de 40 Kv y una corriente de 20 mA. Se realizaron barridos en  $2\theta$  desde  $2^\circ$  a  $70^\circ$ , con un paso de 0.02 y a una velocidad de  $2^\circ/\text{minuto}$ . A continuación, se muestran las señales correspondientes al residuo de arcilla RHF bajo estudio.

En la Figura 14 se observa el difractograma de RHF, sin embargo, no se cuenta con el correspondiente a Fe-PILC (por causas externas).



*Figura 14: DRX de arcilla natural RHF.*

Se observa que RHF está compuesta por esmectita sódica, evidenciado por su señal más alta en el difractograma, con un espaciado basal  $d_{001}=12,2 \text{ \AA}$ . A su vez, presenta las señales correspondientes a impurezas tales como Yeso, Cuarzo (Cz) y Feldespato (Fd). Los resultados de semicuantificación de RHF de la Tabla 3, denotan el alto grado de pureza de la muestra, siendo este del 91% en montmorillonita, mientras que las impurezas mencionadas constituyen el 9% del mineral.

**Tabla 3: Semicuantificación mediante Difracción de RX.**

<b>Muestra</b>	<b>Mineral Arcilloso</b>	<b>Cuarzo</b>	<b>Feldespato</b>	<b>Yeso</b>
RHF	91 %	3 %	4 %	2 %

### **2.6.2 Espectroscopia de Infrarrojo: técnica de caracterización de materiales**

Estas técnicas son del tipo no destructivas, es decir, que ofrecen un análisis cuantitativo sin consumir o destruir la muestra. Se deben complementar con otras, como pueden ser la difracción de rayos X o espectroscopia UV-Visible, ya que por sí solas no brindan toda la información requerida para un análisis completo. Una de sus principales ventajas es que son técnicas muy versátiles ya que posibilitan el estudio de muestras en cualquier estado en que éstas se encuentren (polvos, pastas, líquidos, films, fibras, gases, disoluciones) (Serrano, 2009).

Del mismo modo que en los análisis de espectroscopia UV-Visible, un espectro de Infrarrojo se obtiene al hacer pasar radiación a través de una muestra que será absorbida en cierta cantidad. Cada pico presente en dicho espectro evidencia la energía asociada a la frecuencia vibracional de una parte de la molécula (Serrano, 2009).

La región del IR se encuentra por debajo del visible, entre  $12800$  y  $10 \text{ cm}^{-1}$  aunque los instrumentos de medida más comúnmente utilizados operan en la zona de los  $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Como estas radiaciones no son lo suficientemente energéticas como para producir transiciones electrónicas, sólo se generan vibraciones en las moléculas, es decir movimiento en los enlaces entre los átomos.

Los procesos de absorción de radiación electromagnética provocan modificaciones del estado vibracional de las moléculas. Debido a esto, los espectros vibracionales se consideran una propiedad física única y característica de cada molécula y se pueden usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia (Serrano, 2009).

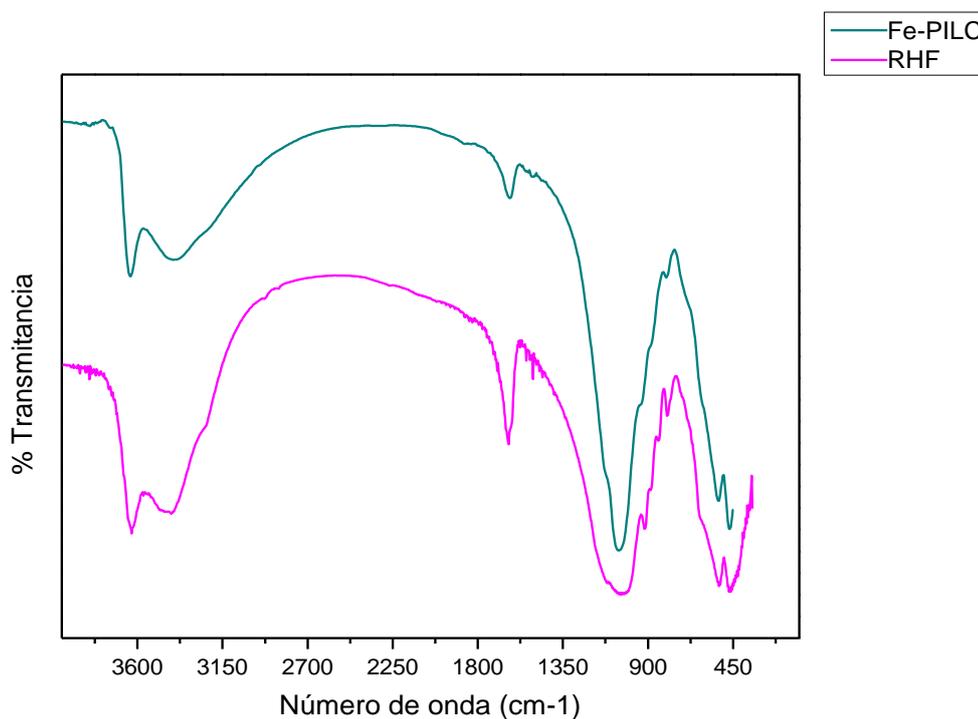
Entre los posibles modos de vibración que tienen las moléculas, solo aquellos que generen vibraciones en el momento bipolar eléctrico presentarán absorción en el espectro IR. Las transiciones observadas por esta técnica podrán ser entonces de rotación o de vibración. Estas últimas, a su vez, pueden ser de tensión (cuando se modifica la distancia interatómica en el eje de enlace), o de flexión (ante cambios en el ángulo entre dos enlaces). Las transiciones vibracionales ocurren como consecuencia de los niveles de energía cuantizados asociados a los enlaces, y, por tanto, la variación de energía que se produce se puede ver mediante la Ecuación (2):

$$\Delta E = \hbar \nu \quad (2)$$

donde  $\Delta E$  es la variación de energía,  $\hbar$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia de radiación incidente (Mayans, 2020).

## Resultados y Conclusiones

Las siguiente Figura 15 muestra los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, según sus siglas en inglés) obtenidos para las arcillas natural y pilareada.



*Figura 15: Espectro IR de RHF y Fe-PILC.*

Los espectros resultan muy similares entre sí, salvo algunas señales que se aprecian en la RHF y no en la Fe-PILC. Tal es el caso de la señal encontrada a  $841 \text{ cm}^{-1}$  en la RHF, que no está presente en

la Fe-PILC. Alrededor de los  $1000\text{ cm}^{-1}$ , particularmente en  $918\text{ cm}^{-1}$ , la señal se altera para la arcilla pilareada (Chauhan et al., 2020), presentando una leve disminución. Estas señales están asociadas a deformaciones de los enlaces de la capa octaédrica en la arcilla natural (Madejová & Komadel, 2001) y el efecto encontrado en las PILC indica una deshidroxilación de esas capas producto de la temperatura de calcinación a la que son sometidas durante el proceso de obtención.

En el espectro de la arcilla natural, se observan señales de absorción en la región cercana al  $3600\text{ cm}^{-1}$  (características de las montmorillonitas), que corresponden al estiramiento por vibraciones de tensión de los enlaces O-H, y su forma y posición depende de los grupos funcionales que se unen a éstos. En el  $3626\text{ cm}^{-1}$  se halló una señal propia de una gran cantidad de cationes de aluminio en la hoja octaédrica (Madejová & Komadel, 2001).

Aproximadamente en  $3427\text{ cm}^{-1}$  se halló otra señal importante asociada a estiramientos de los enlaces O-H correspondientes a moléculas de agua de hidratación que puede estar presente tanto en la interlamina o bien absorbida. A su vez, las moléculas de agua muestran una señal importante cerca del  $1634\text{ cm}^{-1}$ , consecuencia de la deformación de los hidroxilos propios de la molécula.

Se mencionó más arriba que ambas arcillas (natural y pilareada) presentan casi las mismas bandas de absorción. Como consecuencia, resulta difícil poder ver ciertas señales propias de las vibraciones de los enlaces Fe-O y Fe-O-H a  $470$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  ya que la natural las obstaculiza con sus bandas a  $460$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$  (Kaur et al., 2011).

### **2.6.3 Análisis Textural: Adsorción-Desorción de $\text{N}_2$ a 77K**

El empleo de esta técnica es de gran utilidad en el análisis textural de los materiales, propiedad de interés que está fuertemente ligada a su capacidad de adsorción. Además, permiten corroborar la correcta aplicación de los procesos de pilarización de los materiales naturales, dado a que esto le confiere mayor porosidad. El adsorbible más empleado en este tipo de análisis es el  $\text{N}_2$  a 77K (Gil et al., 2011).

En los sólidos porosos e irregulares, el valor del área superficial no puede medirse directamente, por lo que suele recurrirse al modelo de BET (Brunauer, Emmett y Teller) que propone, a partir del estudio de isothermas de adsorción de nitrógeno, un método para encontrar los parámetros que describen la superficie del sólido poroso. Este método calcula el número de moléculas de adsorbato, en este caso nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), adsorbidas en la monocapa, es decir, el número de moléculas necesarias para cubrir la superficie del sólido con una única capa (Rouquerol et al., 2014).

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. En estas isotermas se representa el volumen de gas en CSTP (condiciones estándar de temperatura y presión, a 273 K y 1 atm), por gramo de sólido en función de la presión relativa del gas  $p/p^0$ , donde  $p$  es la presión parcial (o absoluta) y  $p^0$  es la presión de saturación a la temperatura a la que se realiza el análisis (Roca Jalil, 2015)

Existen seis tipos de isotermas de adsorción de gases en sólidos, propuestas por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), que se corresponden con un tipo de sólido característico y, a su vez, esto incluye una clasificación de los poros según su tamaño. Además, el análisis de los datos permite determinar las propiedades texturales, donde se evalúa el volumen y tamaño de poros. Se considerará el tamaño de poro como el diámetro en caso de un poro cilíndrico y como la distancia entre las paredes en caso de un poro tipo placas. Así denominamos microporos a los poros cuyo tamaño sea menor a 20 Å, mesoporos a los que se encuentren entre 20-500 Å y macroporos serán aquellos que presenten tamaños mayores a 500 Å ((Sing et al., 2008); (Thommes et al., 2015)).

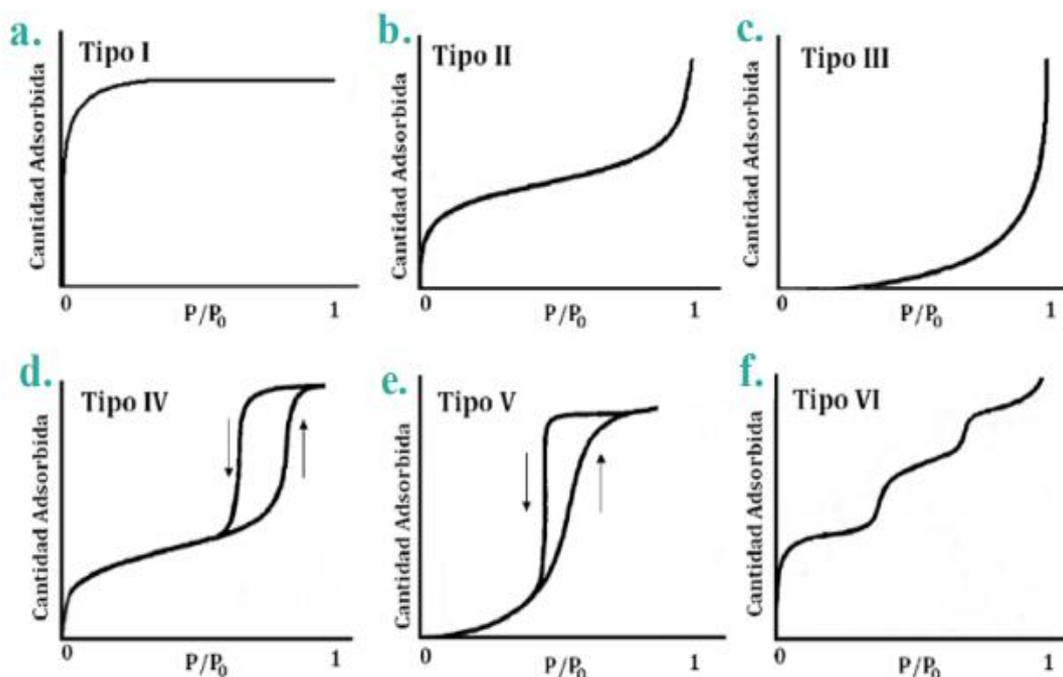


Figura 16: Isotermas según IUPA para vapores adsorbidos en sólidos (extraído de Mayans, 2020).

Las isothermas Tipo I son características de materiales principalmente microporosos. Las isothermas Tipo II responden a materiales no porosos o macroporosos donde la adsorción a bajas presiones relativas es muy baja y en general representan una adsorción de monomulticapa. Las isothermas Tipo III son de forma convexa al eje de presión relativa en todo el rango de presiones. Este tipo de isoterma es poco común y sugieren que las interacciones adsorbato-adsorbato son mayores que la interacción de éste con el sólido. Las isothermas Tipo IV poseen un ciclo de histéresis el cual se encuentra asociado con la condensación capilar que toma lugar en los mesoporos de un sólido. Por otro lado, a bajas presiones relativas, estas isothermas se comportan de manera similar a las isothermas tipo II de materiales no porosos. Es por esto que se las asocia a materiales mesoporosos. El 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. Por último, las isothermas Tipo VI pueden considerarse como el resultado de distintas etapas donde cada una implica una adsorción multicapa sobre una superficie no porosa (Sing, 2008).

En las isothermas del tipo IV o V se observa un ciclo de histéresis ya que el proceso de adsorción y desorción no son iguales. En los materiales estudiados esto se asocia a una diferencia en el llenado y vaciado de mesoporos. Según la clasificación dada por la IUPAC, existen distintos tipos de ciclo de histéresis según el 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, Thommes 2015).

## **Materiales y Métodos**

Para la obtención de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  se utilizó un equipo manométrico comercial ASAP 2010 de Micromeritics y previo a esto se desgasaron a  $200^\circ C$  las muestras durante 12 hs. Con el método BET se calculó la Superficie Especifica Aparente ( $S_{BET}$ ). El volumen total de poros ( $V_T$ ) se obtuvo mediante la regla de Gurvich a una presión relativa de 0.97 y el de microporos ( $V_{\mu p}$ ) con el método de  $\alpha s$ -plot, mientras que el volumen de mesoporos ( $V_{mp}$ ) se obtuvo por diferencia entre  $V_T$  y  $V_{\mu p}$  (Rouquerol et al., 2014).

## **Resultados y Conclusiones**

En la Figura 17 se representan los resultados obtenidos, seguida de la Tabla 4 donde se muestran los valores obtenidos para las experiencias anteriormente descritas.

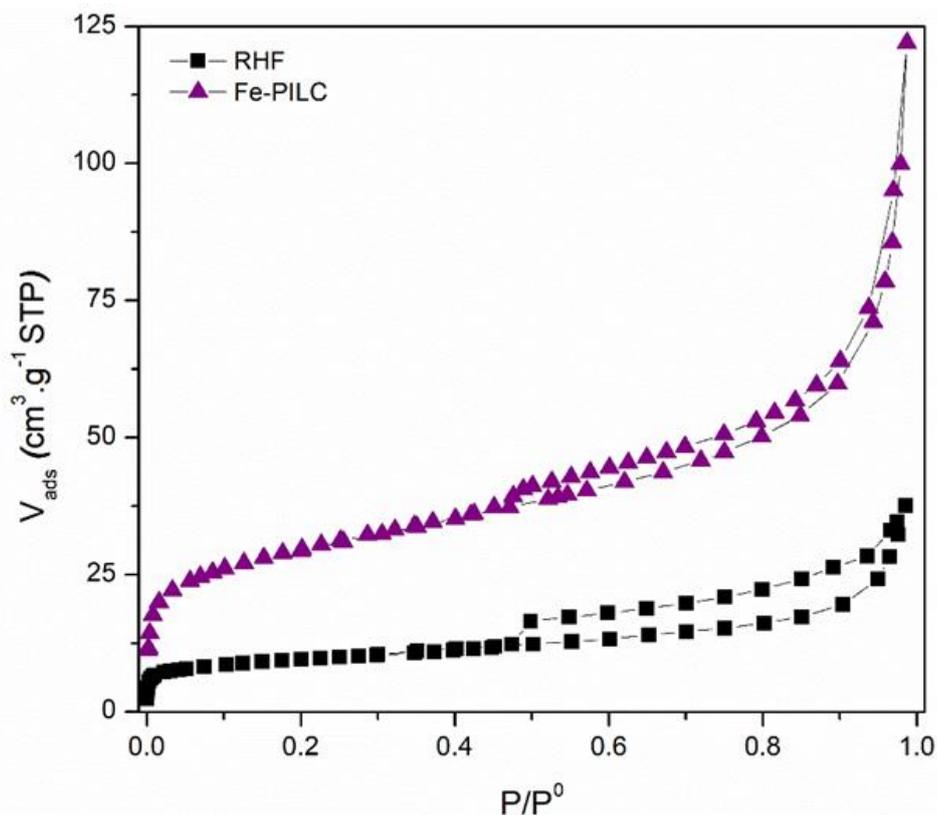


Figura 17: Isoterma de Adsorción-desorción de  $N_2$  a 77K de RHF y Fe-PILC.

Tabla 4: Resultados de Volúmenes de Arcillas Natural y Modificadas.

Materiales	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_T$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\mu p}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{mp}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
RHF	33	0,046	0,007	0,039
Fe-PILC	107	0,134	0,029	0,105

En la Figura 17, se observa que a bajos valores de  $p/p^0$  hay un aumento en el volumen de  $N_2$  adsorbido de Fe-PILC con respecto a RHF, lo cual también se relaciona con aumento del volumen de microporos y del área superficial específica  $S_{BET}$  (Tabla 4) para el material pilareado. Este último parámetro aumenta tres veces para Fe-PILC si lo comparamos con el material de partida. El aumento gradual del  $V_{ads}$  para Fe-PILC en el rango  $0.1 < p/p^0 < 0.8$  sugiere la presencia de mesoporos de diferentes tamaños en su estructura. La isoterma de RHF puede clasificarse como Tipo II, la cual está asociada a materiales de estructura laminar. Mientras que la isoterma obtenida para Fe-PILC es una combinación del Tipo I y Tipo II, según la clasificación de la IUPAC, característico de estos

materiales micro-mesoporosos. Ambas muestras presentan ciclo de histéresis, que pueden clasificarse como Tipo H3. En el caso de RHF este ciclo de histéresis podría asociarse a los mesoporos generados por agregados de partículas laminares, mientras que para Fe-PILC, además de la presencia de mesoporos podría sumarse la contribución que tienen los macroporos en su estructura (Thommes et al., 2015). El aumento de la porosidad en Fe-PILC se evidencia además en el cálculo de las propiedades texturales de la Tabla 4, con el aumento en el volumen de microporos y mesoporos.

#### **2.6.4 Capacidad de Adsorción de vapor de agua: Isotermas de Adsorción-Desorción de H<sub>2</sub>O**

Tanto la aplicabilidad de las arcillas como su caracterización se pueden inferir mediante la cantidad de vapor de agua adsorbido. Las isotermas de vapor de agua permiten conocer los sitios de adsorción característicos (porosidad), el valor de la presión relativa ( $p/p_0$ ) para la formación de la monocapa y el valor de la superficie específica del material en estudio (Lombardi et al., 2002). Además, establecen una noción más clara acerca de la hidrofiliidad de los materiales, ya que se comparan las pilareadas con la natural.

El método BET es uno de los más utilizados en el cálculo de la superficie específica de ciertos sólidos, como óxidos y minerales. Ya que esta propiedad depende de la técnica que se aplique, las isotermas de adsorción de vapor de agua (entre otras), surgen para suplir las limitaciones que se presentan (Lombardi et al., 2002).

Por otro lado, se halló que la superficie específica calculada con el método BET es menor que la obtenida por la adsorción de vapor de agua ya que las moléculas polares tienen mayor capacidad de acceso a los sitios cargados en el sólido que las no polares. Además, este último es muy utilizado en minerales naturales expansibles, como es el caso de la montmorillonita utilizada en este trabajo (Lombardi et al., 2002).

#### **Materiales y Métodos**

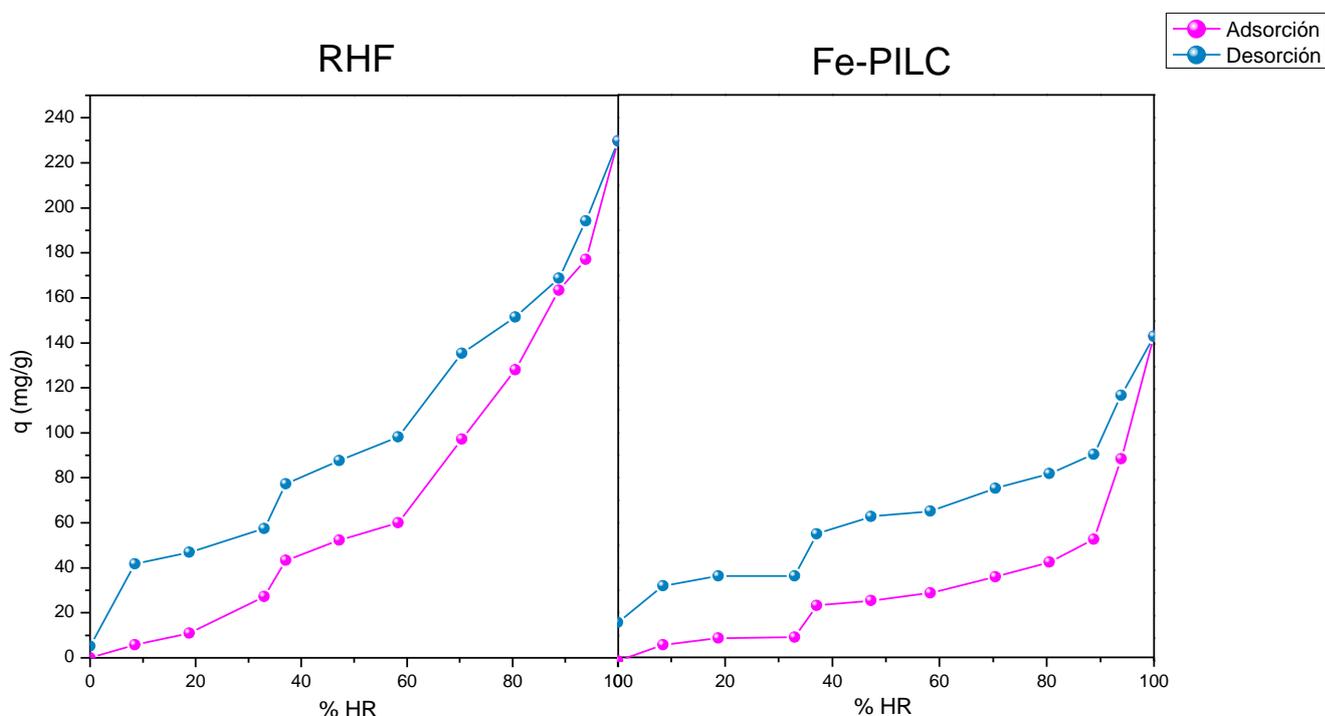
Aquí fueron utilizadas dos tipos de arcilla: el residuo de arcilla RHF y la pilareada Fe-PILC. Se pesaron alrededor de 200 mg de cada una, tomando el peso exacto en balanza analítica y se colocaron en frascos que luego fueron llevados a un desecador. Allí tomaron contacto con una atmósfera saturada de vapor de agua a distintos porcentajes de humedades relativas (%HR). Se comenzó con una atmósfera de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que genera un ambiente totalmente seco (0% HR). Luego se aumentaron los porcentajes de humedad con distintas soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta que se llegó al

100% de HR con agua pura. Al descender el %HR nuevamente con  $H_2SO_4$ , comienza el proceso de desorción de vapor de agua hasta que finalmente se alcanza un 0%HR con  $P_2O_5$ .

El aumento de la HR coincide con un incremento de la cantidad de vapor de agua adsorbida en el material sólido, el cual permanece en contacto hasta que se alcanza el equilibrio. El agua vapor se adsorbe tanto en la superficie del espacio interlaminar como en la superficie externa del material. Cada 24 hs se analizó la cantidad de agua adsorbida pesando la masa para cada %HR hasta que la masa fuera constante para garantizar así el equilibrio.

## Resultados y Conclusiones

Adsorción de vapor de agua en la arcilla natural y modificada:



*Figura 18: Isoterma de Adsorción de Vapor de Agua en RHF y en Fe-PILC.*

Si bien ambos materiales adsorben vapor de agua, es notorio que la cantidad adsorbida por la RHF es bastante mayor que la Fe-PILC (casi el doble cuando se llega al 100% de humedad). Esto evidencia que la arcilla modificada resulta más hidrofóbica que la natural, lo que sugiere que se la puede separar del medio acuoso con mayor facilidad, siendo esto una ventaja en los procesos de adsorción. Luego al disminuir el %HR el vapor de agua comienza a desorberse de los materiales, por

ende, disminuye la cantidad de agua presente en la estructura de cada arcilla. En el caso del material pilareado, no se elimina totalmente el vapor de agua aun al 0% HR, lo cual puede asociarse a que la estructura porosa desarrollada no permite una completa desorción como si ocurre en el material natural.

## 3. FÁRMACOS

La palabra fármaco proviene del griego *phármakon*, utilizado tanto para medicamentos como para remedios, se asocia con cura, remedio, antídoto, veneno. Estos compuestos pueden ser de origen natural o bien ser sintetizados en un laboratorio y son de gran utilidad desde las civilizaciones más antiguas. Este término incluye un muy amplio grupo de sustancias que pueden clasificarse según su uso en analgésicos, anestésicos, antialérgicos, antibióticos, antipiréticos, entre otros, destacando a los antibióticos, razón que se explicará en detalle más adelante.

### 3.1 Definición

Se entiende por fármaco a toda sustancia química que sea capaz de interactuar con un organismo vivo, más específicamente se asocia al tratamiento, curación, prevención o diagnóstico de una enfermedad, como así también para evitar la aparición de procesos fisiológicos no deseados (Flores et al., 2017).

Según la terminología empleada por la legislación española, los fármacos o sustancias medicinales cualquiera sea su origen, es toda aquella sustancia a la que se le asigne una actividad determinada para constituir un medicamento. De aquí surge que los términos Fármacos y Medicamentos sean sinónimos, aunque en realidad el fármaco es el principio activo de estos últimos (Flores et al., 2017).

Históricamente, los médicos cumplían una doble función, atención de personas y preparación de sustancias que ayudarán a éstas a reponerse de enfermedades. Si bien estos compuestos tienen origen mucho antes de los años 1940, es allí cuando se ponen en marcha estas técnicas más antiguas en la obtención de medicamentos para comenzar una producción a gran escala.

### 3.2 Clasificación de Fármacos

Pueden clasificarse en varios tipos según su función: analgésicos, anestésicos, antialérgicos, antibióticos, antipiréticos, antiinflamatorios, antidepresivos, anticonceptivos, entre otros. A continuación, se detallarán solo los grupos que se utilizaron en la práctica de este trabajo.

#### Analgésicos

Es un grupo muy amplio que abarca varios tipos de fármacos y sirven para aliviar (reducir) múltiples dolores o malestares generales en el organismo. Poseen actividad antitérmica, y en su mayoría, antiinflamatoria. Su prefijo *-an-* proviene de negación y *-algos-* de dolor. Suelen

clasificarse en: AINES (analgésicos no esteroides), opiáceos débiles y opiáceos fuertes. El primer grupo se emplea en casos de dolores leves, entre éstos se encuentran analgésicos suaves como el paracetamol. El segundo grupo se utiliza en casos de dolores moderados y aquí se puede encontrar sustancias como el tramadol, y el tercer grupo se emplea en casos de dolores graves e intensos, como es el caso de la morfina (Goodman&Gilman, 2007).

## Anestésicos

Existen los anestésicos locales y los generales, aquí se abordan los primeros. Su función aliviar o prevenir dolores mediante el bloqueo de la conducción de impulsos eléctricos provocando pérdida de sensibilidad en la zona en la que se aplica (De Carlos & Viamonte, 1999). Se subdividen en ésteres y amidas, dependiendo del tipo de enlace químico que posean y entre los más conocidos se encuentran a la lidocaína, procaína, tetracaína, cloroprocaína.

## Antibióticos

En líneas generales son antimicrobianos cuya función principal es matar o impedir el crecimiento de hongos, virus o bacterias. Pueden ser de origen natural (proveniente de organismos vivos como hongos o bacterias) o también ser sintéticas o semisintéticas. Constituyen un grupo heterogéneo de sustancias que desempeñan acciones específicas sobre las estructuras o funciones de los microorganismos, con alta potencia biológica a pesar de implicar baja toxicidad para el ser humano (Rang et al., 2020).

El objetivo del tratamiento con antibióticos es controlar y disminuir la población microbiana viable, para facilitarle al sistema inmunológico la eliminación total de la población restante. Según la interacción germen-antibiótico se dividen en: a) bacteriostáticos: que controlan la población bacteriana impidiendo el desarrollo y multiplicación de la misma, pero sin destruir las células; b) bactericidas: que provocan la lisis bacteriana (Rang et al., 2020).

Se mencionó en la introducción al trabajo que se seleccionaron nueve fármacos distintos: Amoxicilina Trihidratada, Tetraciclina Clorhidrato, Minociclina Clorhidrato, Ciprofloxacina HCl, Sulfanilamida, Procaína Clorhidrato, Lidocaína Clorhidrato, Cafeína Anhidra y Diclofenac Sódico. Los primeros cinco pertenecen a los antibióticos, los dos siguientes son anestésicos locales y los dos restantes son analgésicos. A continuación, se describen alguna de sus propiedades más relevantes.

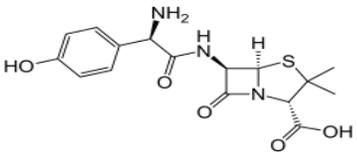
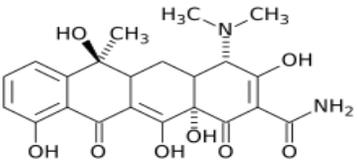
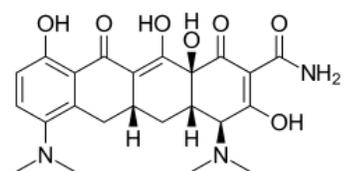
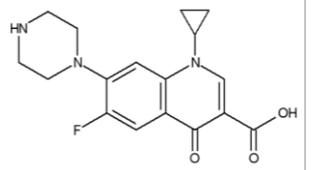
### 3.3 *Propiedades Generales: Físicas, Químicas y Estructura.*

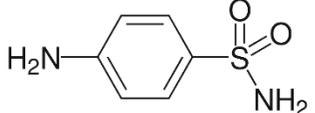
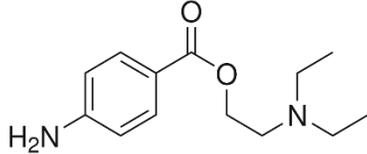
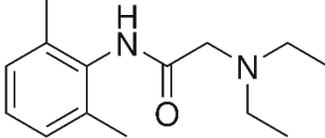
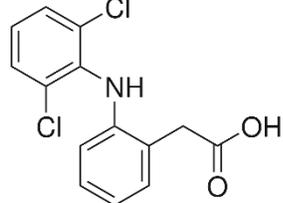
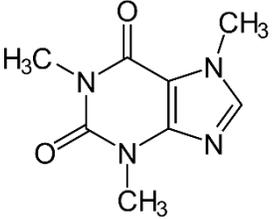
Los parámetros fisicoquímicos de los fármacos resultan relevantes para explicar su comportamiento en medios acuosos. Esto permite predecir las condiciones en las que se encontrarán cuando se modifican los entornos en los que se hallan presentes, por ejemplo, si presenta carga negativa, positiva o se trata de un compuesto neutro. Pero, a su vez, son también estos parámetros los que pueden ser asociados a su actividad biológica específica, aspecto que se denomina: relación cuantitativa estructura- actividad QSAR (en inglés, Quantitative Structure-Activity Relationship).

El conocimiento de las propiedades físico químicas de los fármacos es necesario para comprender el accionar de las sustancias frente a distintos procesos e interacciones. En vistas de que estos fármacos no solo están presentes en el cuerpo sino también en el medio que nos rodea, datos como el pH, pKa, cambios en su estructura van de la mano y resultan importantes dado que dependiendo del pH del medio donde estén presentes será la forma que adopten, y asociado a ello, la actividad farmacológica que puedan producir.

En la siguiente Tabla se recopiló información general sobre los nueve fármacos utilizados. Datos como la solubilidad, pka y PM se extrajeron de (U.S. National Library of Medicine) y los valores de pH fueron medidos en el laboratorio a aproximadamente 25 °C y una concentración de 200 ppm.

**Tabla 5: Información General de los fármacos a utilizar.**

Compuesto	Fórmula Química	Solubilidad (mg/l a 25°C)	pka	Efecto Farmacológico	PM	pH
Amoxicilina (AMX)		3430	2,4 7,4 9,6	Antibiótico	365,4	5,34
Tetraciclina (TC)		231	3,3 7,68 9,69	Bacteriostático	444,4	3,38
Minociclina (MC)		5,2 x10 <sup>4</sup>	2,8 5 7,8 9,5	Antibiótico	457,5	4,13
Ciprofloxacina (CPX)		3x10 <sup>4</sup>	5,9 8,9	Antibiótico	331,3	4,47

Sulfanilamida (SLF)		7500	10,58	Antibiótico, antibacteriano	172,207	-
Procaína Clorhidrato (PC)		$9,4 \times 10^5$	8,9	Anestésico local	272,77	-
Lidocaína Clorhidrato (LC)		-	7,9	Anestésico local	270,8	-
Diclofenac Sódico (DC)		2430	4,15	Analgesico, antiinflamatorio	296,148	-
Cafeína Anhídrea (CF)		$2,16 \times 10^4$	10,4	Antioxidante, estimulante (del Sistema nervioso)	194,19	-

### 3.4 Espectros: técnicas no destructivas

La absorción por Espectroscopia UV es una técnica no destructiva que permite caracterizar sustancias. Resulta muy conveniente ya que es útil para la identificación de la gran mayoría de las moléculas, en especial para moléculas orgánicas que cuenten con electrones tipo  $\pi$  y n que puedan excitarse (Roca Jalil, 2015). Esto es posible cuando a una determinada muestra se le hace incidir un haz de luz de cierto rango de longitudes de onda entre el ultravioleta y el visible, comprendida entre los 200 y 800 nm. Aquí se realizó un barrido entre 200 a 500 nm que permitió hallar un espectro característico para cada fármaco.

El resultado que arroja esta técnica es el valor de transmitancia (T), que luego se convierte en absorbancia (A) con una simple ecuación matemática ( $A = -\log(T)$ ), para lograr lo que se conoce como Espectros de Absorbancia: absorbancia en función de longitud de onda ( $\lambda$ ). Dichos valores están directamente vinculados a la estructura química de la molécula, de manera cualitativa o cuantitativa. Cualitativamente se pueden identificar grupos funcionales y cuantitativamente la concentración (C) del analito se relaciona de manera directamente proporcional con la absorbancia por la ley de Beer.



*Figura 19: Espectrofotómetro (extraído de Gamboa, 2018).*

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

donde  $A$  es la absorbancia de la muestra,  $\epsilon$  el factor de calibración,  $b$  el espesor recorrido por la radiación y  $c$  la concentración de la muestra.

## **Materiales y Métodos**

Para la construcción de los espectros de adsorción se utilizaron soluciones madre de 200 ppm, que luego se diluyeron a 10 ppm para 8 fármacos en cuestión, excepto para la Lidocaína que no requirió dilución.

La Tabla 6 presenta datos de las Curvas de Calibración de los nueve fármacos. Estas se construyeron a partir de soluciones madre de 200 ppm para la AMX, MC, PC, SLF, diluyéndolas para obtener así varias concentraciones. Además, se detallan los  $\lambda_{\text{máx}}$  asociado a cada fármaco en cuestión. En el Anexo se hallan las gráficas construídas en esta investigación, dado que el resto ya se había hecho en trabajos anteriores.

Las curvas de calibración resultan de medir el valor de absorbancia a  $\lambda_{\text{máx}}$  para cada fármaco en particular, variando su concentración. El valor de  $\lambda_{\text{máx}}$  es una característica de cada fármaco, y permite cuantificarlo en la región de mayor absorción de radiación, coincidente con la zona de longitudes de onda cercanas donde la cantidad de radiación absorbida se mantiene constante.

El agregado de una línea de tendencia permite obtener la ecuación de la recta para cuantificar (obtener un valor de concentración) dicha sustancia para un dado valor de absorbancia, que se encuentre dentro de la región lineal, siempre que se fije  $\lambda$ . Los valores de pH para los cuales se realizaron las mismas son los propios de los fármacos en solución acuosa, es decir que no se modificaron.

## **Resultados y Conclusiones**

A continuación, la información reunida para la construcción de los espectros de adsorción de cada fármaco se muestra en las Figuras 20, 21 y 22.

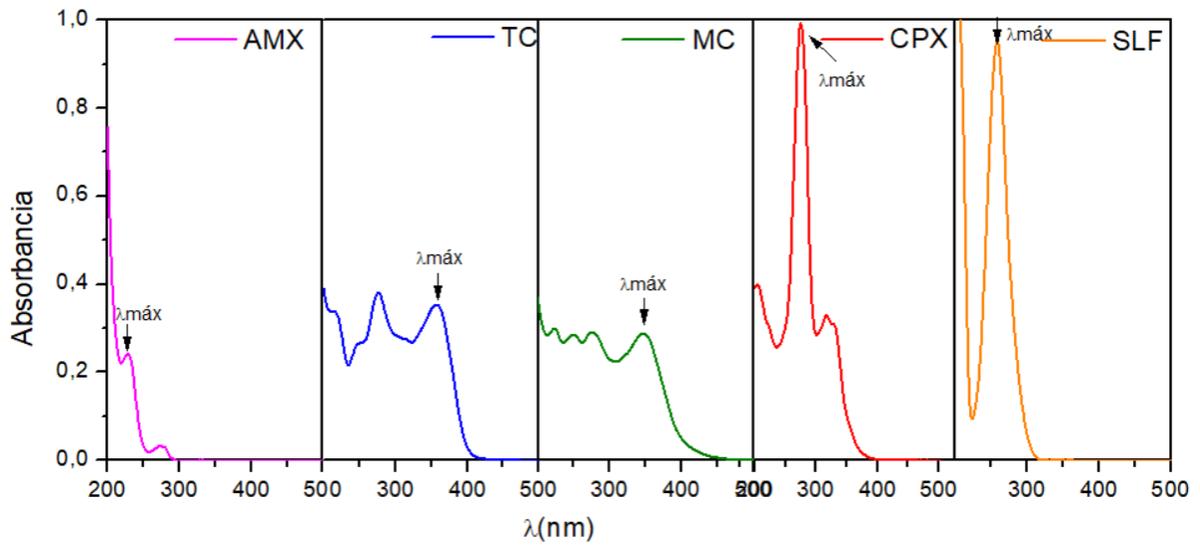


Figura 20: Espectros de absorci3n de Antibi3ticos.

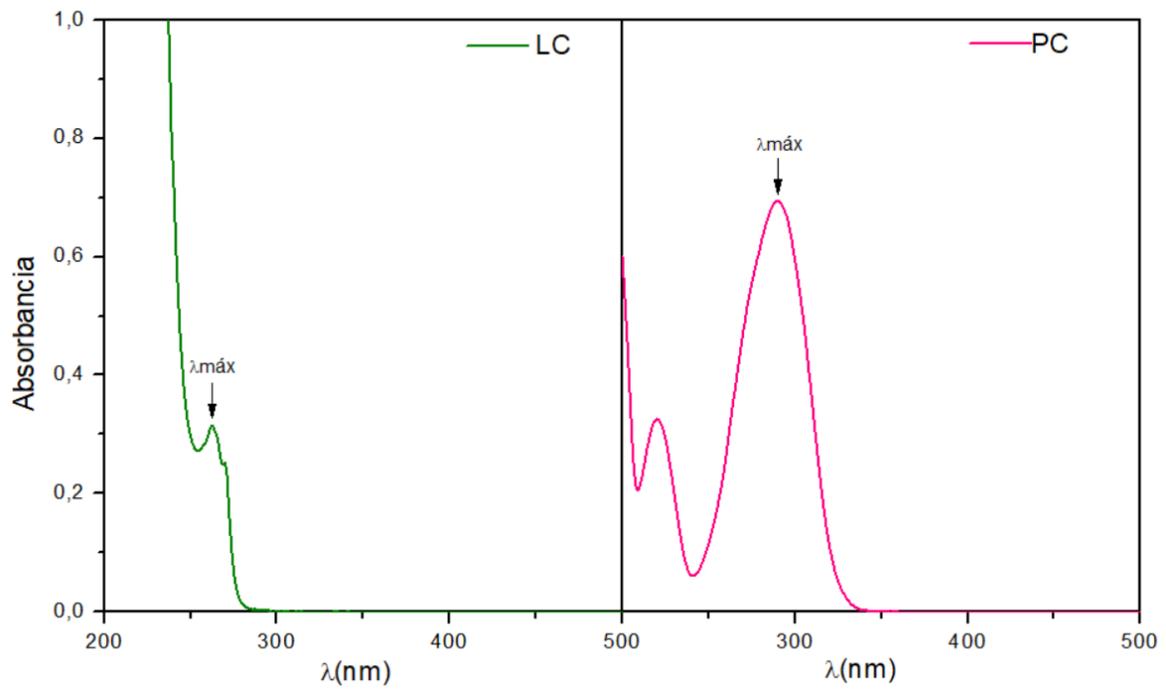
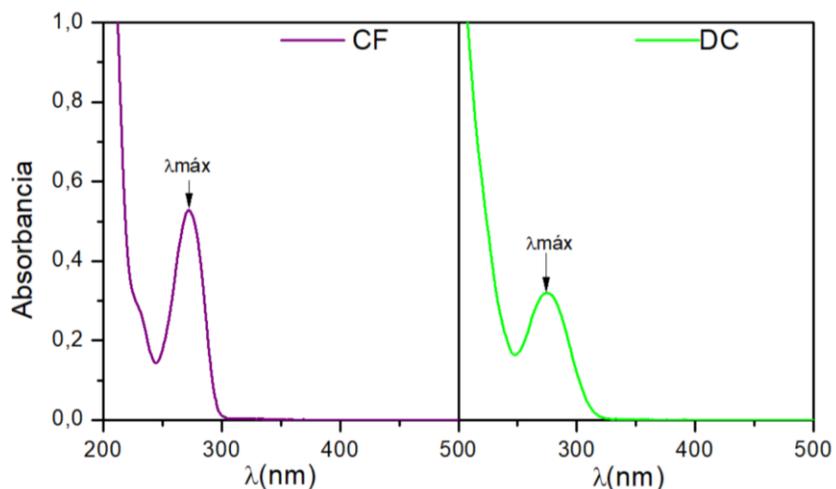


Figura 21: Espectros de absorci3n de Anest3sicos.



*Figura 22: Espectros de adsorción de Analgésicos.*

*Tabla 6: Datos obtenidos de Curvas de Calibración (Ecuación de la Curva y Coeficiente de Correlación).*

Muestras	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	Ecuación de la Curva de Calibración
Amoxicilina	272	$y = 0,0233x - 0,0007$ $R^2=0,9997$
Tetraciclina	354	$y = 0,03x - 0,0002$ $R^2=0,999$
Minociclina	348	$y = 0,0291x - 0,0048$ $R^2=0,9998$
Ciprofloxacina	277	$y = 0,1001x - 0,0041$ $R^2=0,9995$
Sulfanilamida	259	$y = 0,0958x + 0,003$ $R^2=0,9997$
Procaína	290	$y = 0,0654x + 0,0099$ $R^2=0,9987$
Lidocaína	263	$y = 0,0016x + 0,0085$
Cafeína	272	$y = 0,049x + 0,0079$ $R^2=0,9999$
Diclofenac	275	$y = 0,03x + 0,0207$ $R^2=0,9991$

En cada uno de los gráficos puede identificarse al menos un “pico” (un valor máximo de absorbancia asociado a un determinado valor de longitud de onda) que caracteriza a cada fármaco. Esto además permitió obtener una curva de calibración para cada uno de ellos, con una buena correlación ( $R^2$ ), lo cual indica que la espectroscopia UV-visible es una técnica útil para la cuantificación en medio acuoso. Si bien inicialmente los espectros de absorción se midieron en el rango de 200-700 nm, resultó que los valores máximos de todas las muestras eran menores a 500 nm por lo que se optó por acortar convenientemente dicho rango.

### **3.5 *Análisis de Estabilidad***

La estabilidad de un medicamento es un concepto amplio que puede abordarse desde distintos enfoques. Por un lado, es la capacidad de permanecer dentro de las especificaciones de calidad establecidas en el envase que lo contiene durante su periodo de vida útil, pero siguiendo el lineamiento este trabajo, consiste en ver el riesgo potencial que pueden tener dichos fármacos como contaminantes. De aquí se puede inferir que, si resultan muy estables, su capacidad como contaminante será alta.

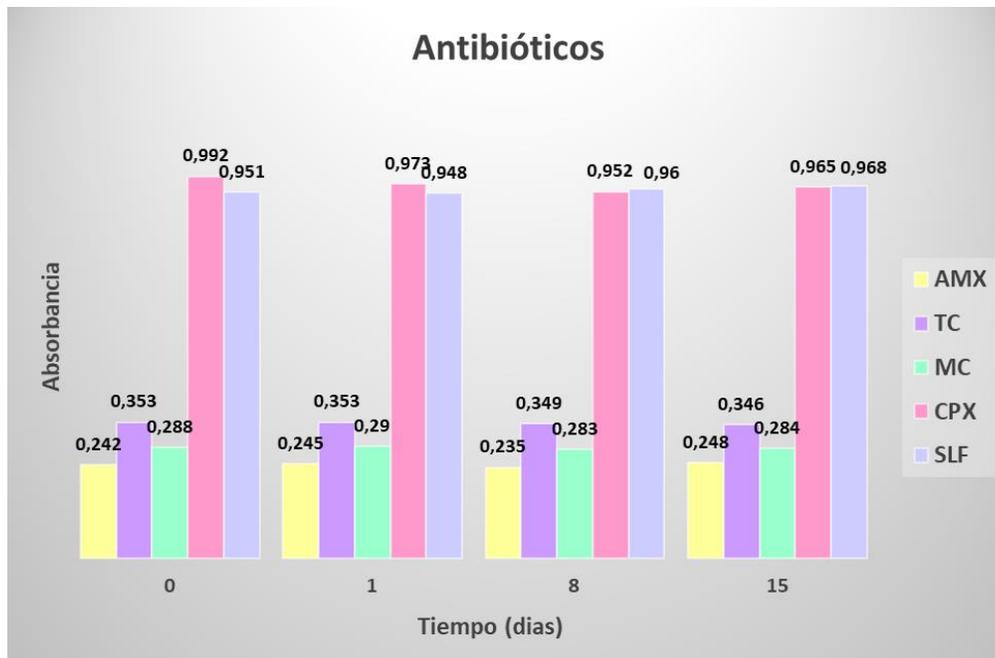
Depende de ciertos factores tales como condiciones de almacenamiento, exposición a la luz, cambios importantes de temperatura y humedad, entre otros. El incumplimiento de lo detallado anteriormente puede alterar el producto, por lo tanto, los estudios de estabilidad son una parte fundamental de todo el proceso de investigación y desarrollo de un producto farmacéutico (Fernández-mazarambroz, 2017).

### **Materiales y métodos**

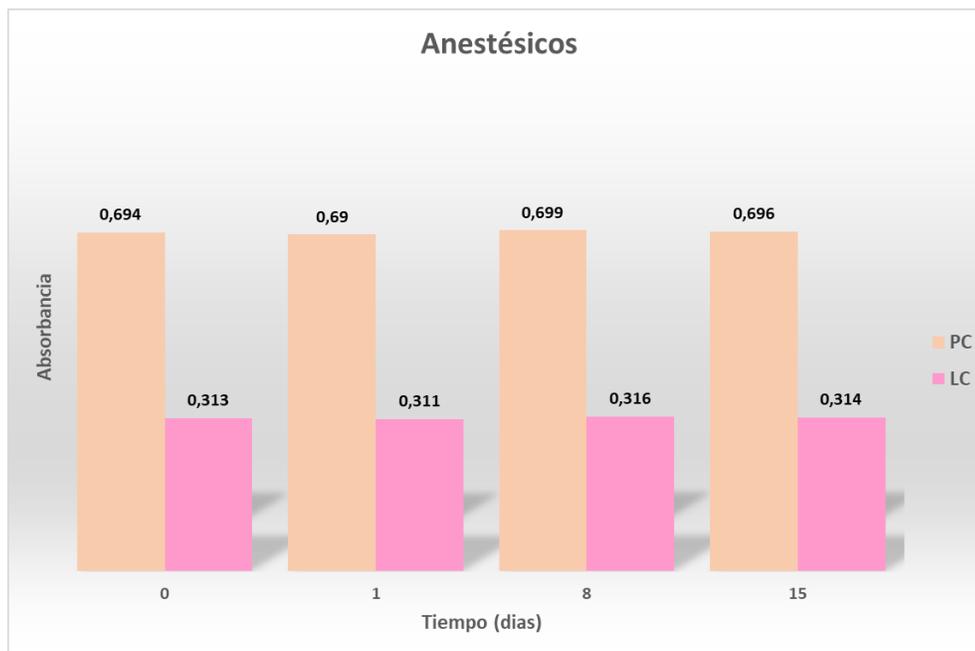
Se realizó para evaluar el comportamiento, en un dado tiempo, de distintos fármacos en solución acuosa. Debido a esto se puede ver si existe degradación natural propia de la sustancia en el medio. Las lecturas se efectuaron en el espectrofotómetro UV-vis T60, para soluciones de 10 ppm en un lapso total de 15 días desde el día en que se prepararon (tiempo=0).

### **Resultados y Conclusiones**

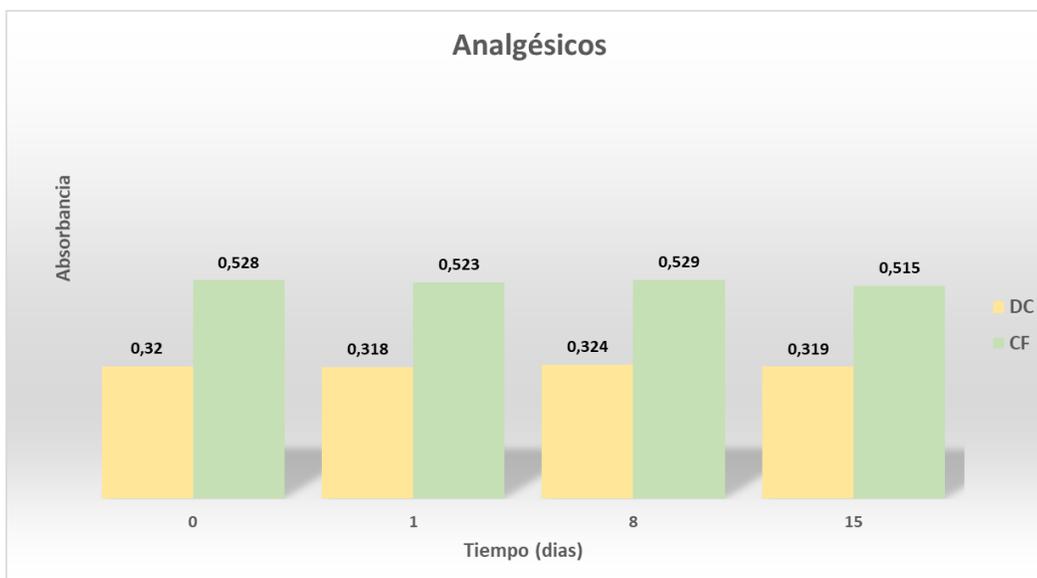
Las gráficas 23, 24 y 25 muestran los resultados.



*Figura 23: Análisis de Estabilidad por grupos: Antibióticos.*



*Figura 24: Análisis de Estabilidad por grupos: Anestésicos.*



*Figura 25: Análisis de Estabilidad por grupos: Analgésicos.*

Si se solapan los gráficos de los espectros de absorción de cada muestra para distintos tiempos, puede verse que no presentan grandes variaciones en su forma, por lo que puede concluirse que las muestras se comportan de manera estable en el tiempo de medición. Además, se calculó el error relativo de las absorbancias entre el día 0 (primer día que se preparó la solución) y el día 15 (último día de medición) para cada fármaco en solución. En la que la mayoría de estos se halló que el error era menor al 5 %, salvo el caso particular de la CPX y TC que presentaron errores entre el 6 y 8 %. Esto permite inferir que la AMX, MC, SLF, CF, PC, LC y DICLO son fármacos que pueden permanecer casi intactos por al menos 15 días en el medio donde sean vertidos, o bien, que se puede hacer uso de las soluciones por al menos 15 días garantizando que la muestra presente casi no se altera. La CPX y TC se degradan con mayor facilidad.

Como tendencia general, los antibióticos presentan los errores relativos más altos respecto de los anestésicos y analgésicos, aunque no es así para la AMX y SLF que son los dos de los cuatro fármacos más estables junto con la PC y LC.

### **3.6 Análisis de Adsorción y pH**

Cuando la superficie de un sólido se encuentra en contacto con un líquido o un gas se produce Adsorción, que se define como el enriquecimiento del fluido en la cercanía de la interfase. Este enriquecimiento puede ser de uno o más componentes y en este contexto una de las fases es

necesariamente sólida y otra fluida (líquido o gas). Muchos de estos procesos de adsorción incluyen la absorción, que resulta de la penetración del fluido en el sólido (Rouquerol et al., 2014).

Dentro de los muchos beneficios que presenta la adsorción, en este caso particular, se utiliza para facilitar la remoción de contaminantes del medio acuoso gracias a que las moléculas pueden ser atrapadas por el sólido en cuestión y extraídas del medio a descontaminar. Esto ocurre por la presencia de fuerzas intermoleculares desequilibradas en la superficie del sólido que ocasionan ya sea la atracción o bien la repulsión del contaminante en cuestión.

Según la IUPAC se define como adsorbato a la sustancia que se encuentra en estado adsorbido, adsorbible a la sustancia que se puede adsorber y que está presente en la fase fluida y Adsorbente al material sólido en donde ocurre la adsorción (Rouquerol et al., 2014). El tamaño de partícula del material soporte es lo que determina en mayor medida cómo será la adherencia del soluto en solución.

## Materiales y Métodos

Se pesaron 20 mg del material soporte en un tubo de ensayo, que luego se puso en contacto con 8 ml de solución de cada fármaco cuya concentración fue de 200 ppm. El tiempo de contacto fue de 24 hs, y luego de transcurridas las mismas, se procedió a la separación mediante la utilización de una centrífuga SORVAL. En este proceso se obtiene el sobrenadante, que es la solución que resulta del contacto del fármaco con la arcilla, cuya concentración será menor (o a lo sumo idéntica) ya que se espera que este último se haya adsorbido en alguna proporción en el adsorbente.



Una vez que se tiene el sobrenadante, por un lado, se procede a la lectura de la absorbancia y por otro del pH. Este último puede medirse del sobrenadante o bien del tubo que contiene la arcilla en solución, pero en este caso, los valores de pH se tomaron siempre del sobrenadante. Este mismo método se aplicó para cada uno de los nueve fármacos mencionados y las cuatro arcillas, tanto la natural, como las modificadas. Los datos de pH del material adsorbente se hallaron como resultado del contacto de 20 mg de las arcillas (todas ellas secadas por liofilización) con 8 ml de agua destilada a pH=5,41.

*Figura 26: pHmetro.*

## Resultados y Conclusiones

Seguidamente, se adjuntan los gráficos con toda la información perteneciente al pH y a la adsorción.

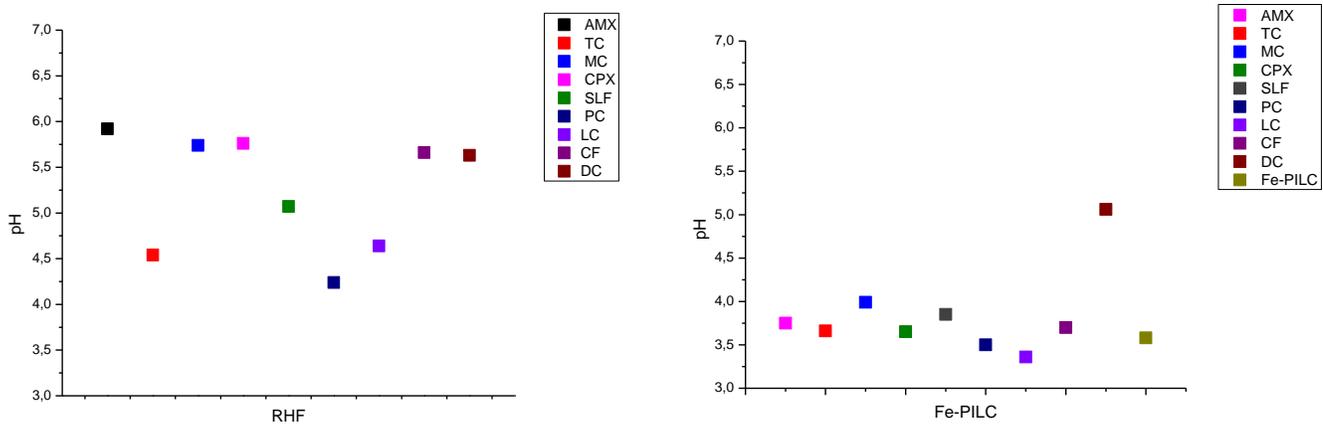


Figura 27 y 28: Valores de pH en solución de contacto con Arcila Natural y Pilareada de Hierro.

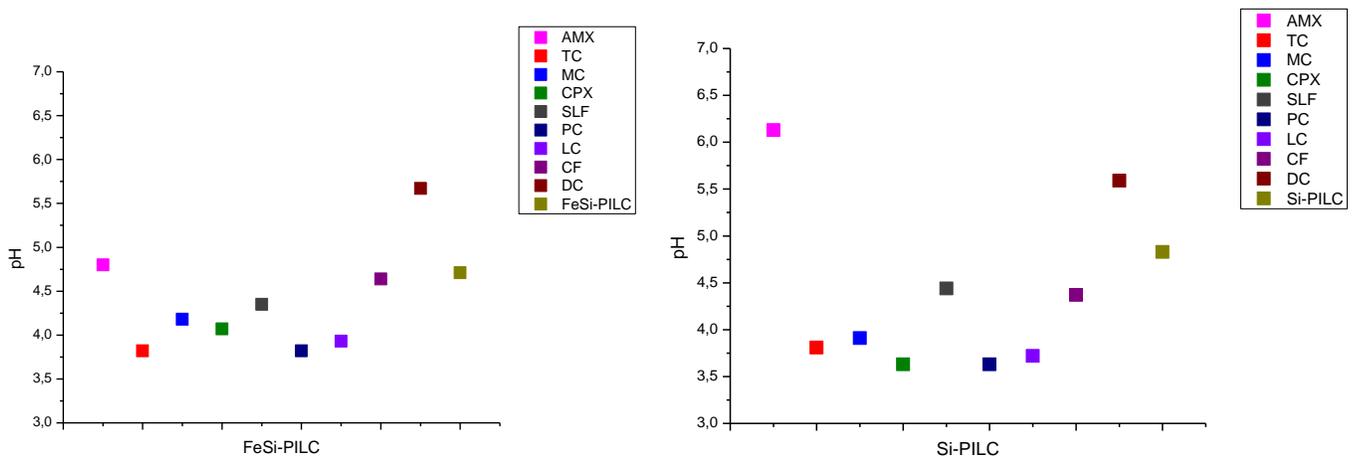


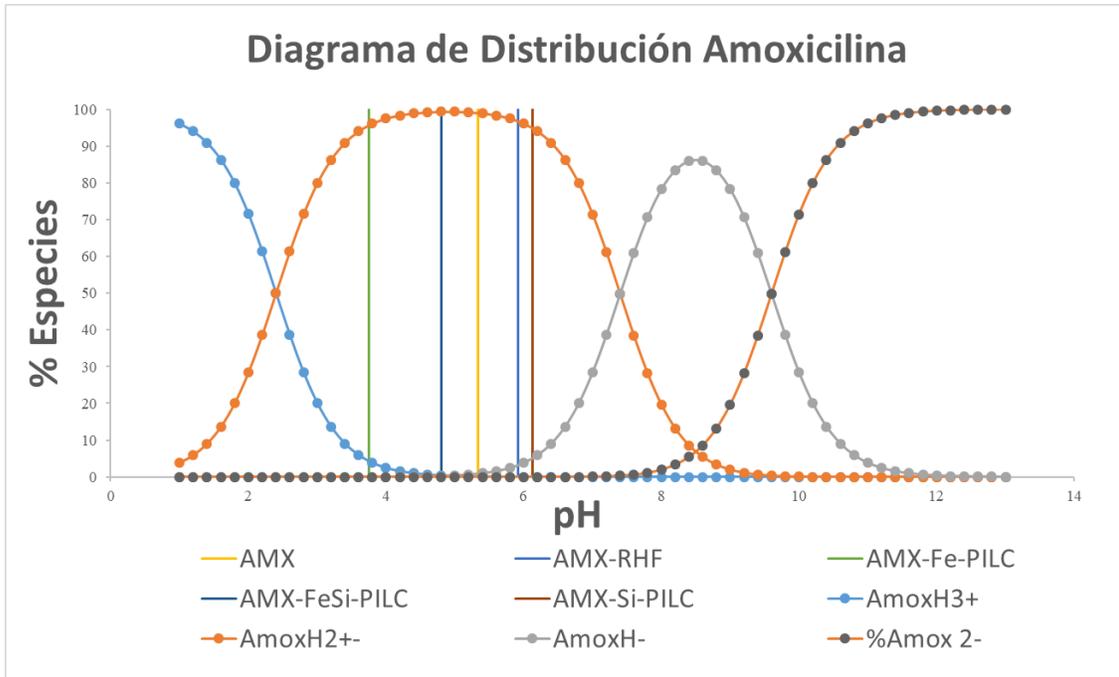
Figura 29 y 30: Valores de pH en solución de contacto con Arcila Pilareada de Hierro-Silicio y Pilareada de Silicio.

Se acotó el rango de pH entre 3 y 7 ya que las variaciones de éste se daban entre esos valores para todos los casos. A simple vista, la RHF es la que expone mayores fluctuaciones en los resultados obtenidos y se puede inferir cierta tendencia similar para la FeSi-PILC y Si-PILC.

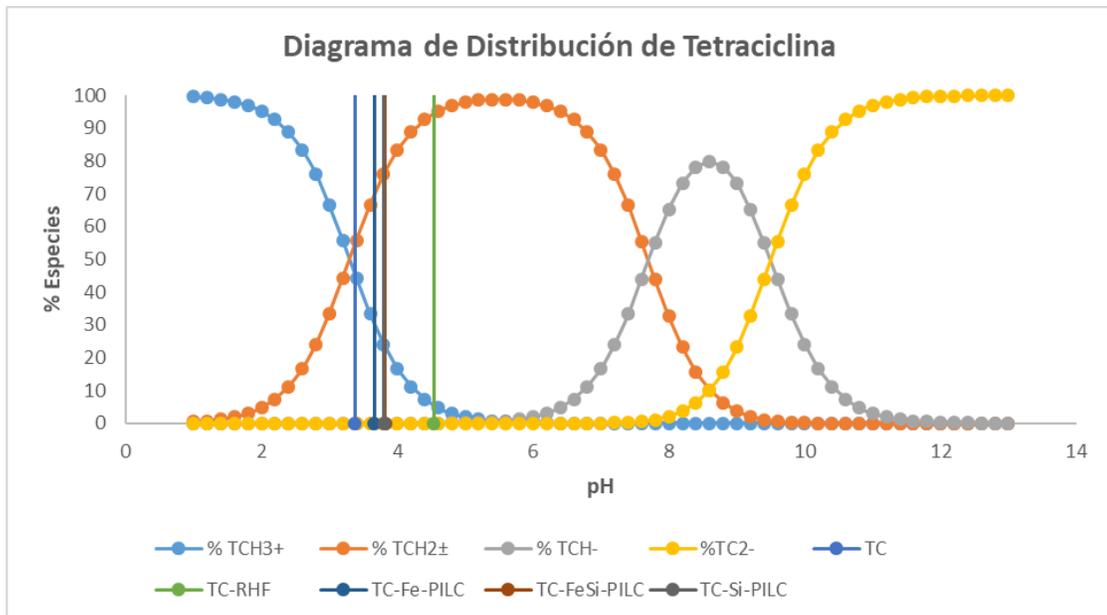
En la mayoría de los casos, el pH resultante del contacto de los fármacos con las arcillas modificadas disminuye frente al que se tiene con la natural. Es decir que los sobrenadantes provenientes de dichas arcillas son más ácidos y esto ocurre gracias a que se liberan protones al medio acuoso.

Especialmente los fármacos puestos en contacto con la Fe-PILC son los que presentaron un mayor descenso de pH en sus sobrenadantes, aspecto que puede estar asociado a los equilibrios que promueve la interacción de dicho adsorbente con la solución. Esto implica que durante el proceso se liberaron protones al medio acuoso. Por otra parte, las soluciones de sales de aluminio y de hierro son capaces de producir ionización en el agua, ya que se comportan como ácidos de Lewis, induciendo al agua a liberar protones al medio. Debido a esto, es que se cree que muy probablemente en la Fe-PILC este proceso ocurre más fuertemente que con las restantes. De algún modo, el hierro adicional presente en su estructura favorece los equilibrios de desprendimiento de protones y los desplaza hacia valores de pH de mayor acidez. En el caso particular del DICLO, resulta interesante ver que el pH se mantiene entre 5 a 5,5 en todos los casos, valores para los que siempre predomina la especie como anión deprotonado, siendo éste el que menos fluctuaciones presenta frente al resto de los fármacos.

Si se compara el pH de la solución de antibiótico de AMX, TC, MC y CPX antes y después del contacto, se tiene que con la arcilla natural el pH aumenta en todos los casos, pero presenta un comportamiento diferente y exclusivo para cada uno de estos fármacos en relación a las arcillas pilareadas. Para poder apreciar esto con mayor claridad, se elaboraron los diagramas de distribución de especies representados en las Figuras 31, 32, 33 y 34. Allí se indican con líneas verticales los respectivos valores de pH de los antibióticos puros en solución y de sus sobrenadantes obtenidos por centrifugación una vez alcanzados los equilibrios de adsorción. Los valores de pH resultantes en cada caso permiten predecir las especies presentes en dichos sistemas, y comparar los efectos ocasionados por la interacción con los adsorbentes, respecto de la situación original.



*Figura 31: Diagrama de Distribución de AMX con los pH de solución pura y sobrenadantes.*



*Figura 32: Diagrama de Distribución de TC con los pH de solución pura y sobrenadantes.*

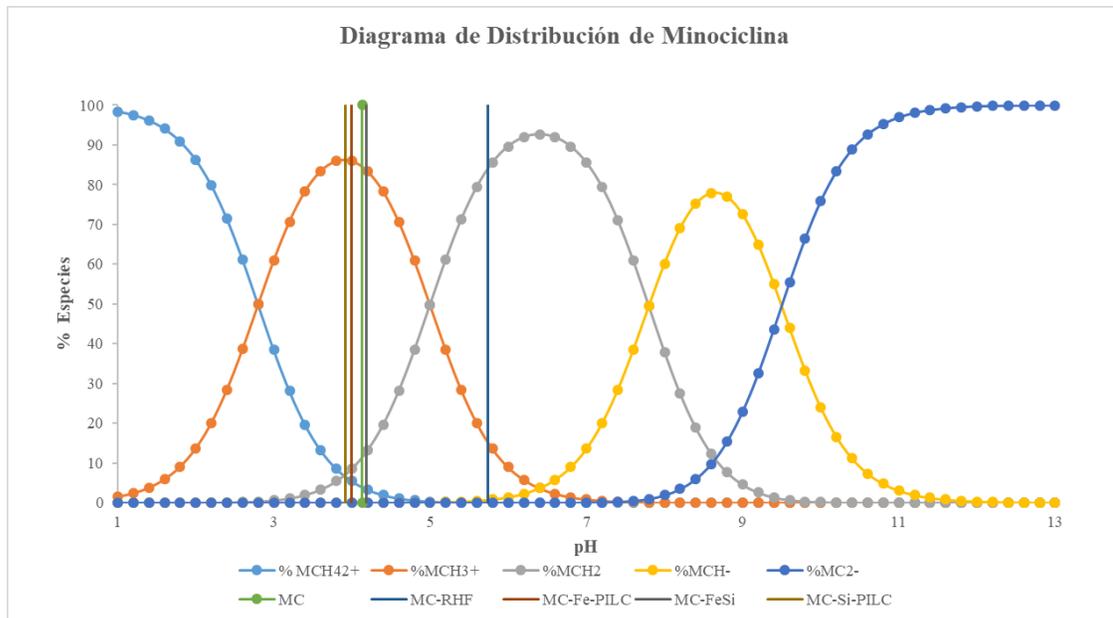


Figura 33: Diagrama de Distribución de MC con los pH de solución pura y sobrenadantes.

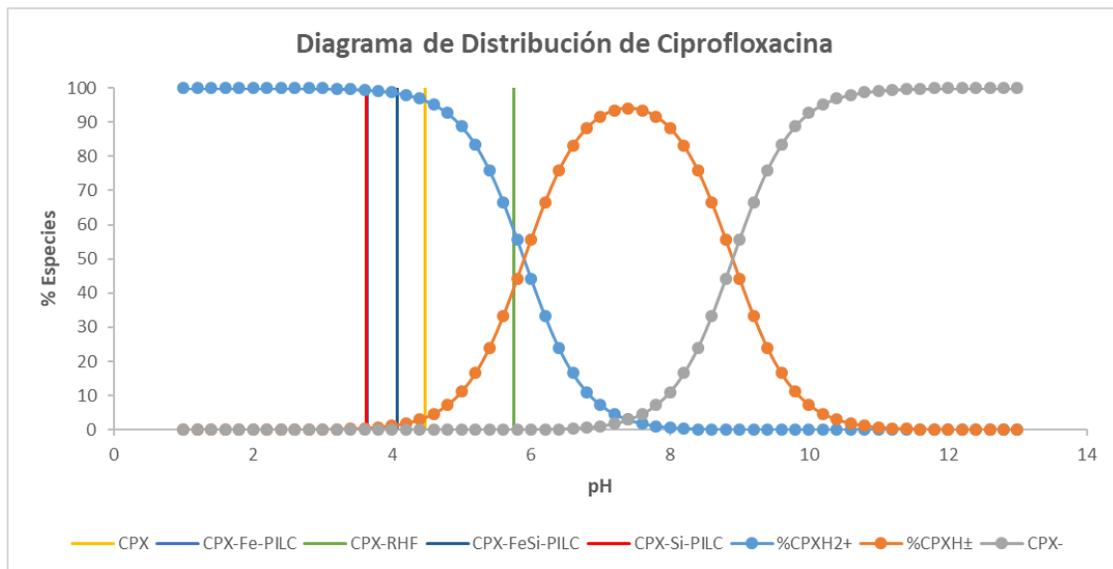
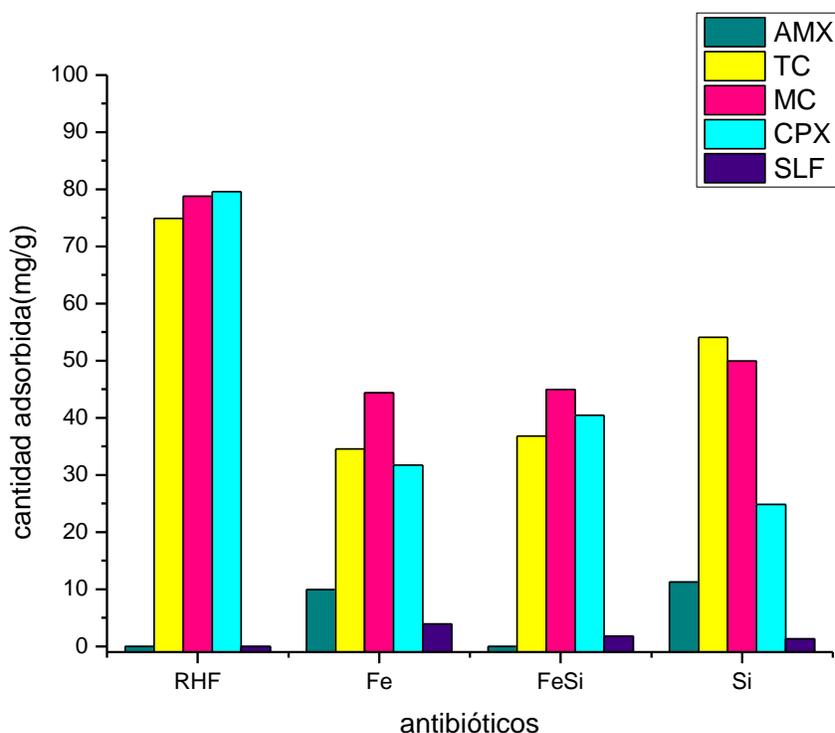


Figura 34: Diagrama de Distribución de CPX con los pH de solución pura y sobrenadantes.

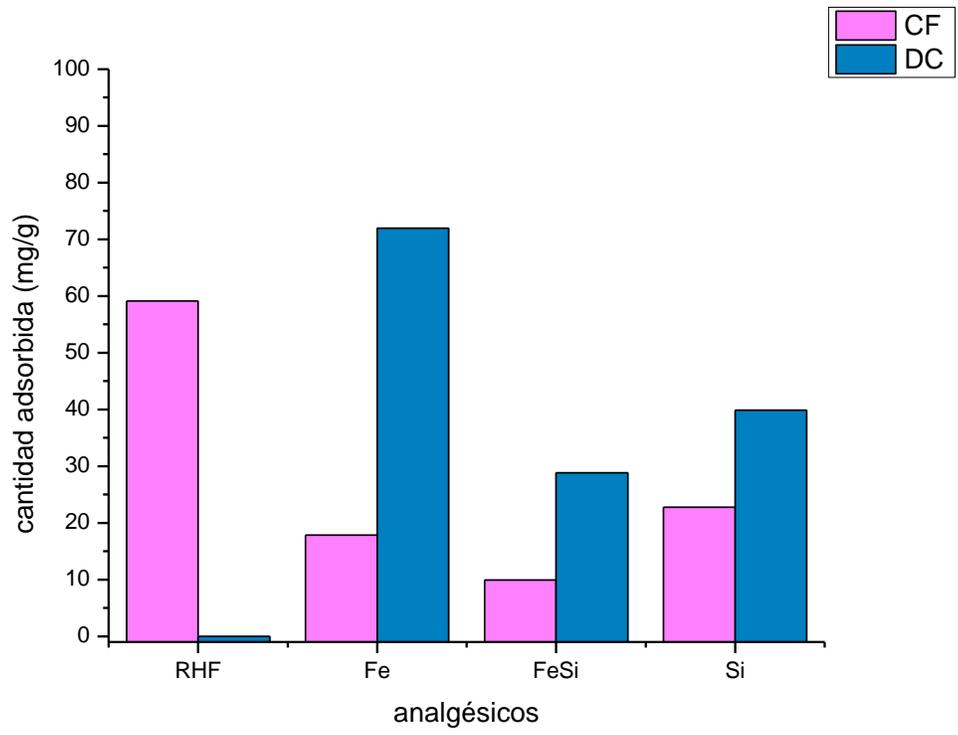
En el caso de la AMX, las arcillas pilareadas que contienen Fe en su estructura acidifican los sobrenadantes mientras que la natural y la de Si solo los alcaliniza. Además, en todos los contactos e

incluso con la amoxicilina en solución siempre se tiene la especie zwitteriónica en una proporción casi del 100 %. Inicialmente la TC se encuentra casi en un 50% de ambas especies (zwitterión y especie protonada), en cambio luego del contacto con la RHF predomina el zwitterión (casi alcanzando el 90%) y con las pilareadas este porcentaje disminuye aproximadamente al 70%. Aun así, las únicas dos especies presentes en solución antes y después del contacto son las dos ya mencionadas. La MC en solución y el sobrenadante resultante del contacto con las tres arcillas pilareadas, muestran que la especie allí presente es la protonada y sólo hubo cambios con la arcilla natural que presentó un poco menos del 90 % de la especie neutra, que es la zwitteriónica. Por último, la CPX mostró el mismo comportamiento que la MC, salvo que con la RHF el pH obtenido fue cercano al  $pka_1$ , por tanto, se halla la especie neutra en un 60% y la protonada en un 40%.

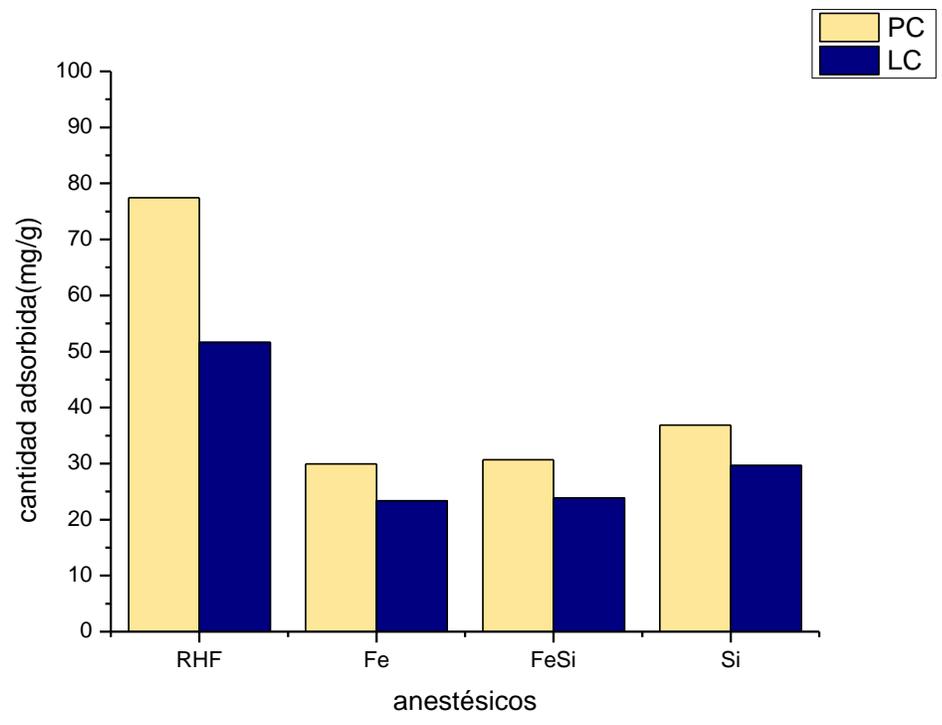
Las Figuras 35, 36 y 37 muestran datos de adsorción de cada grupo de fármacos, según la acción farmacológica que los diferencian.



*Figura 35: miligramo de antibiótico adsorbido por gramo de arcilla.*



*Figura 36: miligramo de analgésico adsorbido por gramo de arcilla.*



*Figura 37: miligramo de anestésico adsorbido por gramo de arcilla.*

Si bien el análisis se puede hacer de diferentes modos, se optó por agrupar los fármacos utilizados según su mecanismo de acción y compararlos entre sí.

En el caso de los antibióticos, tres de los cinco se adsorben en mayor medida en la arcilla natural respecto de las modificadas (60 mg de antibiótico adsorbido por cada gramo de material soporte involucrado). Si sólo se mira la cantidad adsorbida sin tener en cuenta otros factores como pueden ser las características de coagulación de las arcillas, la ppm en las que se hallan estos contaminantes en el medio como así también la probabilidad de encontrarlos en el mismo, se podría decir que resulta favorecida la remoción con RHF ya sea de la TC, MC o CPX. Sin embargo, las arcillas naturales resultan más dispersas en medio acuoso y por ello es más dificultosa su separación de dicho medio si se evalúa su uso para descontaminar con esta clase de materiales. Asumiendo esta última limitación en los materiales adsorbentes naturales, existe cierta competencia entre la AMX y SLF que no se absorben en la RHF pero si lo hacen en las arcillas pilareadas. Aquí es donde se adopta un criterio de elección entre estos dos antibióticos basado en el hecho de que la AMX es muy utilizada en la actualidad en numerosos tratamientos frente a la SLF, que, si bien aún existe comercialmente, no se le da un uso frecuente ya que representa a un grupo de antibióticos antiguos previos a la existencia de la AMX.

En el caso de los anestésicos, es notorio que la RHF funciona mejor que las tres pilareadas, como así también que la PC se adsorbe en mayor proporción en todas las arcillas frente a la LC. No se ha encontrado evidencia suficiente que justifique que uno de estos dos compuestos puede encontrarse más abundantemente que el otro en el medio, por lo que, si se tuviese que cuestionar un criterio de elección de uno frente a otro, sería basándose puramente en que las PILC sedimentan con mayor facilidad por ser más hidrofóbicas.

Los analgésicos son totalmente diferentes entre sí y con el resto, diferencia marcada por el DC que muestra la mayor adsorción en Fe-PILC de todos los fármacos analizados. Éste se adsorbe muy bien en las tres PILC y no lo hace en absoluto en la RHF, razón que lo pone en ventaja frente a todo el resto de los fármacos. No obstante, el análisis de adsorción y otras pruebas para DC ya se habían efectuado en otro trabajo de investigación, por lo que la AMX fue el fármaco elegido para análisis posteriores y como contaminante en cuestión, al que se pretendiese remover en lo posible, por completo.

## **4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE AMOXICILINA**

### ***4.1 Diagrama de Especies y Curva de Solubilidad***

Estructuralmente, las penicilinas están formadas por la fusión de los anillos betalactámico y tiazolidínico, originando el ácido 6-aminopenicilánico, con una cadena lateral en la posición 6 del anillo. Variando esta cadena se modifican propiedades y surge la diversidad de miembros de la familia. Son antibióticos potentes, de amplio espectro bactericida y baja toxicidad.

Los diagramas de especies son representaciones de la variación de las concentraciones de las especies presentes en solución en función del pH. Permiten conocer la especie que predomina según el pH del medio en que se encuentra y depende de los grupos protonables que tenga la molécula analizada. Las curvas de solubilidad muestran datos de la solubilidad (capacidad que tiene una sustancia de poder disolverse en otra llamada disolvente) en función del pH.

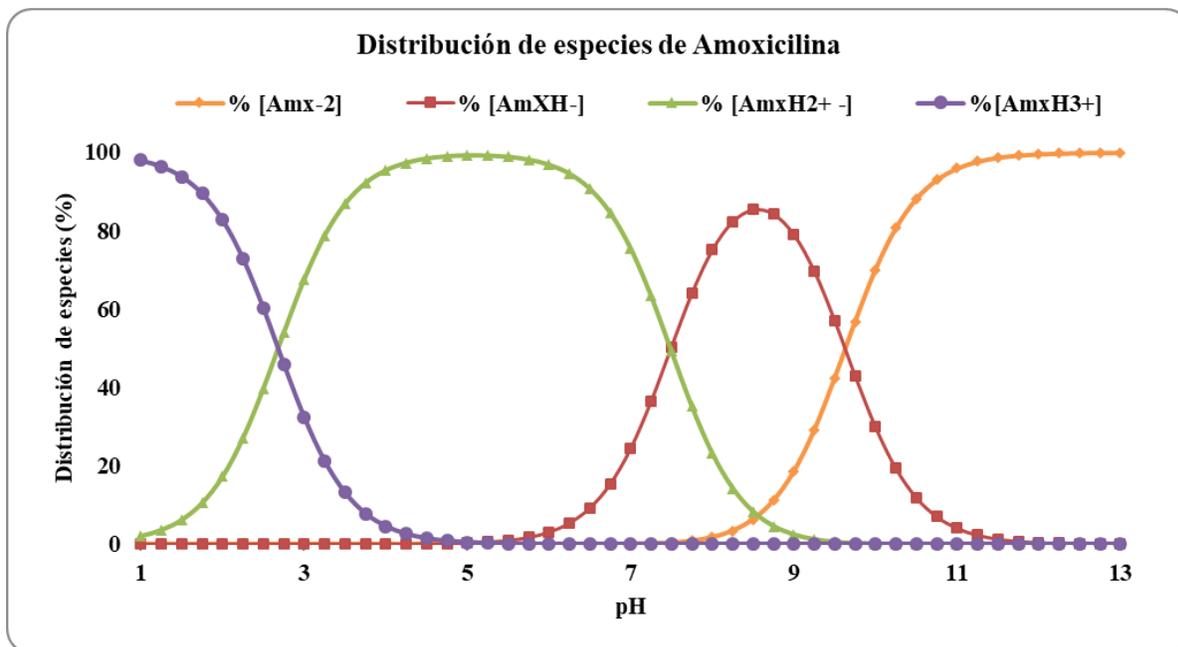
### **Materiales y Métodos**

Las especies de AMX presentes en solución sujetas a los distintos pH del medio se obtuvieron con el método propuesto por Del Piero (Del Piero, 2016).

La curva de solubilidad se construye con el fin de conocer su comportamiento en la fase acuosa. Para ello se colocaron 100 mg de amoxicilina en 6 tubos de ensayo, se le agregaron 8 ml de agua destilada a cada uno de ellos y luego se les modificó el pH agregando HCl o NaOH según necesidad.

### **Resultados y Conclusiones**

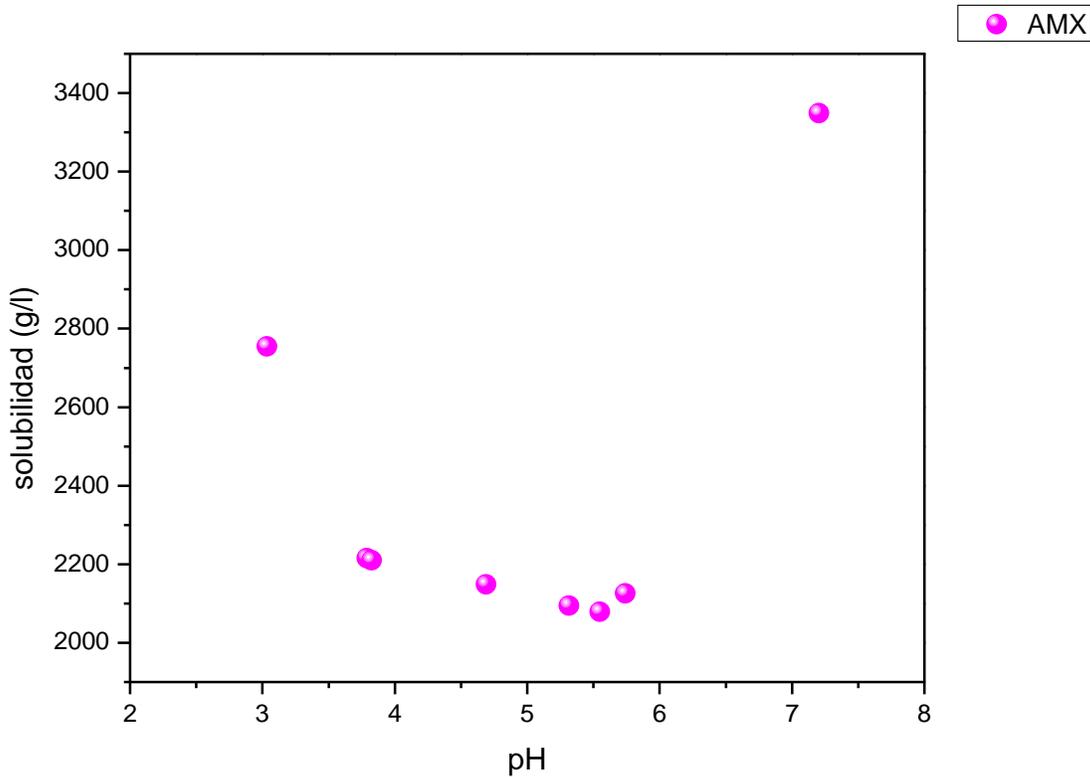
A continuación, el diagrama de especies representado en la Figura 38.



*Figura 38: Diagrama de Especies de la molécula de Amoxicilina*

La amoxicilina tiene tres valores de pKa que se corresponden con cuatro especies en solución dependiendo del pH del medio. A valores inferiores a 3,25 la especie se encuentra protonada y por encima de éste se origina la especie neutra (**AmxH<sub>2</sub><sup>+</sup>**) gracias a la desprotonación del grupo carboxilo COOH. El siguiente, en 7,5, se corresponde con la desprotonación del grupo amino NH<sub>3</sub><sup>+</sup> dando como resultado la especie aniónica (**AmxH<sup>-</sup>**) y por último en 9,5, se desprotona el grupo oxidrilo OH asociado a la especie catiónica (**Amx<sup>2-</sup>**).

La Figura 39 muestra en una curva como varía la solubilidad de la molécula de Amoxicilina a distintos pH.



*Figura 39: Curva de Solubilidad de Amoxicilina.*

En el rango de pH entre 4,7-5,5 se pone de manifiesto la condición de mínima solubilidad de la molécula, asociada al mayor porcentaje de la especie zwitteriónica. El valor de menor solubilidad fue de 2079 g/l a un pH de 5,5. Por debajo de 4,7 y por encima de 5,5 la solubilidad aumenta a causa de que la molécula se encuentra en forma iónica, en el primer caso con carga neta positiva y en el segundo con carga neta negativa, razón por la cual se favorece la solubilidad en medio acuoso (Roca Jalil, 2015).

## 4.2 *Isoterma de Adsorción de AMX en Fe-PILC*

La adsorción en solución se estima cuantificando la cantidad de soluto adsorbida en la interfaz sólido-líquido, midiendo la disminución en la concentración del soluto en solución una vez alcanzado el equilibrio y a una temperatura dada. La construcción de una Isoterma viene de expresar la cantidad adsorbida de soluto, en unidades de masa por unidad de masa de adsorbente, vs la concentración de soluto en solución (Yanquin, 2019).

Las isotermas de adsorción describen cómo el adsorbente interactúa con el adsorbato. La correlación de los resultados experimentales con el modelo de adsorción puede ayudar a explicar el mecanismo de adsorción y la heterogeneidad de la superficie del adsorbente (Gil et al., 2011). La Ecuación (2) lo describe las isotermas de adsorción:

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

donde  $q$  es la cantidad adsorbida de soluto por gramo de adsorbente (mg/g),  $V$  el volumen utilizado en la adsorción,  $C_i$  la concentración inicial de soluto en solución,  $C_{eq}$  la concentración de equilibrio del soluto en solución, luego del proceso de adsorción,  $m$  la cantidad de adsorbente en contacto con el adsorbible.

Las isotermas de adsorción en solución pueden ser clasificadas dentro de cuatro tipos fundamentales: tipo L, tipo S, tipo H y tipo C.

- *Tipo L (Langmuir)*: son similares a las isotermas tipo I de gas-sólido y se corresponden con sistemas de sistemas en los cuales se presenta una afinidad considerable entre el adsorbato y el adsorbente con baja competencia entre el primero y el adsorbible por la superficie del sólido. Este tipo de sistemas alcanza una meseta denominada “plateau”, producto de la disminución gradual de los sitios disponibles. En el proceso, el sólido se satura progresivamente, alcanzándose el máximo de la curva en el valor correspondiente a la meseta. En este punto se produce la máxima adsorción.
- *Tipo S (Sigmoidal)*: son similares a las isotermas tipo II de gas-sólido y se corresponden con sistemas de baja afinidad del adsorbato-adsorbente e interacciones notables entre adsorbato-adsorbato. Este tipo de adsorción se suele llamar adsorción cooperativa ya que una vez adsorbidas las moléculas de adsorbato en el sólido, éstas actúan como sitios activos para nuevas moléculas.
- *Tipo H (alta afinidad)*: pueden ser consideradas como un caso particular del tipo L con alta afinidad del adsorbato por el sólido y con un aumento pronunciado en la adsorción a bajas concentraciones.
- *Tipo C (constante de partición)*: son isotermas que se representan con una línea recta (isotermas lineales), en las que no hay variación del número de sitios activos, sino que estos

permanecen constantes hasta que se satura el adsorbente. En tal caso la superficie disponible para la adsorción se expande proporcionalmente a medida que la molécula se adsorbe.

Varios modelos matemáticos expresan las distintas formas de las isothermas que se hallan experimentalmente, los tres que aquí se mencionan son: Modelo de Langmuir, Ecuación de Freundlich, Modelo de Sips (Langmuir-Freundlich), todos válidos para sistemas sólido-líquido.

El Modelo de Langmuir se desarrolló inicialmente para sistemas gas-sólido bajo la suposición de que la adsorción solo ocurría en sitios específicos de la superficie del sólido. Por lo tanto, en cada sitio solo podía adsorberse una única molécula de adsorbato, no había interacción adsorbato-adsorbato y todos los sitios tenían el mismo calor de adsorción. Se representa con la Ecuación (3) (Limousin, 2007):

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

donde  $q$  es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente (mg/g),  $C_{eq}$  la concentración de equilibrio del adsorbible (mg/L),  $q_m$  la cantidad máxima del adsorbato en la monocapa (mg/g) y  $k$  la constante de disociación de Langmuir (L/mg).

El Modelo de Freundlich es empírico y se ajusta a sistemas sólido-líquido en los que la adsorción ocurre en multi-sitios, gracias a que los sitios disponibles en la superficie del sólido tienen energías diferentes. Aquí no hay saturación de la superficie del adsorbente, sino que la cantidad  $q$  aumenta ilimitadamente con el aumento de la concentración. La Ecuación (4) representa matemáticamente el modelo:

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

donde  $q$  y  $C_{eq}$  son los mismos parámetros que en el modelo anterior,  $k_F$  es la constante de Freundlich y  $n$  es la medida de la intensidad de adsorción (adimensional).

El Modelo de Sips es también conocido como Langmuir-Freundlich dado que la ecuación matemática que lo representa es una combinación de ambos modelos. Es también empírico, con superficie heterogénea y con sitios activos que interactúan con las moléculas de adsorbato, no existen interacciones adsorbato-adsorbato. La Ecuación (5) lo describe:

$$q = \frac{q_m (bC_{eq})^{1/n}}{1+(bC_{eq})^{1/n}} \quad (5)$$

donde b es el parámetro relacionado con la afinidad del adsorbato por la superficie del sólido (L/mg), n es el parámetro que representa la heterogeneidad del sistema, q<sub>m</sub> y C<sub>eq</sub> significan lo mismo que para el modelo de Langmuir.

## Materiales y Métodos

La Isoterma de Adsorción de AMX sobre Fe-PILC se construyó colocando 20 mg de arcilla pilareada con 8 ml de solución de antibiótico, dejando en contacto y agitación durante 24 hs, para luego de transcurrido ese tiempo centrifugar a 8000 rpm por 20 minutos y separar el sobrenadante que será leído posteriormente en el espectrofotómetro. Las concentraciones oscilan entre 50 y 1000, con un paso de 50 de 50 a 200 ppm y un paso de 100 desde 200 a 1000 ppm. Los pH oscilan entre 3,5 y 3,7, la molécula de amoxicilina se halla en la forma de zwitterión.

## Resultados y Conclusiones

Los resultados obtenidos para la adsorción de AMX en Fe-PILC se encuentran plasmados en la Figura 40, Isoterma de Adsorción.

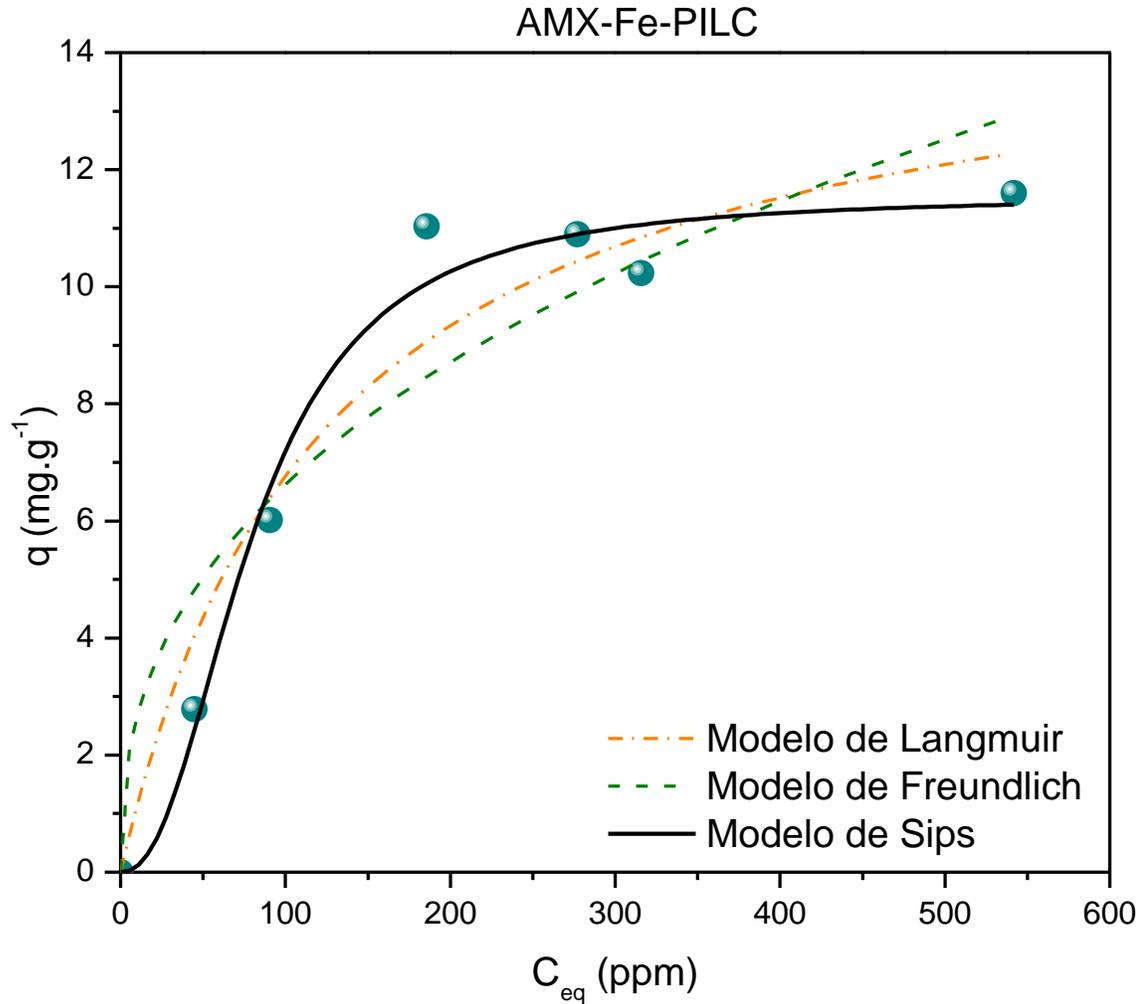


Figura 40: Isoterma de Adsorción de AMX en Fe-PILC.

Tabla 7: Resultado de Ajustes para la Isoterma AMX-FePILC según Metodo Langmuir, Freundlich y Sips.

Modelos	Parámetros	Valores
Langmuir	$q$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	15,0520
	$k$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	0,00816
	$R^2$	0,93868
Freundlich	$k$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	1,07132
	$n$	2,52786
	$R^2$	0,87308
Sips	$q$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	11,55311
	$b$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	0,01246
	$n$	0,44084
	$R^2$	<b>0,97565</b>

La Isoterma de Adsorción obtenida puede ser clasificada como Tipo L (Langmuir), en la que se presenta un aumento progresivo de la cantidad adsorbida a medida que aumenta la cantidad de soluto en solución, lo cual puede asociarse a la baja competencia entre el soluto y solvente por los sitios del sólido (Limousin, 2007). También se analiza la presencia de una leve “meseta” por encima de las 200 ppm, otra característica propia de dichas isothermas.

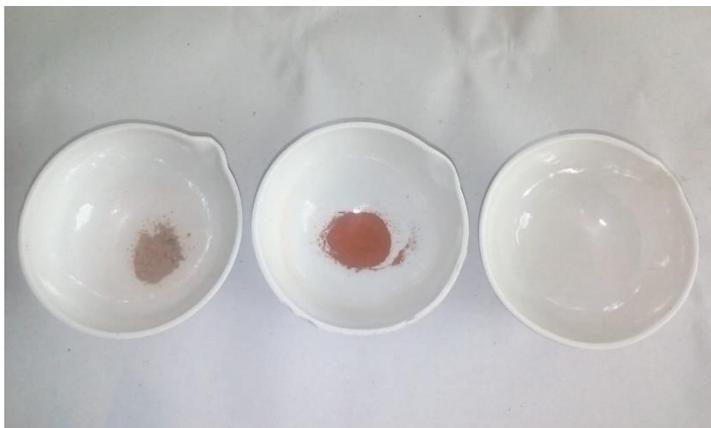
De los tres ajustes no lineales realizados, el valor de  $R^2$  pone en evidencia que el modelo de Sips es el que mejor describe a la isoterma del antibiótico sobre la arcilla pilareada de hierro. Por un lado,  $n$  es el parámetro asociado a la heterogeneidad del sistema, si adquiere el valor 1 el modelo de Sips se corresponde con el de Langmuir y el sistema será homogéneo. En este caso,  $n$  toma un valor de aproximadamente 0,44 lo que sugiere que el sistema es heterogéneo y esto trae aparejado que las moléculas de adsorbato pueden adsorberse en diferentes sitios activos.

De estudios preliminares de adsorción de AMX con otras arcillas pilareadas, se tiene que las moléculas de adsorbato interactúan con la superficie del sólido, pero también existe interacción de éstas con las moléculas ya adsorbidas, aunque esta última presenta limitaciones para su extensión. Además, al comparar la adsorción de AMX frente a otros fármacos, también se encontró que ésta se adsorbe comparativamente menos no solo en las arcillas naturales sino también en las modificadas. Este efecto puede estar sujeto al tamaño de la molécula de AMX, ya que por ser grande su difusión a través de los pilares se ve limitada en relación a moléculas de tamaño más pequeño ((Chauhan et al., 2019)(Chauhan et al., 2020)).

### ***4.3 Análisis de reutilización de los materiales adsorbentes***

Este análisis se realiza con el fin de comprobar si es posible la eliminación total o parcial de moléculas orgánicas (como es el caso de la amoxicilina) de la superficie del sólido en cuestión, sin que se altere su estructura. Como se enunció en varias oportunidades, una de las principales características de las arcillas pilareadas es su resistencia a altas temperaturas (estabilidad térmica), propiedad que las pone en ventaja frente a las naturales, si se piensa en eliminar el fármaco adsorbido mediante calcinación, ya que por tratarse de un compuesto orgánico podría ser eliminado mediante un tratamiento térmico que produce su combustión.

## Materiales y Métodos



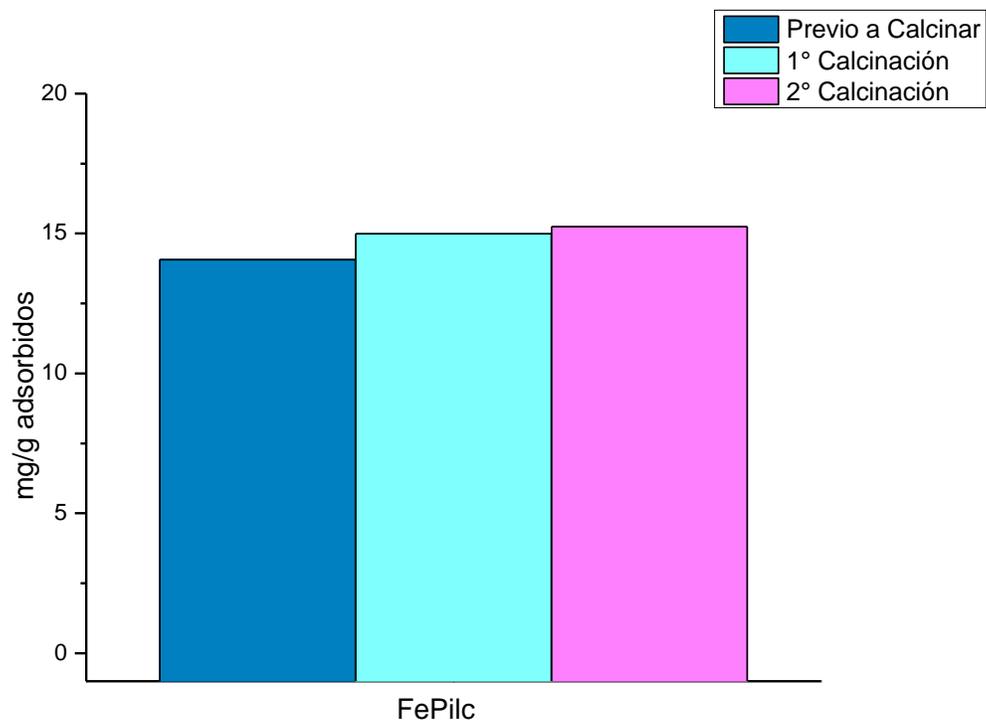
En una cápsula se juntaron restos de arcilla pilareada de hierro proveniente de experiencias anteriores de adsorción con amoxicilina (isoterma, cinética, etc). Luego y para garantizar que se adsorba toda la AMX posible en el material adsorbente, se puso en contacto la muestra con una solución de 900 ppm, ya que de la isoterma se tiene

*Figura 41: Muestras de Arcillas para la mufla.*

que la saturación se alcanza alrededor de las 600 ppm. Una vez transcurrido el tiempo necesario de contacto, se procedió a la calcinación de dicha muestra en una mufla Dhacel 101 PRG, a 500°C y una velocidad de calentamiento de 10°C /min, en la cual se mantuvo al menos 60 minutos. Acto seguido, los sólidos se molieron y tamizaron en una malla ASTM 200 de 75µm. Una vez enfriado el sólido, se puso en contacto con una solución de AMX de 600 ppm, para observar si la eliminación del antibiótico fue completa o si aún algo continuaba adherido, analizando la capacidad de adsorción luego de la calcinación. Este procedimiento se repitió dos veces y entre cada calcinación se realizaron las lecturas de los sobrenadantes resultantes de los contactos del sólido con AMX en el espectrofotómetro UV-Visible.

## Resultados y Conclusiones

El resultado de lo enunciado anteriormente se muestra en la Figura 42.



*Figura 42: Variación mg de AMX adsorbidos por gramo de arcilla anterior y posterior a cada calcinación.*

Existe un leve aumento de la amoxicilina tras las calcinaciones de la muestra con lo que se comprueba una vez más que la adsorción en las arcillas modificadas, considerando solo el caso particular de la amoxicilina, resulta mucho mejor que en la natural. Además, y corroborando el objetivo principal de todo este análisis, cabe destacar que la capacidad de adsorción de la arcilla pilareada se mantiene casi constante tras las calcinaciones, permitiendo así su reutilización.

Con las calcinaciones se acentúa la disminución de los pesos de las dos muestras de arcillas, sin embargo, el análisis de la variación del peso en las muestras de amoxicilina es diferente ya que aquí el foco está en la cantidad de antibiótico eliminado. En el caso de las arcillas, en ambos casos la oscilación del peso se asocia a una pérdida de agua presente en su estructura. Existen dos tipos de aguas: el agua fisisorbida y el agua generada por condensación de hidroxilos estructurales, cuya cantidad varía según la especie a la que pertenece el mineral, cantidad y tipo de cationes en la interlamina, ordenamiento de las láminas y cómo éstas atrapan a las moléculas de agua como así también de la presión parcial de vapor de agua de la atmósfera (Roca Jalil, 2015).

Las montmorillonitas tienen un alto contenido de moléculas de agua retenida y grupos oxhidrilos. Según análisis termogravimétricos, los distintos tipos de agua se eliminan a temperaturas diferentes (Roca Jalil, 2015). Para este caso como se trabajó en un rango entre 20 y 500 °C, posiblemente solo se eliminó el agua de hidratación (fisisorbida), dado que el rango de eliminación de la misma está entre los 60 y 600 °C. Este tipo de agua en particular puede hallarse ya sea entre las láminas, en la superficie externa o hidratando los cationes de cambio.

#### 4.4 IR: Caracterización de complejos

En este trabajo, la espectroscopia de infrarrojo se aplicó con el fin de caracterizar los complejos antes mencionados, además de comparar sus espectros con los del antibiótico y arcillas, para visualizar si se encuentra presente la molécula de AMX luego de calcinarlos. El espectro de infrarrojo se puede registrar utilizando muestras sólidas, líquidas o gaseosas. En el caso de las muestras sólidas (como minerales arcillosos y sus derivados pilareados), debe realizarse antes un tratamiento previo en el que el material en estudio es transformado en una pastilla, capaz de ser analizada por el equipo.

#### Materiales y Métodos

A diferencia de las lecturas tomadas con espectrofotómetro UV-Visible, las de IR se toman partiendo de una pastilla que se arma triturando y mezclando el material de interés en bromuro de potasio (KBr, transparente al infrarrojo) hasta conseguir una mezcla homogénea a una concentración de la muestra de 1%p/p. La mezcla obtenida se coloca entonces en un molde, y se la somete a una presión de 8 Tcm<sup>-2</sup> con ayuda de una prensa que permite obtener un disco translúcido: pastilla que posteriormente se coloca en el porta muestras propio del equipo, espectrofotómetro Infracum FT-08.

Finalmente, la pastilla es irradiada por una fuente de radiación IR que utiliza 2 haces: uno pasa por la muestra, y el otro es el haz de referencia. La frecuencia absorbida por la muestra es medida mediante un detector. En los espectros de infrarrojo se representa el porcentaje de transmitancia (%T) en función de la frecuencia irradiada ( $\nu$ ). Dicho porcentaje es calculado a partir de la intensidad relativa del haz que atraviesa la muestra, según indica la Ecuación (7).

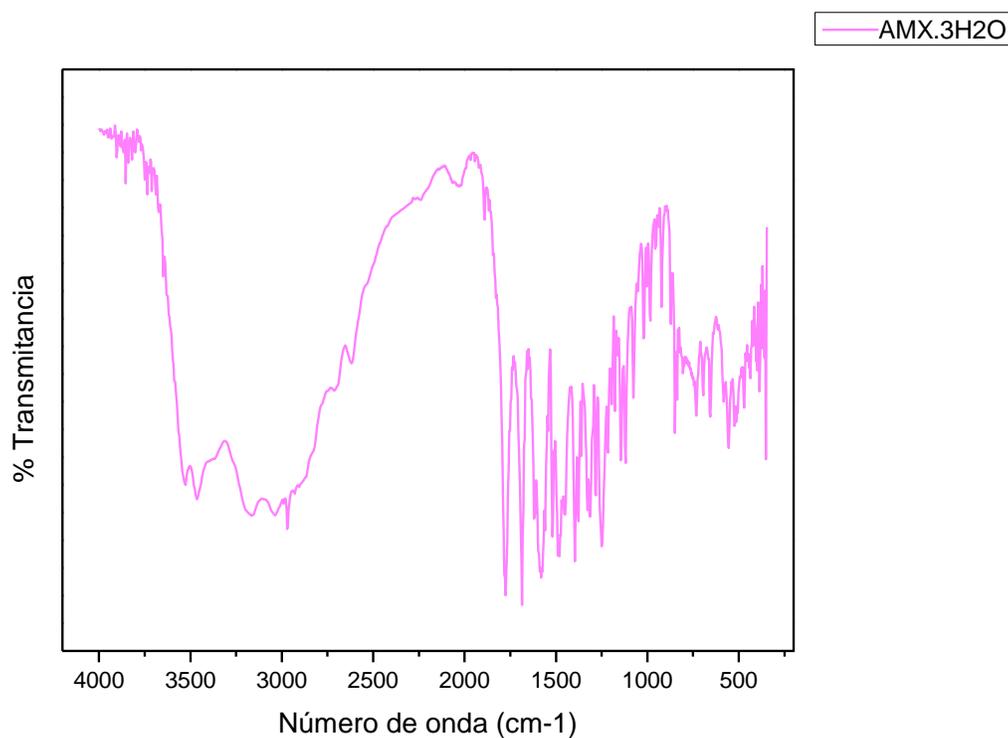
$$\%T = 100 \left( \frac{I_m}{I_0} \right)_{\nu} \quad (7)$$

donde %T es el porcentaje de transmitancia,  $I_m$  es la intensidad medida a través de la muestra y  $I_0$  la intensidad de la radiación.

Al análisis de los espectros de infrarrojo para las RHF y Fe-PILC detallados en el Capítulo 2, se le sumó el de las siguientes muestras: AMX, Iso-FePilc que es el punto de la isoterma a 600ppm, COMPLEJO que es la muestra resultante del contacto entre la arcilla proveniente de la primera calcinación y una solución de antibiótico de 600ppm y por último CALCINADO que es la muestra obtenida después de la segunda calcinación. Los mismos se obtuvieron con transformada de Fourier (FTIR), con frecuencias en el rango de analizado fue de 300-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## Resultados y Conclusiones

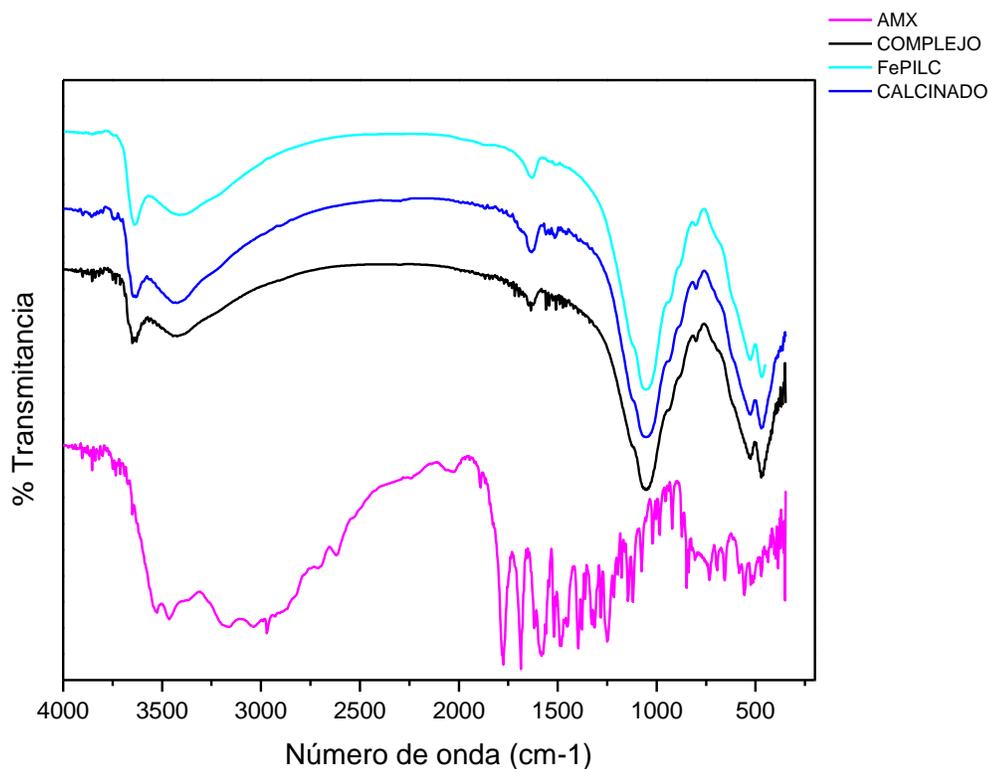
A continuación, las muestras de IR:



*Figura 43: Espectro de Infrarrojo de la molécula de AMX.*

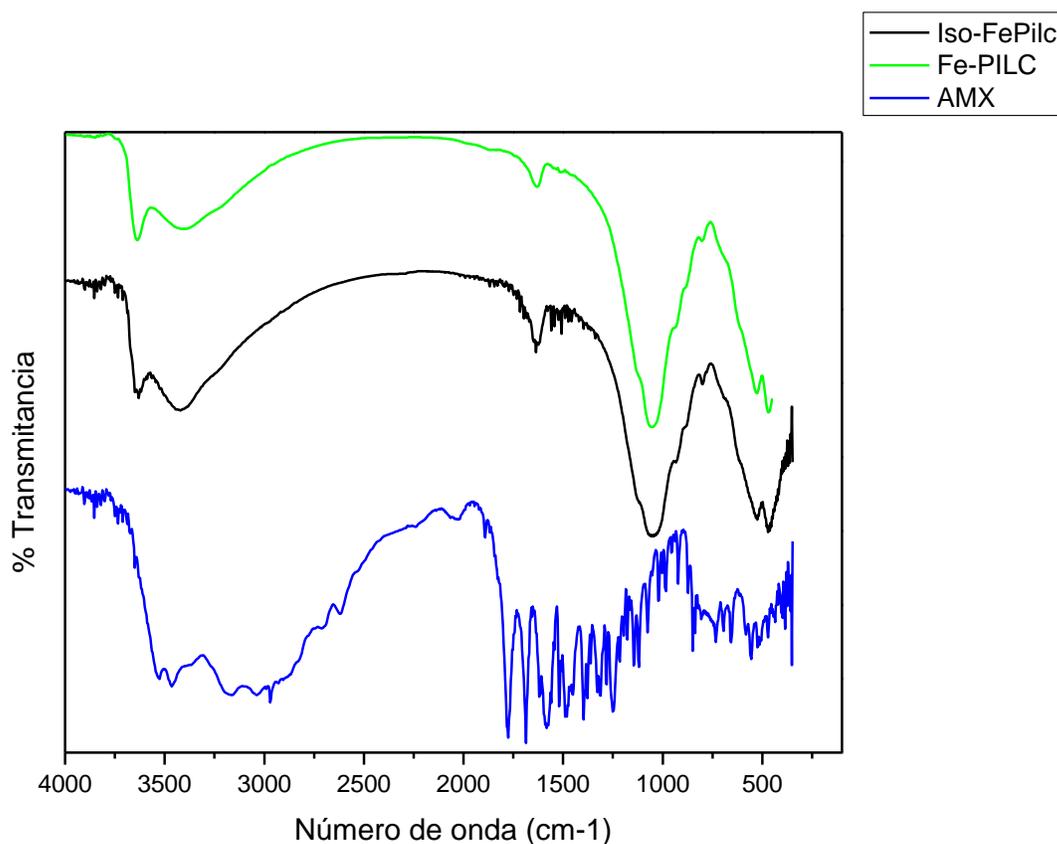
Las vibraciones de los enlaces C=O muestran señales intensas en el espectro debido a que se genera un cambio considerable en el momento dipolar de la molécula por este tipo de vibraciones. Estas se presentan alrededor del 1776 y 1688  $\text{cm}^{-1}$ . Otras señales no menos importantes, y que corresponden a estiramientos de los enlaces O-H, son las de 3550-3400  $\text{cm}^{-1}$ , en particular en el espectro de la AMX se observan señales en 3650-3610  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a alcoholes y fenoles (Rojo, 2000). Si bien puede ser engorroso distinguirlas por estar muy juntas entre sí y por no ser tan pronunciadas como las anteriores, son muy convenientes si se desea evaluar la presencia de AMX en las muestras de complejos analizadas aquí.

Alrededor de los 3200 y los 2500  $\text{cm}^{-1}$  las bandas son más espaciadas y de baja intensidad, y se asocian a grupos  $\text{NH}_3^+$  en la molécula. Luego, en 1482  $\text{cm}^{-1}$  se intensifican las señales producto del estiramiento de los enlaces N-C y N-H, y en 1582  $\text{cm}^{-1}$  por flexión de vibración de los enlaces  $\text{COO}^-$ . Los anillos aromáticos ocasionan señales de alta intensidad a 1519  $\text{cm}^{-1}$ , y en particular el anillo de benceno lo hace a 852  $\text{cm}^{-1}$ .



*Figura 44: Análisis de bandas presentes en el complejo de adsorción y en la muestra posterior a la segunda calcinación.*

Los primeros tres espectros situados en la parte superior del gráfico son similares entre sí, salvo algunas señales presentes en la región situada aproximadamente entre  $1650-1050\text{ cm}^{-1}$  y por encima de los  $3600\text{ cm}^{-1}$  que no se observan tan marcadamente en la pilareada. Dicha similitud puede asociarse a que la cantidad adsorbida de AMX no alcanza a presentar señales detectables, ya que se sabe de experiencias anteriores que dicha cantidad es de aproximadamente  $12\text{ mg/g}$  de arcilla. Como en la construcción de la pastilla para el IR se utilizó una cantidad muy pequeña de muestra (aproximadamente  $1,5\text{ mg}$ ), la detección mediante este método es casi improbable.



*Figura 45: Análisis de bandas de AMX presentes en Iso-FePILC, correspondiente a la Isoterma de Adsorción.*

Con el propósito de conocer un poco más sobre lo mencionado en análisis anterior, se analiza el espectro de infrarrojo a una muestra de la Isoterma de Adsorción. Aquí también se observa que el comportamiento es el mismo, un espectro similar al de la arcilla pilareada. Si bien la gráfica asociada a Iso-FePILC presenta señales más agudas que las de la Figura 44, esto se debe a que esta última se graficó con un proceso de suavizado (smooth). Por lo demás, las señales de la AMX son muchas y resulta complejo poder realizar un análisis más minucioso de cada una de las señales en este tipo de espectros,

razón por lo que se propone el desafío de efectuar a futuro otro tipo de ensayos para poder entender con más claridad que es lo que ocurre al calcinar las muestras.

#### 4.5 *Estudios cinéticos de Adsorción de AMX en Fe-PILC*

Una cinética de adsorción describe la velocidad con la que el adsorbato (AMX) se adsorbe en el adsorbente (Fe-PILC). Brinda información de los mecanismos, etapas controlantes como así también el tiempo óptimo necesario para que el sistema alcance el equilibrio (Yanquin, 2019).

Estos métodos pueden ser controlados tanto por procesos difusivos como por interacciones químicas asociadas con la energía de activación. En los primeros, la cinética se fundamenta en la capacidad que tienen las moléculas de difundir en el sólido y esto deriva en ciertas etapas: i) la difusión del adsorbible desde el seno del líquido y después a través de la “película” que rodea el sólido, estas se asumen muy rápidas, por lo tanto, no son etapas controlantes para la velocidad. ii) la difusión intra-partícula. iii) la adsorción del adsorbato sobre la superficie (Yanquin, 2019).

En el segundo grupo se encuentran aquellos en que la cinética se encuentra gobernada por la capacidad de adsorción del adsorbente (Roca Jalil, 2015). Numerosas investigaciones se han puesto en marcha para modelizar las cinéticas de adsorción, tal es el caso de los modelos de pseudo-primero y segundo orden planteados para sistemas coloidales, que son los empleados en este trabajo (Bujdák, 2020).

El modelo de Lagergren´s expresa las siguientes ecuaciones para cinéticas de Pseudo-primero orden, Ecuación (8), y de Pseudo-segundo orden, Ecuación (9):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_s - q) \quad (8)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_s - q)^2 \quad (9)$$

Si se integran ambas ecuaciones entre  $t=0$  y  $t=t$  (tiempo inicial y final) y  $q=0$  y  $q=qt$  (cantidad adsorbida inicial y final), la Ecuación (8) se transforma en la (10) y la Ecuación (9) en la (11) (Azizian, 2004):

$$q_t = q_e(1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (10)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (11)$$

donde  $q_t$  es la cantidad adsorbida en un  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y  $k_1$  es la constante asociada a la velocidad de adsorción del modelo de Pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $k_2$  es la asociada al modelo de Pseudo-segundo orden ( $\text{min}^{-1}$ ) (Ho, 2006).

## Materiales y Métodos

Las cinéticas de adsorción se efectuaron con dos soluciones de AMX, una de 800 ppm y otra de 200 ppm, sobre la arcilla pilareada de hierro. El tiempo de contacto empleado fue entre 1 y 24 hs dado que estudios previos mostraron que el equilibrio en la adsorción de compuestos orgánicos sobre arcillas pilareadas con hierro, aluminio y circonio no superaban las 24hs (Roca Jalil, 2015). No se modificó el pH de las soluciones, por lo que éste se mantuvo entre los 3,6 y 3,9, a 20°C. Los sólidos se separaron por filtrado con filtros de nitrato celulosa de 0,45  $\mu\text{m}$ .

## Resultados y Conclusiones

Si bien los datos obtenidos no fueron suficientes como para concluir la experiencia, cabe destacar que se logró la máxima adsorción del antibiótico luego de transcurridas las 4 hs de contacto. De otras investigaciones se observó que la AMX presentó la misma tendencia a adsorberse más en la arcilla pilareada que en la natural, a pesar de que la cantidad adsorbida no fuese tan significativa como si lo es en el caso de los otros fármacos (información que puede verificarse en los gráficos de adsorción presentados antes en la sección anterior) (Chauhan et al., 2020).

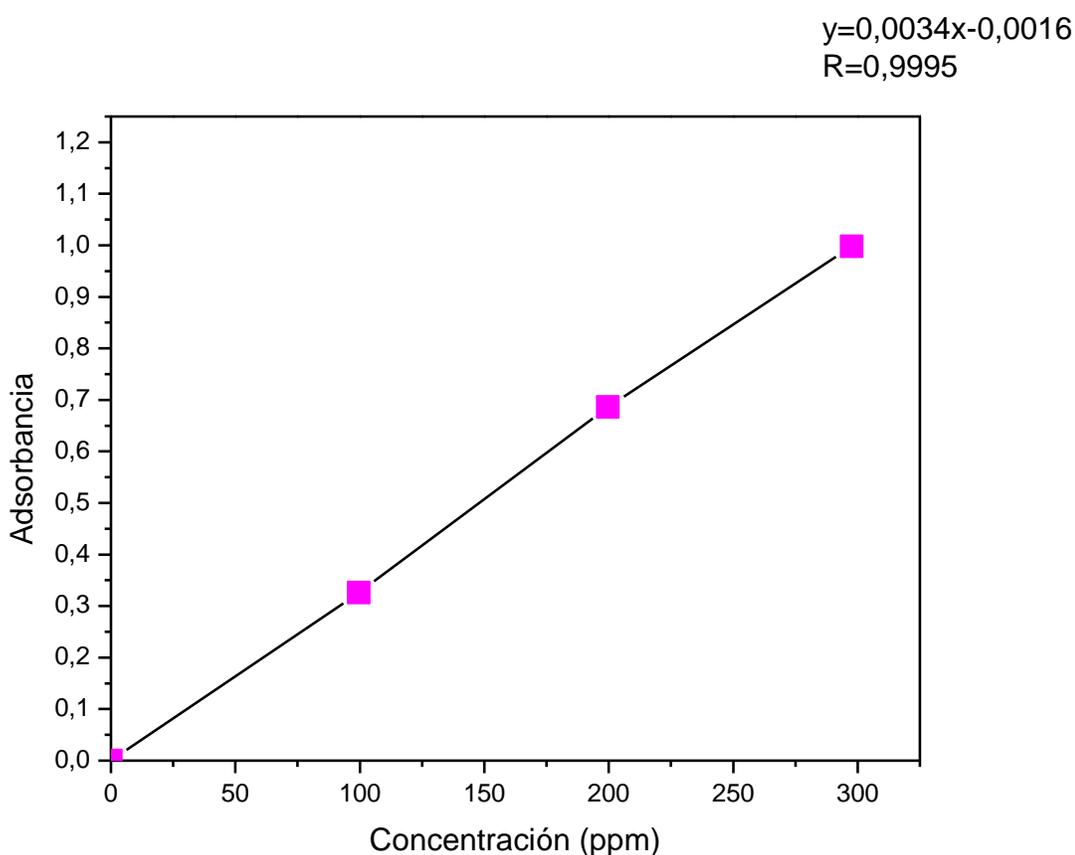
### 4.6 Cambio de pH

Las pruebas de adsorción a distintos valores de pH resultan provechosas a la hora de evaluar el comportamiento del sistema ya que permite seleccionar el óptimo, teniendo en cuenta el cambio en la carga neta de la molécula con la variación del mismo, tal como se mostró en el diagrama de especies, Figura 34, para el caso de AMX.

En esta oportunidad, se pretendió visualizar si existía variación en la cantidad adsorbida del fármaco en la arcilla, en un medio básico ya que todo el resto de las pruebas de adsorción se realizaron a pH

ácidos, además de analizar si daba un aumento significativo en el pH del sobrenadante (por encima de 7). Para ello se elevó el pH de la solución de contacto a 8,5 para obtener la especie  $\text{AmXH}^-$ , pH que disminuyó luego de transcurrido el tiempo de contacto volviéndose nuevamente ácido.

El método de adsorción a un pH de 8,5 fue el mismo que el utilizado para el pH de la solución sin modificar, y para ello fue necesaria la construcción de una nueva curva de calibración. Se prepararon tres soluciones a distintas concentraciones y luego se les ajustó el pH adicionando dos soluciones, NaOH y HCl. Se recalcularon las concentraciones de partida dado que hubo un aumento de volumen, consecuencia del agregado de las soluciones.



*Figura 46: Curva de Calibración de AMX a pH=8.5.*

## Materiales y Métodos

Se puso en contacto 8 ml de una solución de AMX de 200 ppm a pH=8,5 con 20 mg de arcilla Fe-PILC a 20°C y al cabo de 24 hs se separó la arcilla del medio de adsorción mediante centrifugación.

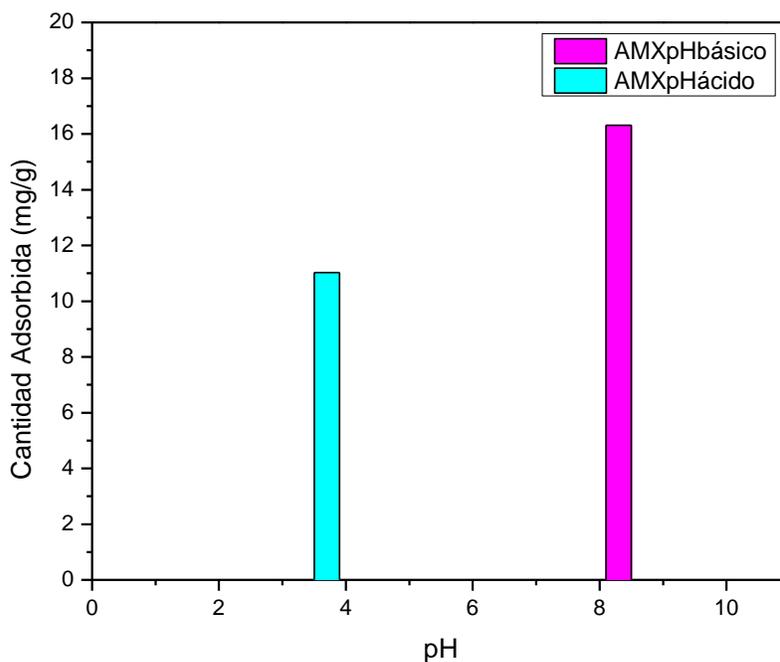
## Resultados y Conclusiones

Los resultados obtenidos del promedio de los tubos se presentan en la Figura 47, comparativamente con el extraído de la isoterma a pH=3,5.

A pH ácido predomina la especie zwitteriónica y a pH básico la especie cargada negativamente (con una carga negativa). Si bien el aumento de pH incrementó la adsorción de AMX de 11,03 mg adsorbidos/g de arcilla a 16,3 mg adsorbidos/g de arcilla, los pH medidos en ambos sobrenadantes resultaron una vez más menores a 7 (ácidos).

A pesar de esto, se encontró en bibliografía (Roca Jalil, 2015) que experiencias similares de adsorción (mismo agente adsorbente pero distinto antibiótico) arrojó también resultados inesperados, donde la especie neutra se adsorbía en mayor proporción que la cargada positivamente.

Esto podría estar asociado a una interacción no electrostática entre el adsorbente y la molécula, como la formación de un enlace entre un grupo funcional de la molécula y la estructura de la arcilla.



*Figura 47: Cantidad Adsorbida de antibiótico en Fe-PILC a pH ácido y básico.*

## **5.PROTOTIPO A MICRO ESCALA: COLUMNA DE ADSORCIÓN**

Este apartado pretende interiorizar el funcionamiento de columnas de lecho fijo, a microescala. Si bien la expectativa era llevar a cabo la investigación práctica de éstos, diversas circunstancias externas impidieron poder hacerlo por lo tanto los procedimientos y datos que se mencionen a continuación son extraídos de investigaciones de terceros.

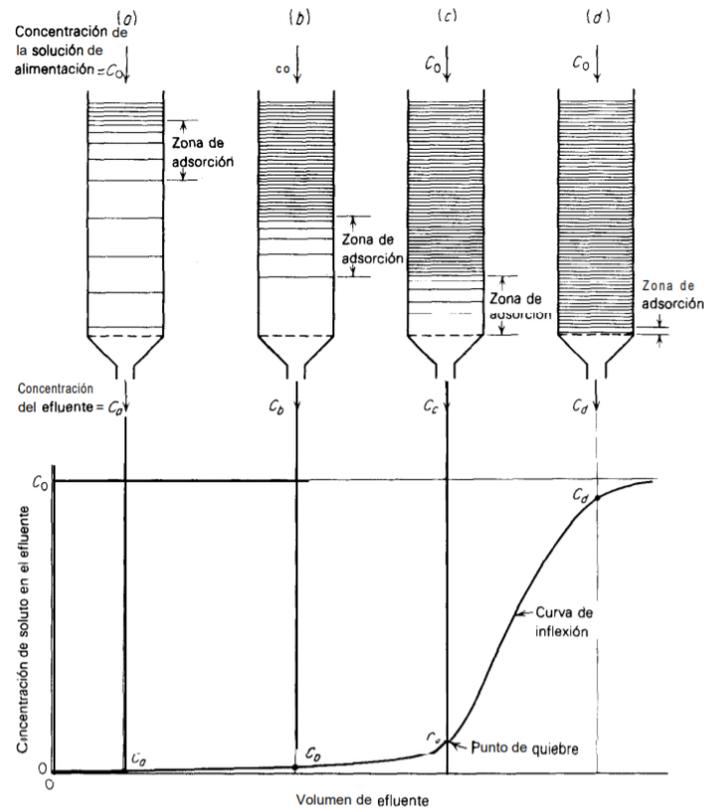
Los resultados obtenidos hasta aquí aplican solo a procesos del tipo Batch (sistemas cerrados), y por cuanto no son eficientes en continuos (sistemas abiertos), se investigan nuevos datos en términos de curvas de avance. Los últimos son métodos más sencillos y efectivos, no generan subproductos tóxicos (como si suele suceder en el caso de algunos procesos batch), son fáciles de llevar desde una escala de laboratorio a una industrial y, por último, se pueden tratar grandes volúmenes de efluentes contaminados con una mejor remoción de los mismos (Ahmed & Hameed, 2018).

Las curvas de avance requieren datos cinéticos correspondientes a concentración de efluentes contaminantes (entrada y salida) y tiempo. Se construyen en base al cociente de ambas concentraciones del adsorbato ( $C/C_0$ ) en función del tiempo ( $t$ ) o volumen de producción. Explican la dinámica de los sistemas de adsorción continuos y su comportamiento se relaciona con las formas de las isotermas. Generalmente, se ven afectadas por las etapas difusionales dentro del lecho (Ahmed & Hameed, 2018).

Sistemas como el que se trata aquí reciben el nombre de Adsorbedores de Lecho Fijo, en los cuales el adsorbente se encuentra fijo en la columna y el adsorbato se ingresa de manera continua a la misma. Este tipo de adsorbedores tienen menor costo de mantenimiento que los lechos fluidizados en los cuales el sólido también se transporta continuamente. Esta técnica se utiliza en campos diversos tales como purificación de aire, deshidratación de gases y líquidos, concentración de solutos valiosos a partir de soluciones líquidas, etc (Treybal, 1988).

Para que la adsorción ocurra es necesaria una fuerza impulsora, en este caso viene de la mano del gradiente de concentración (de Franco et al., 2018). Este tipo de sistemas se representa con Curvas de adsorción u ondas de adsorción. Éstas muestran cómo se da el comportamiento de la adsorción dentro de la columna. En el eje de las abscisas se muestran datos del volumen de efluente y en el de las ordenadas concentración de soluto en el efluente. Si se parte de una concentración inicial  $C_0$  y se tiene en cuenta

que el sólido está libre de adsorbato, el comportamiento de la curva podría ser el que se tiene en el Figura 48 (Treybal, 1988).



**Figura 48: La onda de adsorción. (Extraído de Treybal, 1988)**

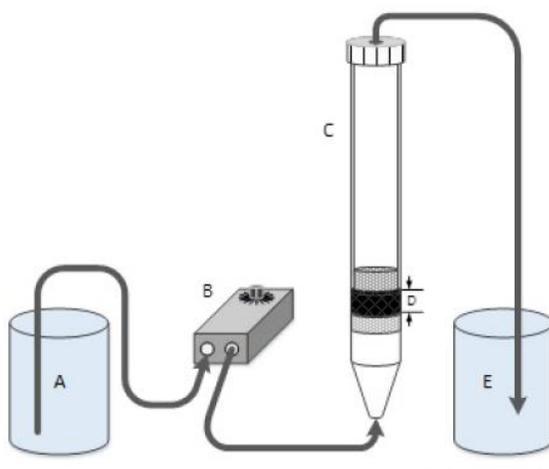
La forma que tendrá esta curva depende de ciertos factores como la velocidad del fluido, la longitud del lecho, el mecanismo del proceso de adsorción, entre otros (Treybal, 1988). Los de mayor incidencia son el efecto de la velocidad de flujo y de la concentración de entrada. El primero indica si el tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente fue suficiente, indicador de la capacidad de remoción del contaminante en la columna. El segundo muestra cómo será la fuerza impulsora del proceso, y por lo tanto, como se verá afectado el grado de adsorción (Ahmed & Hameed, 2018).

En general las curvas tienen una forma de S, pero pueden variar presentando una recta empinada al principio o bien ser casi planas. Si presentan la forma esperada (de S), la adsorción va disminuyendo con el paso del flujo hasta llegar al Punto de quiebre, donde el material sólido adsorbe cada vez menos

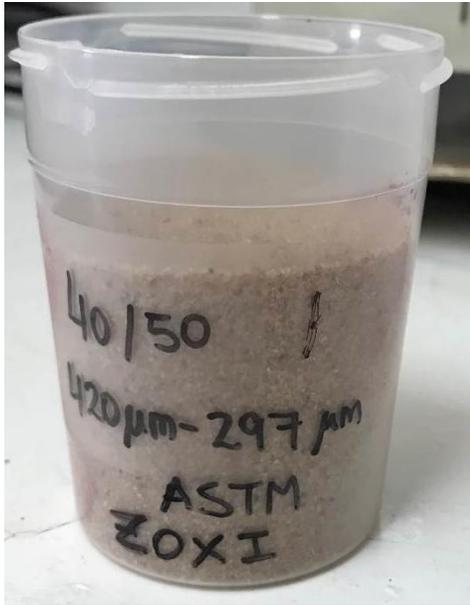
alcanzando el adsorbato su concentración de entrada (Treybal, 1988). Una vez que se satura el sólido es necesario remover el soluto para que poder continuar con el proceso. En el caso particular de usar arcillas pilareadas como agente adsorbente, la remoción puede efectuarse con la técnica de calcinado que se vio previamente.

## Materiales y Métodos

Se tomó como referencia investigaciones anteriores que montaron una columna a escala de laboratorio como la del esquema, Figura 49. El mismo contenía una columna de vidrio de borosilicato, con una altura de 20 cm y 12 mm de diámetro interno, carbón activado como relleno y Diclofenac como adsorbato en la corriente de entrada. Se consiguió un flujo ascendente en la columna resultado de conectar una bomba peristáltica, cuyo fin era controlar el caudal de entrada (de Franco et al., 2018).



*Figura 49: Esquema de Columna Adsorbente de Contaminantes Emergentes. Extraído de (de Franco et al., 2018)*

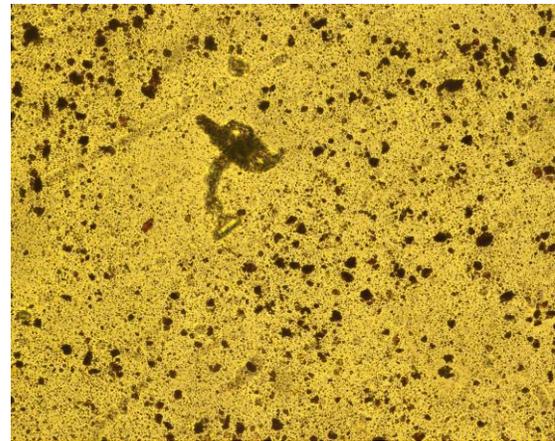


El material soporte elegido para la investigación fue arena 40-50, cuyo tamaño de grano oscila entre de 420-297  $\mu\text{m}$ . Se lavó con agua destilada varias veces para lograr eliminar posibles impurezas que interfiriesen en la adsorción del contaminante. Para ello se colocó en un matrás que luego se agitó varios minutos para favorecer el contacto y posteriormente se filtró. Como adsorbato se seleccionó Ciprofloxacina basado en datos obtenidos en estudios previos por el grupo de trabajo, en los cuales la cantidad adsorbida de esta fue mayor que la de amoxicilina. Por tanto, las primeras determinaciones se realizarían con este antibiótico para luego hacerlo con la AMX.

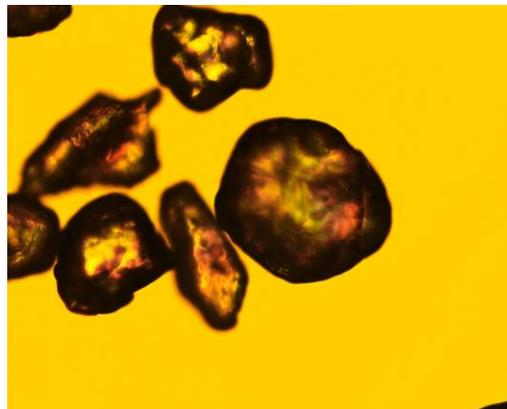
*Figura 50 a) Material Soporte (Arena).*



*b) Material Soporte (Arena).*



*c) CPX en suspensión de Fe-PILC 10x*



*d) Arena en suspensión 10x*



*Figura 51: Agitador y buzo en el proceso de lavado del material soporte.*

Gracias a los sucesivos lavados realizados a la arena, se pudo eliminar gran parte de las impurezas como sólidos suspendidos, resultado que se observa en la coloración del agua posterior a dichos lavados (cada vez menos turbia).



*Figura 52: Resultado de los sucesivos lavados de la arena.*

Por último se deja secar este material y se mezcla con Fe-PILC que es el agente adsorbente en la columna, que para este caso consistía en una jeringa de 5 cm de longitud total. Esta experiencia no pudo realizarse debido a las restricciones de acceso a los laboratorios iniciadas en tiempos de pandemia, pero se espera pueda concretarse en próximos trabajos.



*Figura 53: Prototipo de Columna a escala de Laboratorio.*

## Resultados y Conclusiones

Los tres factores preponderantes que determinan la eficiencia de las columnas de adsorción de lecho fijo son: efecto de la velocidad de flujo, efecto de la concentración de entrada y altura de columna. A continuación se presentan datos y conclusiones acerca de éstos.

Las condiciones de trabajo visualizando solo el primero de ellos se presentan en la Tabla 8, seguida de los resultados obtenidos.

**Tabla 8: Condiciones de trabajo en Columna (Extraído de (Ahmed & Hameed, 2018))**

Experiencias	Antibiótico	Caudal (ml/min)	Concentracion Entrada (mg/L)	Altura de columna(cm)
A	Cefalexina	4,5	100	2
		6		
		7,5		
B	Ciprofloxacina	0,5	150	25
		1		
		1,5		

El estudio A realizado para Cefalexina como contaminante en la corriente de entrada de una columna de lecho fijo con carbon como agente adsorbente, mostró que con un aumento de la velocidad de flujo el tiempo de residencia disminuía, de 117,08 a 33,75 min, producto de un contacto insuficiente en la columna. Esto deriva en una curva de avance empinada. Además la cantidad adsorbida también disminuye con el aumento de flujo de 211,78 mg/g a 105,73 mg/g de carbon (Ahmed & Hameed, 2018).

El B, con Ciprofloxacina, evidenció un comportamiento similar. Se empleó carbon activado como agente adsorbente y en este caso el tiempo descendió de 37 a 32 min. Debido a esto la atracción del contaminante con el material adsorbente se dificulta y a su vez se acelera la saturación de este último. Las curvas de avance se ven desplazadas hacia el origen, empinadas y alcanzan la saturación rápidamente (Ahmed & Hameed, 2018). Con lo cual se tiene, en ambos casos, que a *mayor caudal menor tiempo de avance*.

En el caso particular de la concentración de entrada, se fijaron los siguientes parámetros, Tabla 9.

**Tabla 9: Experiencia con Levofloxacin ( extraido de ( Ahmed & Hameed, 2018)).**

Experiencias	Antibiótico	Caudal (ml/min)	Concentracion Entrada (mg/L)	Altura de columna(cm)
C	Levofloxacin	1,5	75-250	25

Según la experiencia C (con Levofloxacin en carbon ), las curvas se desplazan hacia el origen a altas concentraciones de entrada. El gradiente de concentracion mejoró y la tasa de adsorcion se aceleró por lo que se saturó el lecho más rapidamente. A 35 min el cociente de concentraciones aumento de 0,05 para 75 mg/L a 0,45 para 225 mg/L. Resultados similares se dieron con Diclofenac en carbon activado. Por lo tanto *a mayor concentracion de entrada, mayor adsorcion.*

En cuanto al efecto que tiene la altura de columna en la adsorcion dentro de ella, está fuertemente asociado a la cantidad de sitios viables del adsorbente. En tanto que si se tiene mayor altura de columna, mayor será la cantidad de adsorbente disponible y entonces los sitios adecuados para el adsorbente tambien se incremntan. La Tabla 10 contiene datos de experiencias con atenolol en carbon.

**Tabla 10: Experiencia con Atenolol en Carbón (extraído de (Ahmed & Hameed, 2018)**

Experiencias	Antibiótico	Caudal (mL/min)	Concentracion Entrada (µg/L)	Altura de columna(cm)
D	Atenolol	1,5	100	1
				2
				3

Los tiempos de avances fueron 24,3, 153,4 y 316,0 h respectivamente. Esto muestra que a *mayor altura de columna, mayores tiempos de avance* dado que el contacto entre el adsorbato y el adsorbente fue mayor.

Tanto como para representar los datos de las curvas de avances como asi tambien para diseñar y controlar los procesos de adsorcion se necesitan modelos matemáticos. Estos determinan los perfiles de

C/Co para un adsorbato dado en un medio liquido. Los tres modelos mas utilizados son los de Adams-Bohart, Thomas y Yoon-Nelson.

El modelo de Adams-Bohart correlaciona el cociente de concentraciones C/Co con el tiempo de contacto t. Principalmente aclara la region con C/Co <0,5 y asume que la transferencia de masa es insignificante.

$$\frac{C}{C_o} = \exp(k_A C_o t - k_A N_o H/u) \quad (12)$$

donde  $k_A$  (L/mg.min) es el parámetro cinético,  $N_o$  (mg/L) es la concentracion de saturacion,  $H$  (cm) es la altura de columna y  $u$  (cm/min) la velocidad superficial.

El modelo de Thomas supone que el modelo de adsorcion continuo sigue la forma de una isoterma de Langmuir y una cinética de pseudo-segundo orden. La Ecuacion del modelo es la siguiente:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(k_T q_o \frac{M}{Q} - k_T C_o t)} \quad (13)$$

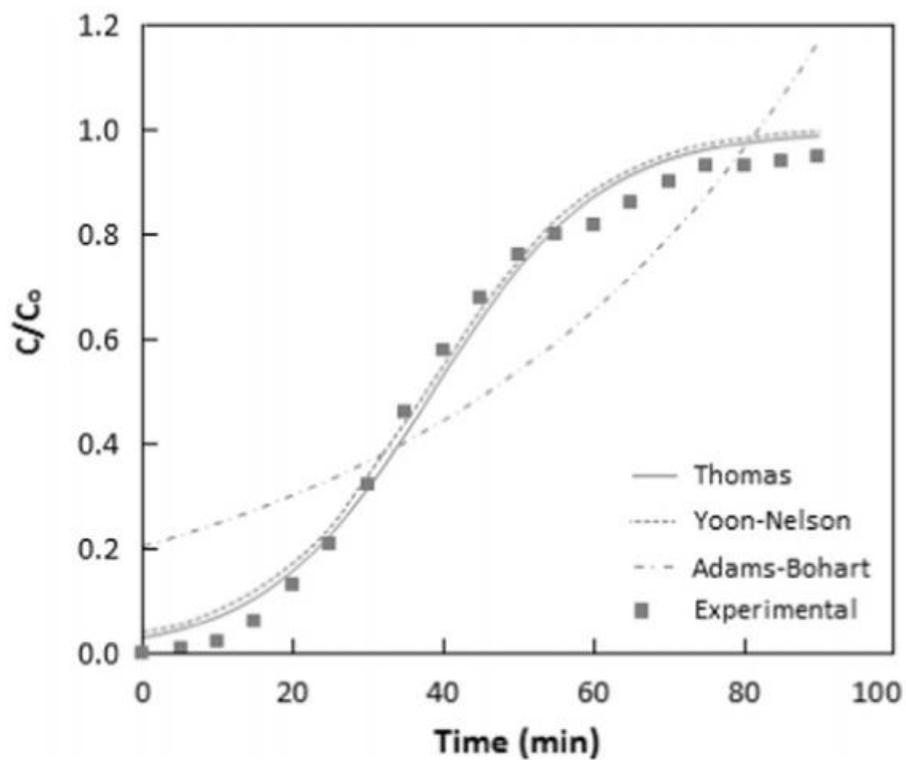
donde  $k_T$  (L/mg.min) es el parámetro de velocidad,  $q_o$  (mg/g) la cantidad adsorbida de adsorbato,  $M$  (mg) la cantidad de adsorbente en la columna y  $Q$  (mL/min) el caudal.

Por ultimo, el modelo de Yoon-Nelson supone que la tasa de disminucion en la probabilidad de adsorcion de cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorcion del mismo y a la probabilidad de saturacion del lecho, Ecuacion (14):

$$\frac{C}{C_o} = \frac{\exp(k_Y t - k_Y \tau)}{1 + \exp(k_Y t - k_Y \tau)} \quad (14)$$

donde  $k_Y$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es el parámetro cinético,  $\tau$  (min) el tiempo requerido para un 50% de la saturacion del lecho.

Las curvas de la Figura 54 fueron representadas con dichos modelos y, como puede verse claramente, los que mas se ajustan a los resultados experimentales son el de Thomas y Yoon-Nelson (Ahmed & Hameed, 2018).



*Figura 54: Curvas de Avance de Adsorción de Levofloxacina en Carbón Activado (extraído de (Ahmed & Hameed, 2018)).*

Se encontró que los factores velocidad de flujo y concentración de entrada tuvieron más impacto en la adsorción dentro de la columna que la altura de columna.

## 6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se llevaron a cabo diversas experiencias utilizando minerales arcillosos con el fin de buscar opciones para remediar las aguas contaminadas, dado que poseen propiedades muy versátiles, son naturales, de bajo costo y son inofensivos para el medio ambiente.

Por consiguiente, se seleccionó un residuo de arcilla (RHF) que posee una pureza del 90 % de montmorillonita sódica, y tres arcillas modificadas (Fe-PILC, FeSi-PILC Y Si-PILC) provenientes de éste. Se realizaron caracterizaciones estructurales con espectroscopia de infrarrojo a RHF y Fe-PILC encontrándose que la señal a  $841\text{ cm}^{-1}$  no se visualiza en el espectro de la Fe-PILC, por lo que desaparece en el proceso de pilarización de la arcilla.

De las experiencias de adsorción se encontró que la Amoxicilina (AMX) resultó adsorberse mejor en la Fe-PILC que en RHF, característica que también se presentó en el Diclofenac Sódico (DICLO) pero éste ya había sido objeto de estudio por otro compañero del grupo de trabajo. Es por esto que se eligió a la AMX para más estudios, aunque la cantidad adsorbida por éste fuera considerablemente menor al del resto de los fármacos, menor a 12 mg/g de arcilla. Por otra parte, se midieron los pH a los sobrenadantes posteriores al contacto de los fármacos con las cuatro arcillas, y se notó que la Fe-PILC fue con la que se obtuvo los menores valores de pH, es decir, los sobrenadantes más ácidos.

Como resultado de la construcción de la Curva de Solubilidad para la AMX, la condición de mínima solubilidad se encontró en el rango de pH de 4,7-5,5 y el valor se halló en 2079 g/L. A su vez, se ve que la mínima solubilidad coincide exactamente con el mayor porcentaje de la especie zwitteriónica y cabe destacar que el pH al que se realizó la mayoría de las experiencias fue de 5,34, es decir que la molécula se encontraba como zwitterión. Respecto de la Isoterma de Adsorción, se clasificó Tipo L ya que presenta un aumento progresivo de la cantidad adsorbida en el sólido, motivo que podría estar dado por el gran tamaño de la molécula de AMX, ya que se ve dificultado su ingreso en los pilares de la arcilla.

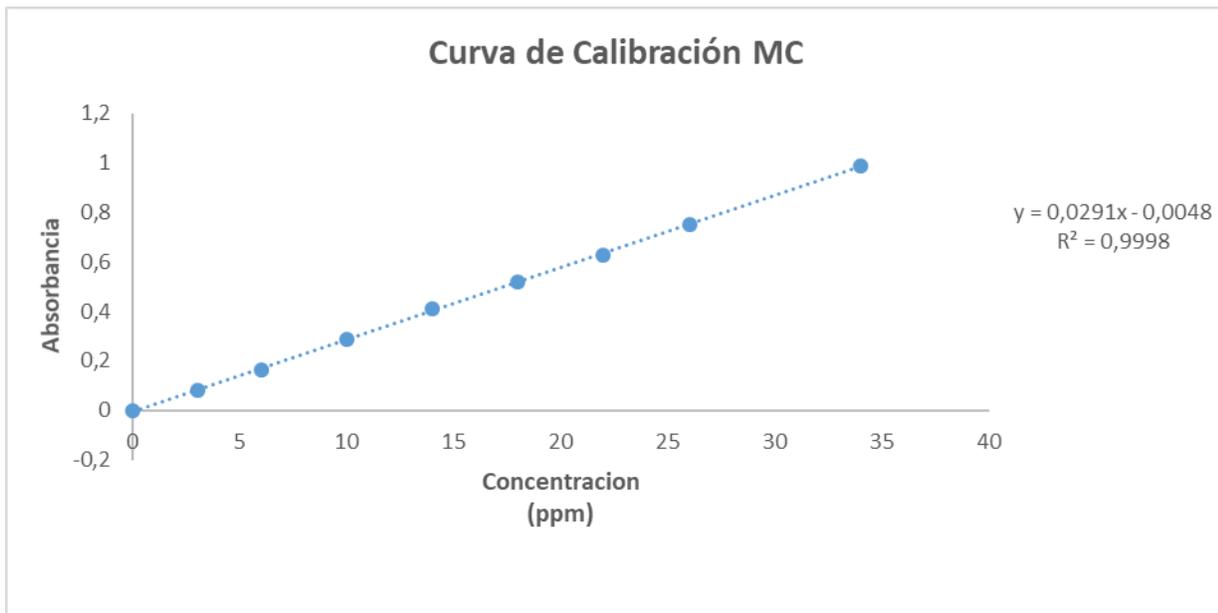
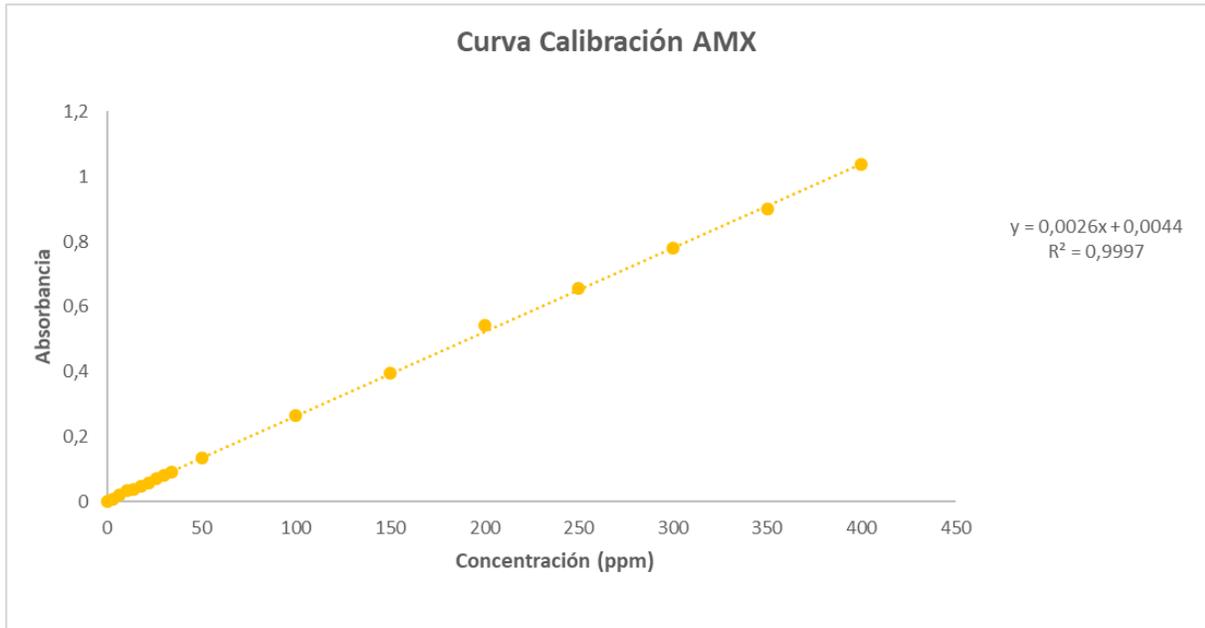
Por último, de la reutilización de los materiales adsorbentes se observa que tras calcinarlos dos veces la capacidad de adsorción de la Fe-PILC se mantiene casi constante, con lo cual se comprueba

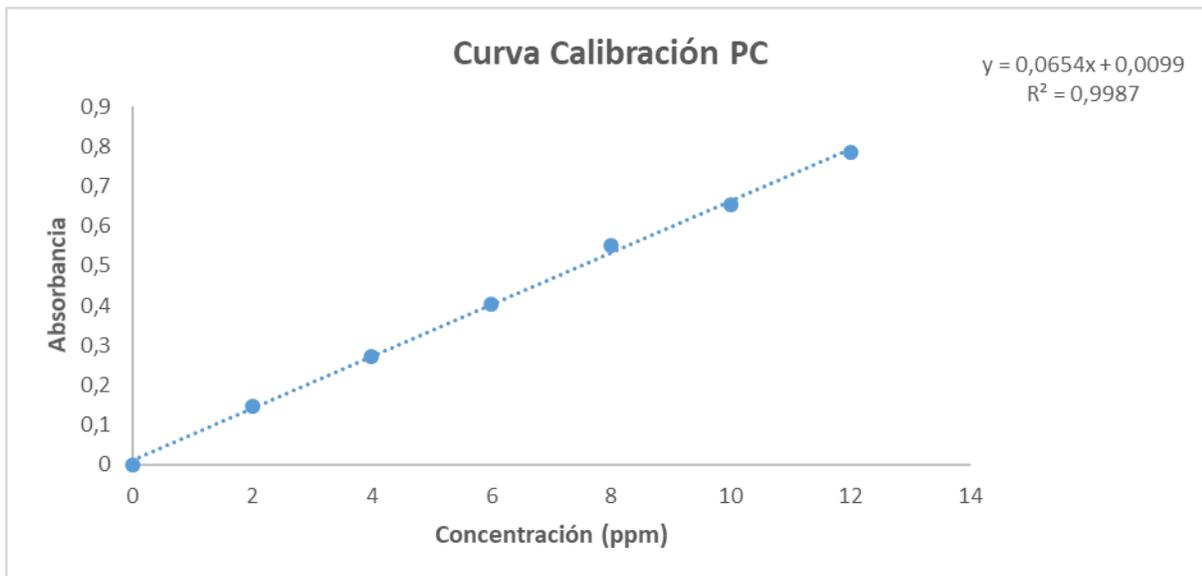
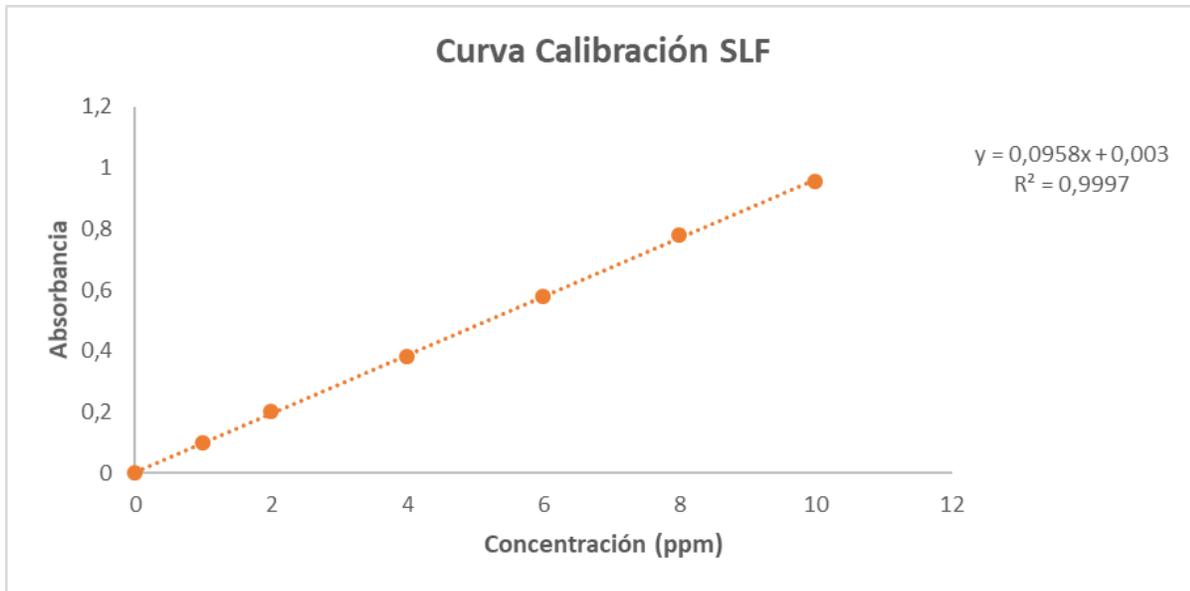
una vez más una de sus destacables características, la estabilidad térmica, y se le añade la posibilidad de reutilización.

Finalmente, de este trabajo surgen nuevas perspectivas para estudios futuros. Se sugieren realizar nuevos estudios cinéticos, repetir mediciones en el infrarrojo a las muestras ya calcinadas o bien emplear otras técnicas que permitan mejorar su caracterización, y fundamentalmente, el poder llevar a cabo el prototipo de columna que por motivos excepcionales (inicio de pandemia) no pudo concretarse.

# 7. ANEXO

## Curvas de Calibración





## 8. REFERENCIAS

- Ahmed, M. J., & Hameed, B. H. (2018). Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149(December 2017), 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012>
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
- Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2019). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption on aluminum pillared clay. *Journal of Porous Materials*, 27(2), 383–393. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00817-8>
- Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2020). Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *Journal of Hazardous Materials*, 399(May), 122832. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122832>
- de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., & Féris, L. A. (2018). Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, 181, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>
- Fernández-mazarambroz, B. C. (2017). *Nuevas Tendencias En La Prediccion De La Estabilidad De Medicamentos*. 2017.
- Flores et al., 1997. (2017). Emerging Pollutants: Origin, Structure and Properties. In *Emerging Pollutants: Origin, Structure and Properties*. <https://doi.org/10.1002/9783527691203>
- 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*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.078>
- Goodman&Gilman. (2007). *Las bases farmacológicas de la TERAPÉUTICA*.
- Han, Y. S., Matsumoto, H., & Yamanaka, S. (1997). Preparation of New Silica Sol-Based Pillared Clays with High Surface Area and High Thermal Stability. *Chemistry of Materials*, 9(9), 2013–2018. <https://doi.org/10.1021/cm970200i>

- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/26787-78-0>
- <https://www.rionegro.com.ar/rio-negro-a-la-cabeza-de-la-produccion-de-bentonita-928660/>
- <https://www.rionegro.gov.ar/?contID=59154>
- Kaur, S. P., Rao, R., & Nanda, S. (2011). Amoxicillin: A broad spectrum antibiotic. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 3(3), 30–37.
- Limousin, G. (2007). *Sorption isotherms : A review on physical bases , modeling and measurement*. 22, 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
- Lombardi, B., Dapino, M. A., Montardit, P. R., & Torres, R. M. (2002). Aproximacion al valor de superficie especifica de minerales y oxidos por un metodo manual y simple. *Informacion Tecnologica*, 13(5), 9–12.
- Madejová, J., & Komadel, P. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clays and Clay Minerals*. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490508>
- Marroquín, Perez, R. (2012). *Naturales Existentes En El Campo Geotérmico De*.
- Maggio A., Baschini M., Jaques V., Roca Jalil E. (2019) “Obtención de arcillas pilareadas de hierro a partir de un residuo de la industria minera para la remoción de Ciprofloxacina”, IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
- Maggio A., Roca Jalil M. E., Villaroel-Rocha J., Sapag K. y Baschini M. (2021) “Remoción de Ciprofloxacina en medio acuoso mediante adsorción con arcillas pilareadas de Fe y Si-Fe” XXI CAFQI
- Mayans, L. (2020). *Degradación de contaminantes emergentes mediante la técnica Fenton Heterogéneo empleando arcillas pilareadas como fuente de hierro*.
- Rang et al. (2020). *Rang & Dale: Farmacologia*. Elsevier.
- Roca Jalil, Baschini, M., & Sapag, K. (2017). Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using pillared clays. *Materials*, 10(12), 17–19. <https://doi.org/10.3390/ma10121345>

- Roca Jalil, M. E. (2015). *Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas*.
- Rojo, F. (2000). Tablas de Espectroscopía Infrarroja. *Facultad de Química - Departamento de Programas Audiovisuales*, 11.  
[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR\\_15437.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_15437.pdf)  
[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IRTablas\\_33080.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IRTablas_33080.pdf)
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). *Adsorption by powders and porous solids, Elsevier Collection, 2014*.
- Serrano, J. L. (2009). Espectroscopía infrarroja 1-Fundamentos. *Instrumentación y Métodos de Análisis Químico*, 35.
- Sing, et al. (2008). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM*, 54, 2201–2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Treybal, R. E. (1988). Operaciones De Transferencia De Masa. *Journal of Chemical Information and Modeling*.
- William, D., & Callister, J. (1995). Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. In *Reverté*.
- Yanquin, K. (2019). Arcillas naturales y pilareadas con hierro como potenciales adsorbentes de antibióticos.