



“Estudios de remoción de contaminantes emergentes usando sólidos regionales con potenciales aplicaciones en tratamiento de agua”

Autor: Emiliano De Luca

Directora: María Eugenia Roca Jalil

Co-Directora: Vanina Rodríguez Ameijide

Carrera: Ingeniería Química

Neuquén Capital, 2024

Los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs) son un grupo de contaminantes emergentes (CE) cuyo riesgo ambiental ha sido detectado sólo hace unas décadas. Se los ha encontrado mundialmente en cuerpos de agua debido a su continua introducción por parte de múltiples actividades humanas, generando la preocupación de investigadores y legisladores. Como respuesta a esta problemática, resulta necesario buscar métodos alternativos de descontaminación y es así como, en la actualidad, los procesos de adsorción con arcillas podrían ser una opción prometedora como posible etapa complementaria en las plantas de tratamiento de agua. En este trabajo se busca evaluar la remoción de dos CE modelo, Ciprofloxacina (CPX, antibiótico) y Lidocaína (LID, anestésico), desde medios acuosos utilizando bentonitas de la región del Alto Valle de Río Negro-Neuquén. Estos materiales son abundantes en la naturaleza, económicos, amigables con el ambiente y tienen el enorme potencial de ser utilizados como adsorbentes de distintas sustancias en medio acuoso. Con este fin se seleccionó un grupo de cuatro bentonitas regionales que se caracterizaron y evaluaron como posibles adsorbentes de los CE. Su caracterización mostró que todos los materiales presentan valores superiores al 87% en esmectita dioctaédrica con capacidades de intercambio catiónico (CIC) que se encuentran entre $73 \text{ meq.}100^{-1} \text{ g}^{-1}$ y $101,4 \text{ meq.}100^{-1} \text{ g}^{-1}$. Las bentonitas RHF, BSAM y TAE poseen sodio como catión mayoritario en su interlámina mientras que la muestra BCB presenta cationes divalentes (Ca y Mg). Los estudios de adsorción mostraron que los materiales con mayor capacidad de retención de los CE fueron BCB y RHF en las condiciones bajo estudio. En el caso de la CPX, los materiales mostraron capacidades de adsorción similares: $251,71 \text{ mg.g}^{-1}$ y $267,85 \text{ mg.g}^{-1}$ para RHF y BCB, respectivamente sugiriendo mecanismos de adsorción por intercambio catiónico. Mientras que los resultados obtenidos en la adsorción de LID muestran que la especie catiónica de la misma no desplaza el total de cationes presentes en interlámina de la muestra BCB, pero supera esta cantidad para la RHF. Esto último sugiere que, en este último sistema, la especie en solución no sólo se adsorbe por intercambio catiónico sino también existe un 19% de LID que se adsorbe mediante algún otro mecanismo, como podría ser mediante fuerzas de Van der Waals. Para finalizar, se realizaron los espectros infrarrojos de los complejos CPX-arcilla y los resultados obtenidos evidenciaron la interacción de la molécula de CPX con la superficie arcillosa, sugiriendo que el grupo carboxilo es el que se encuentra involucrado en la adsorción mediante formación de complejos de esfera interna.

Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) were reported until a few decades ago as emerging contaminants (EC) representing an environmental risk. They have been globally detected in water courses due to their continuous input from multiple human activities, acquiring the attention of researchers and legislators. Alternative decontamination methods are necessary, and clay-based adsorption processes could serve as a promising option as a possible complementary stage in water treatment plants. In this work, the elimination of two ECs: Ciprofloxacin (CPX, antibiotic) and Lidocaine (LID, anesthetic), was evaluated by adsorption from aqueous media using bentonites from the Upper Valley of Río Negro-Neuquén region. These materials are abundant in nature, cost-effective, environmentally friendly, and have high performance as adsorbents for various substances in aqueous environments. Four regional bentonites were selected, characterized, and evaluated as potential adsorbents for ECs. Characterization revealed that all materials exhibit values higher than 87% in dioctahedral smectite with cation exchange capacities (CEC) between $73 \text{ meq}\cdot 100^{-1} \text{ g}^{-1}$ and $101.4 \text{ meq}\cdot 100^{-1} \text{ g}^{-1}$. The RHF, BSAM, and TAE bentonites showed sodium as the major interlayer cation, whereas sample BCB contains divalent cations (Ca and Mg). Adsorption studies evidenced that materials with higher EC retention capacities were BCB and RHF under the studied conditions. For CPX, the materials exhibited similar adsorption capacities: $251.71 \text{ mg}\cdot \text{g}^{-1}$ and $267.85 \text{ mg}\cdot \text{g}^{-1}$ for RHF and BCB, respectively, suggesting cation-exchange mechanisms. Results obtained for LID adsorption indicated that its cationic species does not displace the total interlayer cations in sample BCB but exceeded this quantity for RHF. This last suggests that for the RHF adsorption, the LID species not only adsorbs through cation exchange but also other mechanisms, such as Van der Waals forces, reaching 19% of LID adsorption. Finally, infrared spectra of CPX-clay complexes were obtained, indicating the interaction of CPX molecules with the clay surface and suggesting that the carboxyl group is involved in adsorption by inner-sphere complexes formation.

Quiero agradecer la oportunidad de estudiar en la Universidad Nacional del Comahue, por ser de carácter pública y ofrecernos la accesibilidad de poder obtener un título universitario para personas de cualquier clase social. Quiero agradecer a todo su personal docente y no docente que sostiene esta organización y produce valioso conocimiento.

Quiero agradecerle a toda la gente que conforma el PROBIEN. Quiero agradecer a Eugenia y a Vanina por querer sintetizarme en un ingeniero. Por su paciencia, aliento y predisposición para realizar este trabajo de la mejor manera posible. Quiero agradecerles a mis compañeros del Laboratorio de Aguas y Arcillas por su buena onda y buena organización. Disfruté realmente su ambiente laboral, el aprendizaje constante que conlleva, el cariño, el “morfi” y las risas.

Y finalmente quiero agradecer a mi familia por el apoyo que me brindó, por inspirarme y motivarme a superar esta etapa muy importante para mí. Y quiero agradecer a mis amigos y compañeros con quienes he disfrutado compartir una gran parte de mi vida dentro y fuera de la universidad.

Índice

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS.....	7
2.1 Objetivo General	7
2.2 Objetivos Específicos.....	7
CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS	9
3.1 Reactivos	9
3.1.1 Adsorbatos.....	9
3.1.2 Arcillas	12
3.2 Selección de los minerales arcillosos	19
3.3 Técnicas de Caracterización	20
3.3.1 Difracción de rayos X.....	20
3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo.....	23
3.3.3 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico.....	24
3.4 Técnica de Cuantificación de adsorbatos	24
3.4.1 Espectrometría de Espectro Ultravioleta- Visible	24
3.5 Adsorción en solución.....	26
3.5.1 Cinéticas de Adsorción.....	29
3.5.2 Isotermas de adsorción	30
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	34
4.1 Materiales de Partida	34
4.1.1 Selección y Caracterización del material de partida	34
4.1.2 Estabilidad de los adsorbatos.....	35
4.2 Ensayos de Adsorción.....	36
4.2.1 Selección del material adsorbente: Pruebas de Adsorción	36
4.2.2 Efecto del pH sobre la adsorción de las arcillas	38
4.2.3 Cinéticas de adsorción.....	41
4.2.4 Isotermas de adsorción	44
4.3 Estudio de complejos de adsorción CPX-arcilla por FTIR.....	48

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS 52

BIBLIOGRAFÍA 56

Índice de Figuras

Figura 1. Ciclo del agua en la actividad humana.....	3
Figura 2. Estructuras químicas en 2D y 3D de Lidocaína.....	10
Figura 3. Diagrama de especie de Lidocaína.....	10
Figura 4. Estructuras químicas en 2D y 3D de Ciproflaxina.....	11
Figura 5. Diagrama de especie de Ciprofloxacina.....	12
Figura 6. Proceso de diagénesis en una barda regional.....	14
Figura 7. Aplicaciones industriales de las bentonitas.....	14
Figura 8. Lámina tetraédrica.....	15
Figura 9. Lámina octaédrica.....	16
Figura 10. Apilamiento de láminas 1:1 (TO) y 2:1 (TOT).....	17
Figura 11. Láminas dioctaédricas y trioctaédricas.....	18
Figura 12. Ubicación geográfica de los yacimientos de las bentonitas.....	20
Figura 13. Diagrama esquemático de un difractor de rayos X.....	21
Figura 14. Deducción de la Ley de Bragg.....	22
Figura 15. Transiciones electrónicas en el espectro UV-VIS.....	25
Figura 16. Clasificación de isothermas de adsorción en base a su pendiente inicial.....	30
Figura 17. Estabilidad de la Lidocaína a diferentes concentraciones iniciales.....	36
Figura 18. Selección de materiales adsorbentes.....	37
Figura 19. Efecto del pH en la adsorción de CPX.....	39
Figura 20. Efecto del pH en la adsorción de LID.....	40
Figura 21. Cinéticas de adsorción de CPX.....	41
Figura 22. Cinéticas de adsorción de LID.....	43
Figura 23. Isothermas de adsorción de CPX.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 24. Isothermas de adsorción de LID.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 25. Espectros de FTIR obtenidos para la adsorción de CPX.....	49

Índice de Tablas

Tabla 1. Listado de reactivos utilizados	9
Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos de las arcillas seleccionadas.....	34
Tabla 3. Parámetros de modelos cinéticos para adsorción de CPX.....	42
Tabla 4. Parámetros de modelos cinéticos de adsorción de LID.....	44
Tabla 5. Parámetros de modelos de isothermas de CPX.....	46
Tabla 6. Parámetros de modelos de isothermas de LID	48
Tabla 7. Datos obtenidos del FTIR acerca de los enlaces de las muestras.....	50

Capítulo 1

Introducción

El agua es un requisito biológico esencial para la vida en la Tierra dado que participa en la síntesis y estructura de los constituyentes celulares y, además, es el medio de transporte por el cual se produce el movimiento de nutrientes, enzimas, iones y demás sustancias. La presencia de contaminantes en medio acuoso perturba el mecanismo espontáneo de transporte de sustancias e inhibe reacciones bioquímicas vitales que provocan así la muerte celular a corto o largo plazo. Esto genera problemas de salud al organismo y, además, permiten la transmisión y proliferación de enfermedades (Sharma & Bhattacharya, 2017). Si además consideramos que sólo el 2,5 % del agua en el planeta es dulce y que una de cada seis personas en el mundo no tiene acceso al agua potable, es claro que el cuidado y la disponibilidad de este recurso es uno de los principales desafíos a los que se enfrenta el ser humano (Sharma & Bhattacharya, 2017). Debido al crecimiento en la población mundial y, por consiguiente, sus actividades antropogénicas contaminantes, es que la demanda del agua potable aumenta día a día (Fawell & Ong, 2012; Roca Jalil, 2015).

En los países desarrollados, el tipo de contaminante con mayor impacto ambiental proviene de las descargas de químicos de las industrias hacia el ambiente mientras que, en los países subdesarrollados, los contaminantes están vinculados a la actividad en el sector agropecuario (Sharma & Bhattacharya, 2017). Por eso es que, debido al modelo agroexportador de nuestro país, los contaminantes con mayor impacto ambiental están conformados por los plaguicidas organoclorados (POC), plaguicidas organofosforados (POF) y herbicidas, como es el caso del glifosato (Lepori et al., 2013). En este último caso, sólo en el año 2013 se utilizaron 240.000 toneladas de glifosato (Vazquez et al., 2017). Estos agroquímicos se han depositado en el suelo y drenaron hacia las aguas subterráneas provocando un serio peligro tanto para la flora y fauna local como para la salud humana. Estudios recientes demuestran que en zonas con elevada contaminación de glifosato también se encuentra una gran frecuencia de enfermedades cancerígenas y es por esto que, en 2015, este plaguicida fue clasificado como probablemente cancerígeno por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Vazquez et al., 2017).

En particular, en el Alto Valle de Río Negro y Neuquén se destaca la industria petrolera y la fruticultura, principalmente de peras y manzanas, donde el 82% del área productiva está destinada a la producción de dichas frutas. Argentina es el principal exportador de peras en Sudamérica y el quinto exportador de manzanas del mundo (Sanchez et al., 2019). Para proteger las cosechas se utilizan numerosos pesticidas y algunos de ellos han sido encontrados en la zona del Alto Valle en aguas superficiales

siendo estos el azinfosmetil (POF), clorpirifós (POF), carbamatos (como el carbaryl) y neonicotinoides (Kraser, 2016; Parolo et al., 2017; Macchi et al., 2018). Por su parte, la problemática de la industria hidrocarburífera radica en la variable y compleja mezcla de compuestos que se extraen, transportan y sintetizan. Entre ellos se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), que son poco solubles en agua y se ha demostrado que tienen propiedades tóxicas, mutagénicas y cancerígenas. Investigaciones recientes han demostrado la presencia de algunos de estos PAHs en el lago Los Barriales al noroeste de la ciudad de Neuquén (Rotondo et al., 2021).

En adición a estos tipos de contaminantes, se han descubierto en todas partes del mundo y, sólo hace unas décadas, la presencia de contaminantes emergentes (CE). Los cuales se definen como sustancias químicas de origen sintético, natural o microbiano, que se encuentran en muy bajas concentraciones en el ambiente (del orden de los ng/L hasta los µg/L) y que carecen de regulación (Fawell & Ong, 2012; Lopez et al., 2015; Wilkinson et al., 2017). El factor que los hace “pseudo-persistentes” en el ambiente es la continua introducción por parte de las actividades del hombre en fuentes de contaminación controlables y no controlables (Li, 2014; Kostrubiak et al., 2020). Dentro de los CE se encuentran los llamados PPCPs, denominados así por sus siglas en inglés “*pharmaceuticals and personal care products*”. Están constituidos por cosméticos, fragancias y medicamentos para la salud humana y animal y hormonas utilizadas para la mejora de la salud y crecimiento del ganado (Campanella et al., 2013; Rodriguez-Narvaez et al., 2017). Dentro de los PPCPs se encuentran un gran número de fármacos, anestésicos, analgésicos, antibióticos, hormonas, entre otros, que son sustancias de uso cotidiano y se encuentran en muy bajas concentraciones en aguas residuales, superficiales, subterráneas y hasta en agua potable en trazas (Wilkinson et al., 2017).

En particular, los anestésicos son utilizados comúnmente en hospitales, consultorios odontológicos y veterinarias. Son empleados principalmente cuando se necesita de una cirugía en el tratamiento de pacientes oncológicos y/o en procedimientos dermatológicos (Fodale et al., 2014). Entre los anestésicos más utilizados se encuentra la lidocaína (LID), la cual tiene especial importancia debido a que una de las rutas metabólicas, por parte del hombre, genera el compuesto 2,6-xilidina, un potencial cancerígeno. Si bien este metabolito se encuentra ocasionalmente en aguas residuales, la lidocaína no es eliminada completamente por parte de las plantas de tratamiento (Kostrubiak et al., 2020).

Por su parte, los antibióticos son frecuentemente utilizados tanto en humanos como en animales. Sólo en el año 2010, se consumieron a nivel mundial 63.151 toneladas y para el año 2030 se espera un incremento en el consumo del 67% (Polianciuc et al., 2020). Este tipo de CE tiene un especial interés debido a que, al encontrarse en muy baja concentración en suelo y aguas contaminadas, existe el riesgo de que las bacterias produzcan resistencia. Lo cual implica que las mismas puedan mutar sus mecanismos defensivos y terminar siendo inmunes a los antibióticos utilizados (Cassini et al., 2019; Pulingam et al., 2022; Rizvi & Ahammad, 2022). Además, es importante mencionar que los antibióticos son utilizados en animales para producción de carne y leche, por lo que existe la posibilidad de consumir pequeñas dosis al alimentarnos con estos productos (Chen et al., 2019). Además, el antibiótico que no ha sido metabolizado se elimina por medio del excremento y la orina y son posteriormente captados por plantas de las que también luego nos alimentamos (Polianciuc et al., 2020). Este es un ejemplo de una fuente de contaminación incontrolable para el sistema sanitario actual. En la [Figura 1](#), se puede observar el ciclo que recorre el agua, pudiendo contaminarse en cualquiera de sus fases.

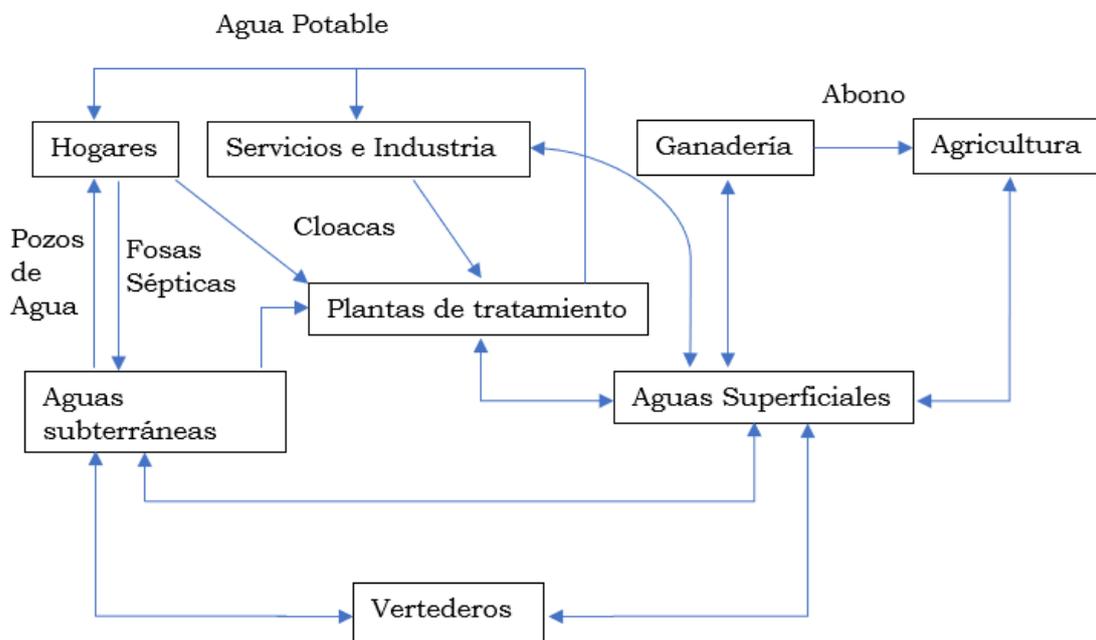


Figura 1. Ciclo del agua en la actividad humana

Los hogares, servicios e industrias como, por ejemplo, hospitales y fábricas de medicamentos son las principales fuentes de CE (Nazari et al., 2016). Estas fuentes de contaminación son controlables, ya que sus efluentes son depurados posteriormente por las plantas de tratamiento. En cambio, la excreción de sustancias contaminantes por parte

de humanos, animales y plantas hacia las aguas superficiales o subterráneas, puede o no llegar a ser tratadas. Este es también el caso de los desechos en vertederos, fosas sépticas, desechos ganaderos y agrícolas, donde las plantas de tratamiento son incapaces de operar y los contaminantes fluyen desde aguas subterráneas a superficiales, y viceversa, sin ser depurados (Li, 2014). Aun así, gran parte de estos contaminantes emergentes tienen una estructura química compleja y pueden atravesar las plantas de tratamiento sin descomponerse, provocando su perduración (a bajas concentraciones) en el ambiente (Campanella et al., 2013; Roca Jalil, 2015; Wilkinson et al., 2017).

Ante lo mencionado, resulta necesario buscar métodos alternativos de descontaminación que puedan complementar los tratamientos de efluentes actuales. Existen técnicas de tratamiento complementarias a las que se aplican en las plantas de tratamiento y que presentan una eficiente remoción de contaminantes. Algunos de estos son la oxidación avanzada, la nanofiltración, membranas de ósmosis inversa, coagulación/floculación, adsorción con carbono activado, entre otros (Grassi et al., 2012; Rodríguez-Narvaez et al., 2017). Los procesos de oxidación avanzada, la nanofiltración y las membranas de ósmosis inversa son metodologías que implican un alto costo de inversión y mantenimiento. Además, en el caso de la oxidación avanzada, los contaminantes orgánicos pueden transformarse en intermediarios con una mayor toxicidad (Grassi et al., 2012; Rivera-Utrilla et al., 2013). Otras metodologías como la coagulación o floculación son incapaces de remover los PPCPs u otros contaminantes como los disruptores endócrinos (o EDs, por sus siglas en inglés) (Grassi et al., 2012; Barrios-Estrada et al., 2018). Por su parte, la adsorción con carbono activado es un método que ha demostrado ser altamente eficiente, que no genera subproductos y que hoy en día es de uso doméstico, aunque resulta poco económico para depurar grandes volúmenes de efluentes debido al costo del adsorbente. Esto es porque el carbón activado es costoso de producir y dificultosa su reutilización (Grassi et al., 2012; Rivera-Utrilla et al., 2013; Ahmed et al., 2018). Ante la búsqueda de materiales adsorbentes sustentables, la adsorción con minerales arcillosos se encuentra como una de las posibles alternativas. Pueden utilizarse en descontaminación de aguas residuales y eliminación de materiales radioactivos (Yuan et al., 2013).

Los minerales arcillosos son materiales naturales fáciles de extraer, económicos y amigables con el ambiente. En la región del Alto Valle de Río Negro y Neuquén se encuentran en abundancia y han demostrado ser buenos adsorbentes de diferentes fármacos (Parolo et al., 2008; Roca Jalil, 2015; Yanquin, 2018; Verrocchi y Medina,

2020). Las arcillas de la zona se las suele visualizar de color blanco, rojizo o verdoso y están compuestas mayoritariamente por bentonitas. Las mismas son esencialmente esmectitas, que a su vez están compuestas principalmente por montmorillonita y pequeñas cantidades de otros minerales como cuarzo, calcita y feldespatos (Rodríguez, 2022). Es importante mencionar que la provincia de Río Negro es el principal productor de bentonita del país; en el año 2015 se extrajeron más de 140 mil toneladas anuales, siendo más de dos tercios de la producción nacional (Rodríguez, 2022). Los yacimientos de estos recursos recorren la región del Alto Valle y también se encuentran en diferentes yacimientos hacia el norte hasta Catriel y hacia el sur en el centro de la provincia de Río Negro (Rodríguez, 2022). La principal aplicación de estas bentonitas regionales es destinada a la realización de lodo bentonítico o lodo de perforación, utilizado en la etapa de extracción de la industria hidrocarburífera. También se utilizan para sintetizar detergentes, impermeabilizantes, alimentos balanceados o como adsorbentes domésticos (Rodríguez, 2022). La adsorción de diferentes contaminantes como los PPCPs les daría un valor agregado a las tan abundantes arcillas de nuestra región, además de brindar un desarrollo económico y una nueva política ambiental.

En los últimos años, existen investigaciones que buscan optimizar el proceso de adsorción de contaminantes con este tipo de materiales en columna de adsorción en régimen continuo y batch (Ahmed et al., 2018). Otras líneas de investigación buscan aumentar el área específica, la porosidad y la estabilidad térmica de las arcillas mediante la formación de “pilares” entre las superficies laminares. Además, la “pilarización” dificulta la floculación de las bentonitas, la cual produce una disminución del número de sitios activos de adsorción (Roca Jalil, 2015; Yanquin, 2018). Por otro lado, las ventajas de utilizar estas bentonitas, sin aplicar tratamientos químicos, es el menor costo de producción y requerimiento logístico.

En el presente trabajo, se pretende estudiar la capacidad de adsorción, en solución acuosa, que tienen dos bentonitas provenientes de la región del Alto Valle de Río Negro y Neuquén ante dos contaminantes emergentes modelos: Lidocaína y Ciprofloxacina. Además, se busca evaluar la factibilidad de utilizar estas arcillas regionales en procesos complementarios de plantas de tratamiento.

Capítulo 2

Objetivos Generales y

Específicos

2.1 Objetivo General

- Evaluar arcillas regionales en la remoción de contaminantes emergentes para su utilización en procesos de tratamientos de agua.

2.2 Objetivos Específicos

- Seleccionar los materiales naturales con propiedades apropiadas para la adsorción de contaminantes emergentes (CE), utilizando como criterio de selección los estudios previos realizados en el grupo de trabajo.
- Caracterizar y poner a punto técnicas de cuantificación de dos CE.
- Realizar estudios de adsorción de CE sobre arcillas: estudios cinéticos e isothermas de adsorción.
- Caracterizar los materiales naturales y los complejos de adsorción mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo (FTIR) con el fin de detectar interacciones entre la molécula y la arcilla.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1 Reactivos

En la [Tabla 1](#) se detallan los reactivos utilizados en el presente trabajo.

Tabla 1. Listado de reactivos utilizados

Reactivos	Marca
Bentonita Cálcica Blanca (BCB)	Minera José Cholino e Hijos S.R.L
Bentonita Sódica Atrapa Micotoxina (BSAM)	Minera José Cholino e Hijos S.R.L
Bentonita Tipo AE (TAE)	Bentonita del Lago S.R.L
Residuo de Horno Fino (RHF)	Bentonita del Lago S.R.L
Ciprofloxacina clorhidrato (CPX.HCl)	Parafarm
Lidocaína clorhidrato monohidrato (LID.HCl.H ₂ O)	Parafarm

3.1.1 Adsorbatos

El objetivo principal de este trabajo consiste en estudios de adsorción de dos contaminantes emergentes (CE) modelo sobre bentonitas naturales del Alto Valle de Río Negro – Neuquén y, de esta forma, evaluar la factibilidad de utilizar arcillas regionales como posible tratamiento complementario a las plantas de tratamiento de agua ya existentes en la región. En este sentido, las sustancias modelos seleccionadas consisten en dos diferentes CE, la lidocaína (anestésico) y la ciprofloxacina (antibiótico).

Lidocaína

La lidocaína (LID) es un anestésico local que previene el dolor al bloquear las señales nerviosas en las terminaciones nerviosas de la piel. Es ampliamente utilizada en dermatología y en veterinaria (Ašperger et al., 2014; Park & Sharon, 2017). Este fármaco no causa pérdida del conocimiento como lo hacen los anestésicos generales cuando se usan para cirugía. Se utiliza en forma de jalea o pomada tópica en diferentes partes del cuerpo para causar entumecimiento o pérdida de sensibilidad. También se usa para aliviar el dolor y la picazón causados por quemaduras, picaduras, cortes o rasguños menores. La solución tópica viscosa se usa para tratar el dolor de boca o garganta y también para reducir las arcadas durante la toma de radiografías e impresiones dentales (Park & Sharon, 2017). Químicamente se trata de una amida y se comercializa en forma de clorhidrato monohidratada (PM = 288.81 g/mol). En la [Figura 2](#) se muestra la estructura química en 2D y 3D de la molécula LID en su forma neutra. El valor de pKa de esta molécula es 7,86 y le corresponde al grupo amino.

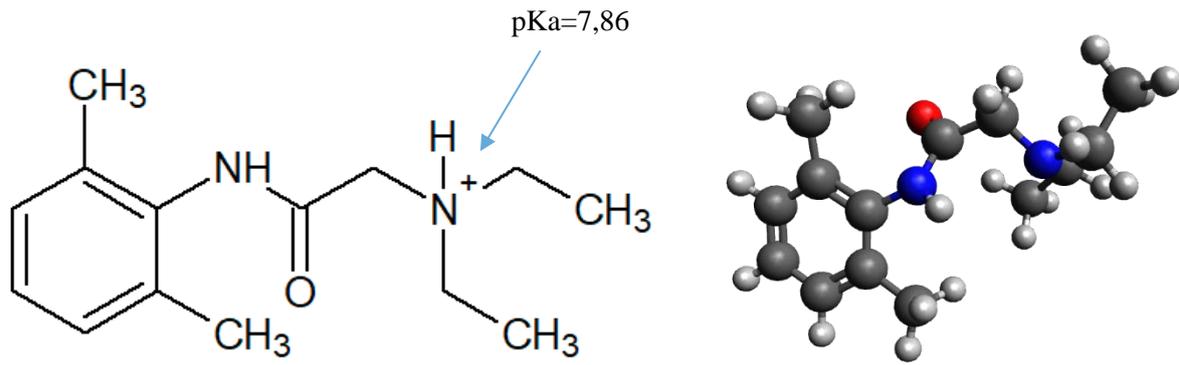


Figura 2. Estructuras químicas en 2D y 3D de Lidocaína

En la Figura 3 se muestra el diagrama de especies de la lidocaína donde se muestran las diferentes estructuras moleculares que adopta la LID en solución acuosa a distintos valores de pH. Esta gráfica resulta de utilidad ya que permite entender el comportamiento de la molécula durante el proceso de adsorción sobre las arcillas.

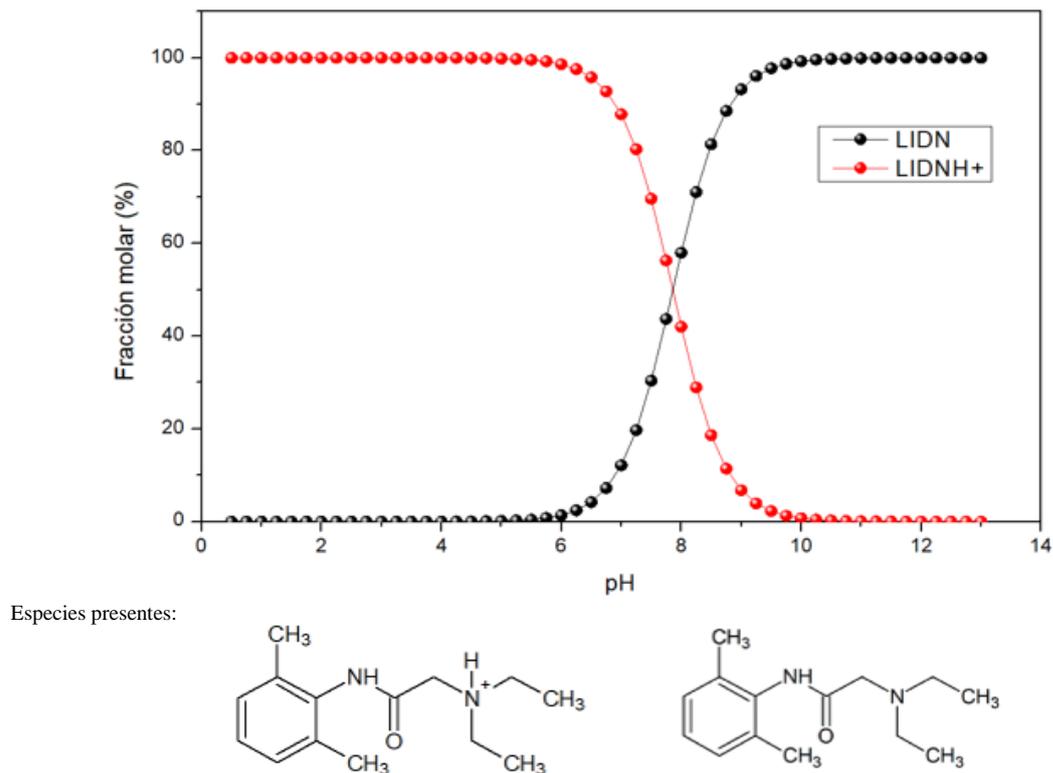


Figura 3. Diagrama de especie de Lidocaína

Este diagrama muestra que la molécula se presenta sólo en dos posibles especies ante la variación de pH. A valores de pH menores a 7,86 la LID capta un protón (H^+) adicional en el grupo amino, generando que la carga total de la molécula sea positiva

(LIDNH⁺). La molécula orgánica pierde este protón al aumentar el pH por encima de 7,86 y prevalece la especie neutra (LIDN).

Ciprofloxacina

La ciprofloxacina (CPX) es una fluoroquinolona que se utiliza como antibiótico para tratar diversas infecciones bacterianas del tipo gram negativas. Se utiliza para infecciones que afectan huesos, piel, articulaciones, zona intraabdominal, tracto respiratorio, tracto urinario y fiebre tifoidea. Se puede ingerir por vía oral, en gotas para los ojos u oídos o por vía intravenosa (Suárez et al., 2011). Su uso en pediatría no es aconsejable ya que estudios en pacientes han reportado artropatías (desgaste de cartílago), cambios en la cantidad de leucocitos, vómitos y náuseas (Ball, 1986; Adefurin et al., 2011). La CPX se comercializa en forma de clorhidrato y, como puede observarse en la [Figura 4](#), su estructura química neutra presenta dos grupos que proporcionan constantes de acidez ($pK_{a1} = 5,90$ y $pK_{a2} = 8,89$).

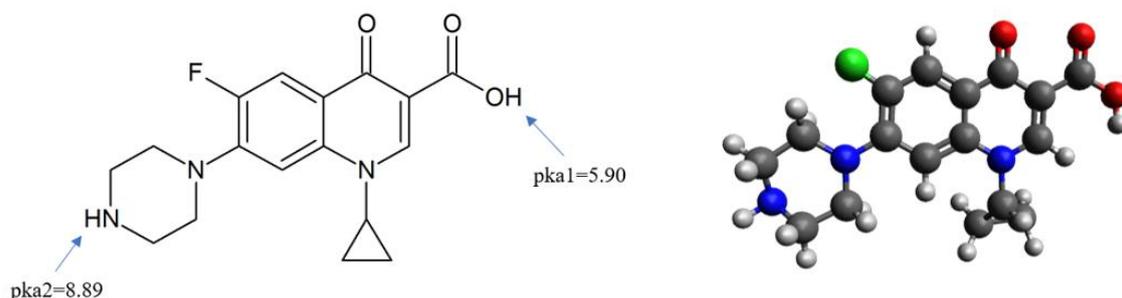


Figura 4. Estructuras químicas en 2D y 3D de Ciproflaxina

El diagrama de especie de la CPX, que se representa en la [Figura 5](#), evidencia que la molécula puede adquirir tres estructuras diferentes según el pH en el que se encuentre: a valores de pH menores a 5,90 predomina la especie catiónica (CPXH₂⁺); alrededor de 7,50 se encuentra la mayor fracción molar de la especie con carga neutra (CPXH), donde la molécula de CPX pierde el protón (H⁺) del grupo carboxilo; finalmente, la especie aniónica (CPX⁻) es predominante a valores de pH mayores a 8,89, cuando se pierde uno de los protones del grupo amino.

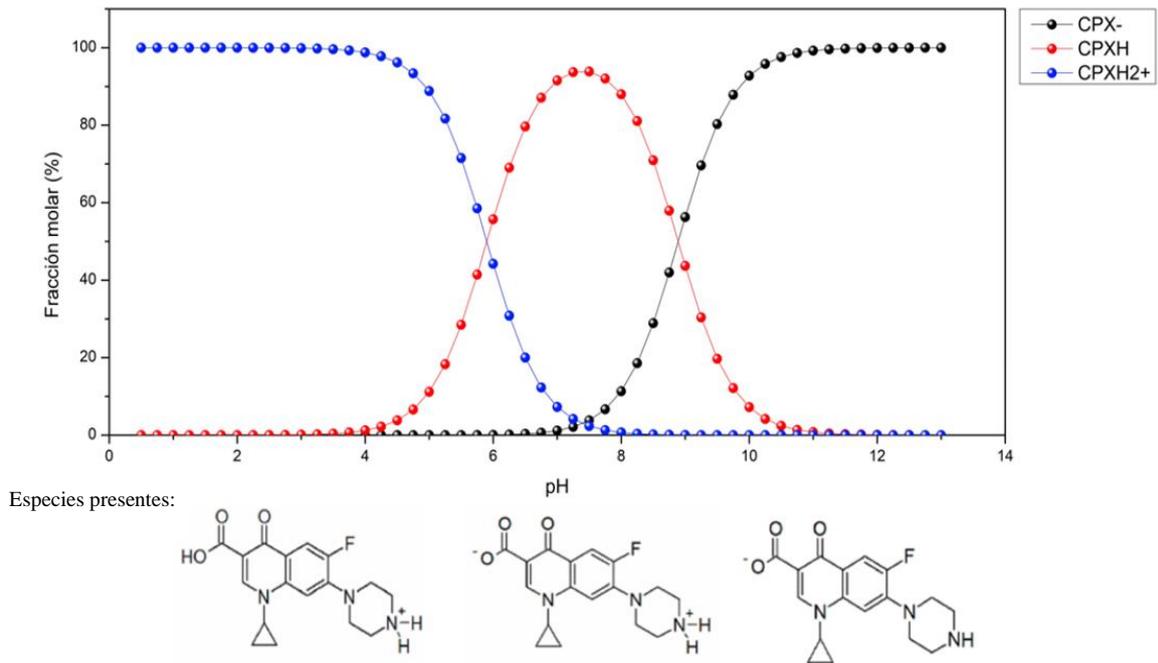


Figura 5. Diagrama de especie de Ciprofloxacina

3.1.2 Arcillas

Las arcillas naturales son materiales abundantes, económicos, amigables con el ambiente y tienen la particularidad de adquirir consistencia plástica si el contenido de agua es apropiado o endurecerse con el secado o calcinado, permitiendo su aplicación en diversos sectores de la industria (Guggenheim & Martin, 1995).

El estudio científico de las arcillas cobró relevancia en la década de 1930 y, al ser utilizadas en diversos ámbitos, ha evolucionado requiriendo de diferentes especialistas como geólogos, químicos, físicos, minerólogos y biólogos que han aportado las múltiples perspectivas al entendimiento de estos materiales. En este contexto, el término arcilla adquiere distintos significados dependiendo de la disciplina, destacando al tamaño de partícula como el parámetro principal en cada una de las definiciones. En geología, por ejemplo, se considera que las arcillas presentan un tamaño de partícula inferior a 4 μm mientras que autores pertenecientes a otras ciencias sugieren un valor máximo de 2 μm (Schulze et al., 2006; Bergaya & Lagaly, 2013). En 1995, la Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) y la Clay Minerals Society (C.M.S) definieron a las arcillas como materiales naturales que están constituidos fundamentalmente por minerales de pequeño tamaño de partículas menores a 4 μm , capaces de adquirir plasticidad si el contenido de agua es apropiado y, además, se endurecen al ser secados o calcinados (Guggenheim & Martin, 1995; Moore & Reynolds, 1997). Su composición

química es diversa ya que comprende especies como minerales arcillosos, carbonatos, sulfatos, materia orgánica, entre otros.

Los minerales arcillosos son constituyentes principales de los distintos tipos de suelos y desempeñan un rol fundamental en la determinación de características tales como textura, estructura, porosidad, entre otros. En este trabajo se destacan las bentonitas, un tipo de roca compuesta por más de un tipo de minerales de origen volcánico cuya fracción arcillosa oscila entre 94 y 99% siendo la montmorillonita su componente mayoritario (Rodríguez et al., 2007).

Origen de las Arcillas

La bentonita resulta de una alteración de roca volcánica producida por procesos de meteorización de manera física o química. Estas alteraciones se pueden generar *in situ* en la roca o bien mediante un proceso llamado diagénesis. La meteorización *in situ* consiste en un proceso geológico mediante el cual las rocas pueden descomponerse en el lugar sin ser transportados a otra ubicación geográfica. Este tipo de proceso da como resultado a la formación de minerales autógenos. En cambio, las alteraciones generadas por el proceso de diagénesis consisten en un conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren luego de la deposición de sedimentos. La diagénesis da a lugar a la formación de las llamadas rocas sedimentarias y produce cambios fisicoquímicos en la roca (pH, potencial electroquímico y potencial redox) debido a la circulación de fluidos superficiales (Paco & Díaz, 2023).

Cuando la roca se fragmenta, la relación entre la superficie y el volumen de cada partícula es superior al de la roca antes de ser descompuesta. Debido a que las partículas tienen mayor superficie efectiva y de tener la capacidad de portar cargas en su superficie, son las que mayor actividad y reactividad tienen en el suelo (Paco & Díaz, 2023). En la [Figura 6](#), podemos apreciar el proceso de diagénesis que produce el agua sobre un depósito sedimentario de arcillas ubicadas en la Ruta de Circunvalación a la altura de la Ciudad de Plottier, provincia de Neuquén.



Figura 6. Proceso de diagénesis en una barda regional

Aplicaciones industriales de las bentonitas

El diagrama de la [Figura 7](#) indica la demanda nacional de las diversas aplicaciones industriales que utilizan bentonita para su desarrollo. Como puede observarse es empleada principalmente para realizar los lodos de perforación utilizados en los pozos petrolíferos. Además, tiene aplicaciones en arenas de fundición, cerámicas, productos cosméticos, peletización de mineral de hierro, refinación de aceites comestibles e industriales, pesticidas, fertilizantes y en alimentos balanceados para animales (Dirección de Minería de San Juan, 2024).

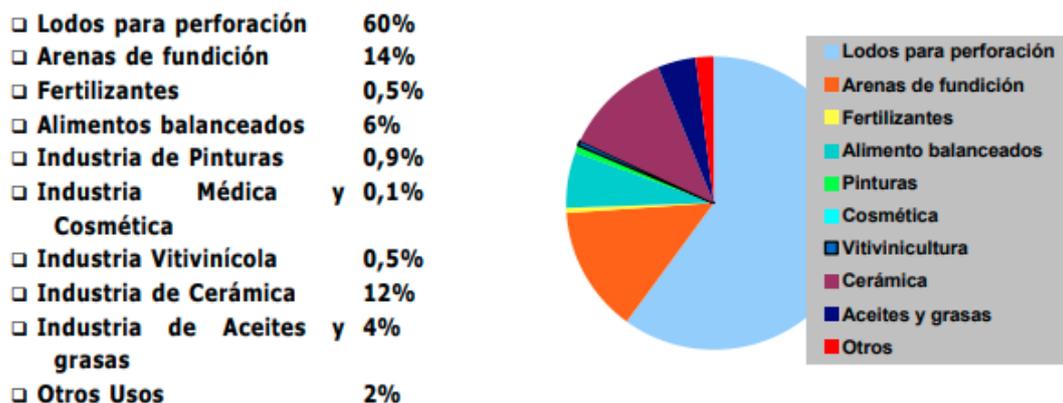


Figura 7. Aplicaciones industriales de las bentonitas. Recuperado el día 18 de marzo de 2024 de http://serviciosmineria.sanjuan.gob.ar/recursos/min_extract_pdf/Bentonitas.PDF

Estructura de los minerales de Arcillas

Las arcillas naturales no están constituidas por un único mineral arcilloso, sino que se encuentran acompañados frecuentemente por otros minerales, carbonatos, feldespatos (aluminosilicatos de entramado tetraédrico), cuarzo (SiO_2), hidróxidos de hierro y aluminio, materia orgánica, entre otros. Estos acompañantes no proporcionan plasticidad a la arcilla, pero se asocian al mineral arcilloso (Brigatti et al., 2013).

Existen distintos tipos de minerales de arcilla siendo los filosilicatos los más comunes. Químicamente, los filosilicatos son aluminosilicatos hidratados con unidades estructurales básicas: tetraedro de coordinación silicio-oxígeno y octaedros de cationes trivalentes (comúnmente, Al^{3+} o Fe^{3+}) o divalentes (Mg^{2+} o Fe^{2+}) (Brigatti 2013).

Las unidades tetraédricas consisten en cuatro átomos de oxígeno ubicados en los vértices y el catión, en este caso un átomo de silicio (Si^{4+}), en el centro del mismo. Los tres oxígenos basales (Ox_b) son compartidos con los tetraedros adyacentes, produciendo así una estructura bidimensional continua llamada hoja tetraédrica (T) tal y como se muestra en la [Figura 8](#). Como puede observarse, cuando los oxígenos basales se unen para formar la hoja T, se genera una cavidad hexagonal denominada cavidad siloxánica, un espacio vacante que podría, por ejemplo, alojar iones, moléculas de agua u otras (Velde, 1992; Brigatti et al., 2013). Este es el sitio superficial más reactivo de la superficie siloxánica superficial y tiene un diámetro de 0.26 nm (Sposito et al., 1999a).

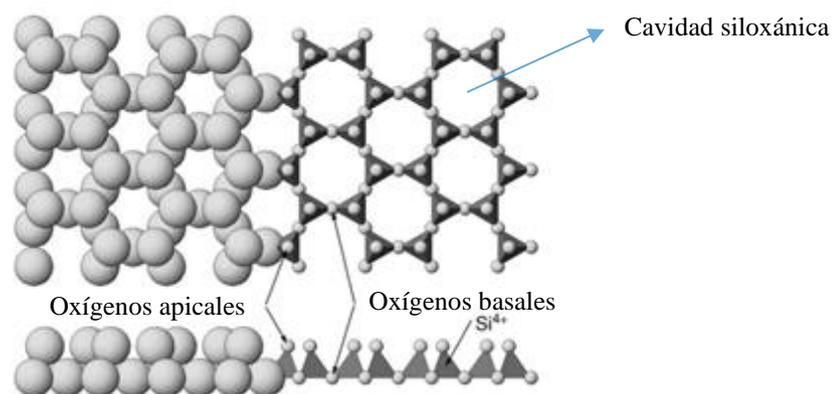


Figura 8. Hoja tetraédrica (Extraída de Schulzke 2006)

Por otro lado, la estructura octaédrica está compuesta por un catión central (normalmente Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Mg^{2+}) enlazado con seis átomos de oxígeno que a su vez están compartidos con los octaedros colindantes. Como puede observarse en la [Figura 9](#),

los octaedros (O) de orientaciones cis y trans forman también una estructura hexagonal y continua .

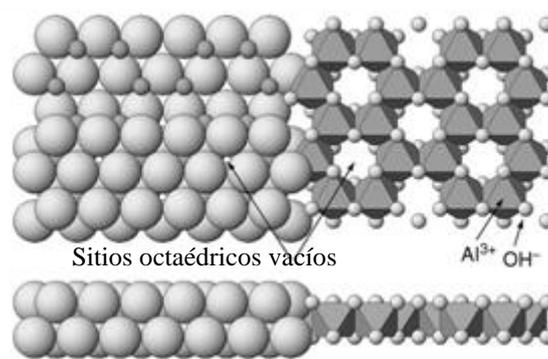


Figura 9. Hoja octaédrica. Extraída de (Schulzke, 2006)

Las hojas T y O pueden presentar sustituciones isomórficas, lo que implica el intercambio de los cationes centrales por otros de distinto número de oxidación, generando una carga estructural negativa en la lámina. Las mismas pueden darse tanto en la hoja tetraédrica como en la octaédrica. Si es en la hoja O, el átomo de Al^{3+} puede ser sustituido total o parcialmente por un átomo de Fe^{2+} o Mg^{2+} . En el caso de la hoja tetraédrica, la posición del Si^{4+} solo puede ocuparla un átomo de Al^{3+} y ocurre más cerca de la superficie de siloxanos, por lo tanto, se produce un efecto de atracción de cationes y puentes de hidrógeno (Sposito et al., 1999).

Actualmente se conoce que los minerales arcillosos son diversos y difieren entre sí por su forma, estructura, asociación entre las capas y por la simetría de la red que forman. Una forma de clasificar a este tipo de minerales es considerando cómo se apilan las hojas tetraédricas y octaédricas. En este sentido, las hojas T y O pueden conformar láminas de estructura 1:1 (también llamada lámina TO), donde el oxígeno apical Ox_a de los tetraedros está compartido con el octaedro vecino y el oxígeno Ox_b está unido a hidrógeno formando así un oxidrilo (-OH) o bien, pueden formar una estructura 2:1 (o TOT), donde la hoja octaédrica se ubica entre dos hojas tetraédricas. Las estructuras 1:1 y 2:1 se aprecian en la Figura 10. Al espacio entre cada lámina TO o TOT se conoce como “espacio interlamina” y en él, dependiendo del tipo de mineral, se pueden ubicar o no cationes y aniones comúnmente hidratados que estabilizan la carga entre las capas y de los demás cationes de interlámina (Brigatti et al., 2013).

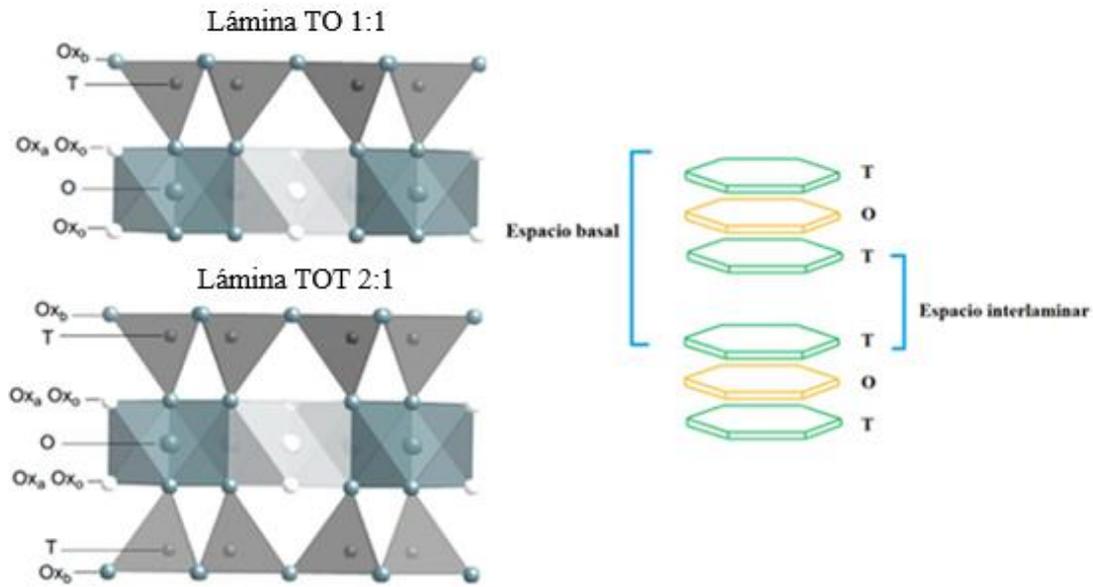


Figura 10. Apilamiento de láminas 1:1 (TO) y 2:1 (TOT) (Extraída de Brigatti 2013)

Las esmectitas son un subgrupo perteneciente a los filosilicatos del tipo TOT. Generalmente, presentan carga laminar negativa a causa de las sustituciones isomórficas, lo cual genera una atracción electrostática a cationes externos que luego se introducen en el espacio interlaminar. Estos cationes pueden estar hidratados o no y se los conoce como *cationes interlaminares* (Brigatti et al., 2013). El espaciado basal de estas arcillas comprende el espesor de la lámina TOT más el espaciado interlaminar, que este último varía dependiendo de la naturaleza de los cationes interlaminares y del nivel de hidratación (Sposito, 1982).

Otra clasificación de estos minerales arcillosos implica cuál es el catión mayoritario de las hojas octaédricas: Si el catión central es trivalente como el Fe^{3+} o el Al^{3+} , la secuencia de posiciones será dioctaédrica seguido de un espacio octaédrico. Si los cationes centrales son divalentes, como el Fe^{2+} y el Mg^{2+} , este espacio será ocupado por otro octaedro formando así una estructura trioctaédrica (Brigatti et al., 2013). Esta diferencia entre una hoja dioctaédrica y trioctaédrica se puede visualizar fácilmente en la Figura 11. Cuando la hoja es trioctaédrica, uno de sus grupos hidroxilo se ubica en la cavidad siloxánica y en el caso de minerales con hojas dioctaédricas, el hidroxilo se ubica en el espacio vacante entre los octaedros (Sposito et al., 1999; Brigatti et al., 2013).

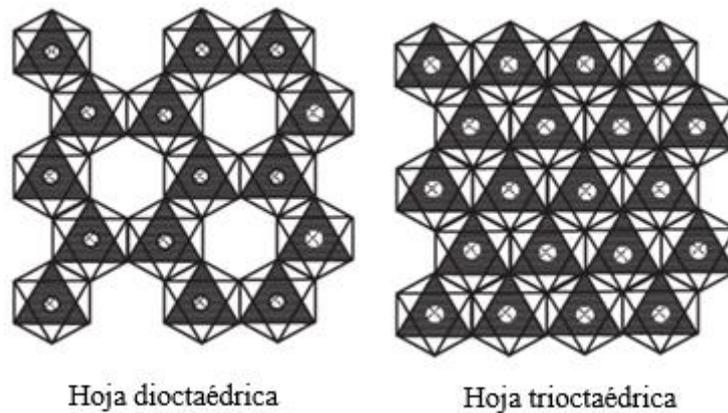


Figura 11. Hojas dioctaédricas y trioctaédricas. Extraído de (Hillier, 2016)

En el caso particular de las bentonitas, los minerales arcillosos que la conforman son generalmente montmorillonita, un filosilicato 2:1 perteneciente al subgrupo de las esmectitas dioctaédricas y que poseen carga total estructural negativa de entre 0,2 y 0,6 por cada media unidad de celda. El desequilibrio de carga es compensado por cationes interlaminares como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} (Roca Jalil, 2015; Brigatti 2013). Estos cationes permiten explicar el comportamiento de las bentonitas cuando se encuentran en medios acuosos ya que cuando estos materiales se encuentran en contacto con las moléculas de agua, los cationes interlaminares se hidratan provocando la expansión de la estructura (Roca Jalil, 2015).

Propiedades Físicas y Químicas de los minerales arcillosos

Las bentonitas son ampliamente utilizadas en los distintos sectores de la industria y esto se deben a las propiedades fisicoquímicas que presentan. Son materiales con elevado valor de área superficial y superficie activa con enlaces no saturados. Por ello, pueden interaccionar con diversas sustancias, en especial compuestos polares (Ortega Castro, 2007). Como se ha mencionado, la superficie de las esmectitas está dada por una red de silicatos (o sea, enlaces Si-O-Si) debido a la capa tetraédrica y su reactividad superficial depende de factores como su distribución de carga y/o capacidad de intercambio catiónico (CIC), siendo este último un parámetro muy importante que indica la capacidad que tiene el mineral arcilloso para intercambiar los cationes interlaminares a un determinado valor de pH

La hidratación de las arcillas se debe al ingreso de las moléculas de agua principalmente en el espacio interlaminar. Por lo tanto, cuando estos materiales se

encuentran en medio acuoso, los cationes interlaminares se hidratan y provocan la separación entre dos capas de arcillas, produciendo el efecto de hinchamiento. Si existe una significativa interacción entre dos capas sucesivas y se conserva una determinada orientación cristalográfica, se dice que están “delaminadas” cuando en cierto punto no hay interacción entre ambas capas, las láminas se vuelven móviles en fase líquida, dando como resultado el proceso de “exfoliación” (Bergaya & Lagaly, 2013).

En cuanto a la plasticidad, se define como la capacidad de deformación de un material producto de una fuerza aplicada sobre el mismo, conservando la forma final al quitar el esfuerzo. En el caso de las arcillas, se mide en términos de plasticidad con agua. En ingeniería, se define como la diferencia en contenido de agua que hay entre el líquido y la arcilla en su límite plástico. Como regla, una plasticidad índice mayor al 25% indica que la arcilla tenderá a expandirse o hincharse cuando se humedece (Brigatti et al., 2013).

3.2 Selección de los minerales arcillosos

A partir de un grupo de bentonitas naturales provenientes de distintos yacimientos ubicados en la región del Alto Valle de Río Negro y Neuquén, se seleccionaron cuatro muestras denominadas según sus nombres comerciales como Residuo de Horno Fino (RHF), Bentonita Cálcica Blanca (BCB), Bentonita Sódica Atrapa Micotoxina (BSAM) y Bentonita Tipo AE (TAE). Estos materiales han sido caracterizados y estudiados previamente por el equipo de trabajo del Laboratorio de Aguas y Arcillas (LAR) en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue (Roca Jalil 2015; Rodríguez, 2018; Jaques, 2020; Verrocchi y Medina, 2020; Maggio et al., 2022; Rodríguez et al., 2024).

El Residuo de Horno Fino (RHF) y la bentonita Tipo AE (TAE) son bentonitas naturales provenientes de un depósito minero cercano al Lago Pellegrini, al norte de la provincia de Río Negro, Argentina. El yacimiento de procedencia de estas arcillas está a cargo de la empresa Bentonita del Lago S.R.L. Como se ha mencionado, su denominación es propia de la empresa. La Bentonita Cálcica Blanca (BCB) es un mineral arcilloso proveniente de una zona aledaña a la ciudad de Valcheta y fueron proporcionadas por la empresa extractora Minera José Cholino e Hijos S.R.L. La Bentonita Sódica Atrapa Micotoxina (BSAM) es procedente de las zonas aledañas a Catriel y 25 de Mayo y es extraída también por la Minera José Cholino e Hijos S.R.L. La ubicación geográfica de los yacimientos mencionados puede observarse en la [Figura 12](#).

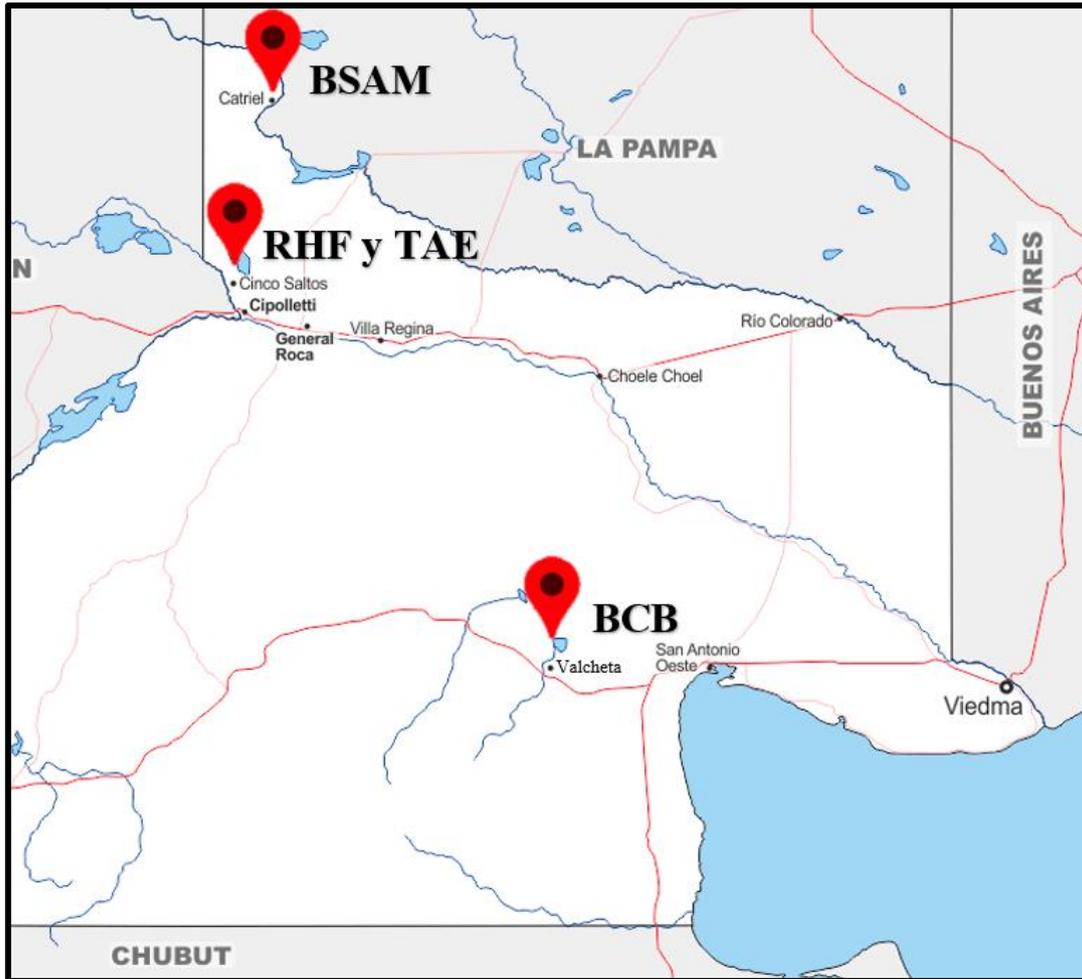


Figura 12. Ubicación geográfica de los yacimientos de las bentonitas

3.3 Técnicas de Caracterización

La caracterización física, química y mineralógica de las bentonitas empleadas permite el estudio de sus posibles aplicaciones en procesos de adsorción. Para ello resulta necesario utilizar un conjunto de diferentes técnicas complementarias entre sí que permitan evaluar la estructura y composición de los materiales. A continuación, se presentarán las metodologías, principios básicos y equipos utilizados en las técnicas más aplicadas para dicha caracterización.

3.3.1 Difracción de rayos X

Una de las técnicas experimentales más utilizadas para identificar la cristalografía de los sólidos arcillosos se basa en el fenómeno de difracción de rayos X (DRX). Esta metodología permite obtener información acerca de las dimensiones cristalinas, la

presencia de vacancias octaédricas y el parámetro Reichweite (R), que da un índice de la secuencia y la interacción entre las láminas (Brigatti et al., 2013; Roca Jalil, 2015).

Los rayos X son ondas electromagnéticas ionizantes difractadas por electrones cuando estos realizan una transición entre orbitales atómicos. Contienen una energía vibracional superior a las demás radiaciones electromagnéticas conocidas, a excepción de los rayos gamma. Esto hace que su longitud de onda sea del orden de los 10^{-5} Å hasta los 100 Å (Roca Jalil, 2015). Para generar estas radiaciones, se genera una interferencia constructiva (superposición de ondas de idéntica frecuencia que produce un aumento en la amplitud de la onda resultante) entre rayos X monocromáticos (idéntica longitud de onda). Esto se logra mediante un tubo de rayos catódicos, con un monocromador (que filtra y consigue una única longitud de onda) y luego un colimador para concentrar y dirigir los rayos paralelamente hacia la muestra (Bunaciu et al., 2015). En la [Figura 13](#) podemos apreciar de forma esquemática cómo funciona un difractómetro de rayos X. El detector se puede mover mediante el goniómetro y así obtener la imagen de las bandas de energía.

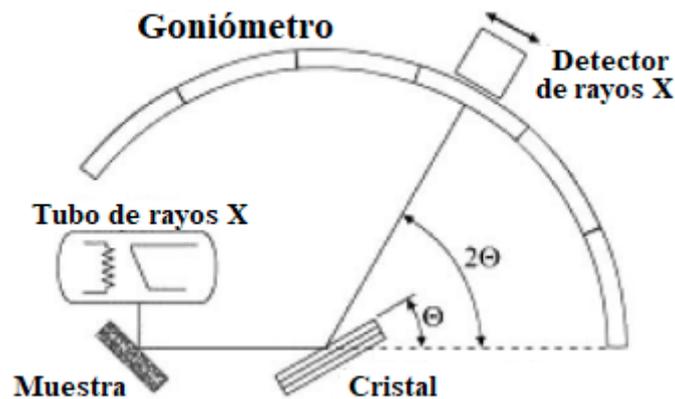


Figura 13. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X (Extraído de Bunaciu, 2015)

Un difractograma permite obtener información de la naturaleza de los átomos que conforman la muestra y, su principal utilidad en la identificación de minerales arcillosos, se asocia a que se puede conocer cómo es la red cristalina de la misma. Esto se debe a que los espacios interatómicos de los sólidos cristalinos son del orden de las longitudes de onda de los rayos X, por lo tanto, la red cristalina produce un efecto de difracción. El haz de luz incidente, al comportarse como ondas, se dispersa en todas direcciones ante la colisión con los átomos de la muestra. Los electrones de estos átomos absorben los fotones de luz y luego los expulsan hacia afuera del átomo nuevamente debido al exceso

de energía en su orbital. Estas ondas interactúan constructiva y destructivamente. Las ondas constructivas generan patrones de puntos separados por una distancia tal que depende de la separación interatómica de la muestra. Consideremos la [Figura 14](#), donde se tienen dos planos paralelos de átomos distanciados por una longitud d .

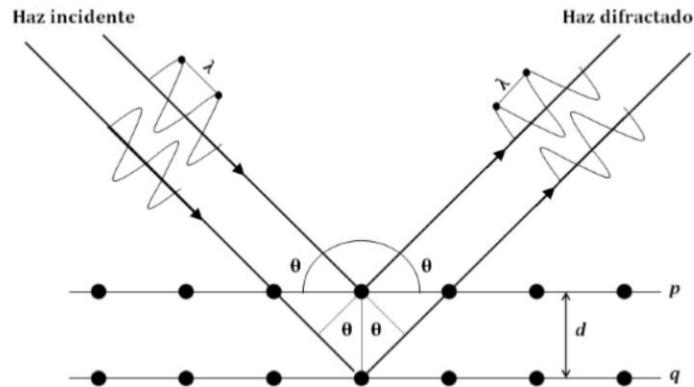


Figura 14. Deducción de la Ley de Bragg (Extraído de Roca Jalil, 2015)

Cuando un rayo X alcanza la superficie del cristal a un ángulo θ , algunos son dispersados a un ángulo θ del plano (p) y otros atraviesan el átomo del primer plano para luego encontrarse con un átomo del segundo plano (q) con el que ahora sí se producirá la dispersión. Considerando el camino que recorren ambos haces de luz: el segundo rayo recorre la misma distancia salvo dos veces la distancia $d \cdot \text{sen}(\theta)$. Por lo tanto, si ambos rayos X tienen misma longitud de onda, estarán en fase (interferencia constructiva) si la diferencia entre los caminos que recorren es igual a un número entero (n) de longitudes de onda (λ). Entonces la Ley de Bragg está definida en la [Ecuación 1](#) como:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (1)$$

Además de la caracterización de la naturaleza y la red cristalina de los sólidos, el método de difracción de rayos X se utiliza para identificar minerales de arcillas en finos granos (polvo) y arcillas con capas mixtas que son difíciles de determinar de forma óptica. Las láminas de las arcillas se orientan horizontalmente para así obtener la distancia basal entre las capas arcillosas. Otras aplicaciones son la determinación de los parámetros de red y una medida de la pureza de la muestra (Roca Jalil, 2015; Bunaciu et al., 2015). En el presente trabajo, se obtuvo información de estudios anteriores mediante esta técnica, para obtener la identificación, composición y cuantificación de las bentonitas naturales empleadas.

3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es una técnica útil cuando es aplicada en forma complementaria a los métodos que comúnmente se emplean en el estudio de minerales arcillosos (Madejová et al., 2017). Esta técnica experimental sirve para caracterizar moléculas basándose en las vibraciones de tensión y flexión de los enlaces. El espectro IR se encuentra a longitudes de onda mayores (entre 12800 y 10^{-1} cm^{-1}) que el espectro visible, por lo tanto, es menos energético. Las radiaciones infrarrojas no son ionizantes ni puede provocar transiciones electrónicas, pero si genera vibraciones moleculares. Las vibraciones de tensión modifican la distancia interatómica en el eje del enlace, en cambio las vibraciones de flexión producen cambios en el ángulo entre dos enlaces químicos. Estas transiciones vibracionales están asociadas a los niveles de energía de energía los cuales también están cuantizados según los postulados de la física mecánico-cuántica. En la [Ecuación 2](#), tenemos que la variación cuantizada de energía de los enlaces (ΔE) es igual a valores finitos no continuos de frecuencia de enlace vibracional (ν) multiplicado por la constante de Planck (h).

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

La espectroscopia infrarroja se utiliza para obtener información sobre los enlaces vibracionales en sólidos, líquidos y gases. En minerales arcillosos se realiza primero un tratamiento previo de molienda y luego dispersión en una matriz sólida con KBr (transparente al infrarrojo) para obtener así una mezcla homogénea a una concentración del 1% m.m⁻¹. A continuación, se ubica la mezcla en una prensa y se le aplica una presión de 8 T.cm⁻² obteniéndose así un disco translúcido que se coloca en el portamuestras del espectrómetro. Este irradia dos haces de luz infrarroja, uno atraviesa la muestra y el segundo sirve de referencia. Estos haces llegan al detector, donde por efecto fotoeléctrico, los fotones son absorbidos y transformados en corrientes eléctricas. De la relación entre ambas intensidades se obtiene la transmitancia para el rango de longitudes de onda que suelen ser de entre 4000 a 200 cm⁻¹. El porcentaje de transmitancia (%T) para cada longitud de onda se obtiene de la Ley de Beer y se describe en la [Ecuación 3](#).

$$\%T = 100. \left(\frac{I_M}{I_0}\right)_\nu \quad (3)$$

Donde I_M es la intensidad del haz que atraviesa la muestra e I_0 es la intensidad del haz de referencia.

En el caso particular de los minerales arcillosos, el espectro IR provee información sobre la composición química del mineral, la naturaleza de sus sustituciones isomórficas y del agua constitucional del mismo. En el presente trabajo, se obtuvieron los espectros IR de las bentonitas naturales y de los complejos de éstas con los adsorbatos utilizando un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) marca Infracum FT-08, haciendo barrido espectral de 400-4000 cm^{-1} con pastillas de KBr al 1% m.m⁻¹.

3.3.3 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico

Los cationes interlaminares tienen la propiedad de hidratarse y, ante la presencia de agua u otros solventes polares, pueden intercambiarse con otros cationes “de cambio”. Algunos de estos cationes de cambio son el Ca^{2+} , Na^+ , K^+ y algunas veces Mg^{2+} . La cuantificación de los cationes que pueden intercambiarse a un determinado pH, se denomina como “capacidad de intercambio catiónico” (CIC) y se expresa en miliequivalentes de cationes intercambiables por cada 100 gramos de arcilla (Meier y Kahr, 1999). Para obtener una buena estimación cuantitativa de la CIC, se deben utilizar compuestos que tengan una alta afinidad de intercambio con la superficie de la arcilla en estudio (Meier y Kahr, 1999). La metodología utilizada para determinar la CIC de las arcillas naturales fue la que propusieron Meier y Kahr (1999). Se basa en el intercambio de los cationes interlaminares con iones de Cu^{2+} proveniente de los complejos formados con oligoaminas del tipo $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ y $[\text{Cu}(\text{penten})]^{2+}$ (Meier y Kahr, 1999; Rodríguez, 2018; Jaques, 2020).

3.4 Técnica de Cuantificación de adsorbatos

3.4.1 Espectrometría de Espectro Ultravioleta- Visible

El espectro ultravioleta (UV) y visible (VIS) se ubican, en términos de longitudes de onda, entre el espectro infrarrojo y el espectro de rayos X. El espectro UV comprende el rango de longitudes de onda desde los 200 hasta los 400 nm mientras que la región VIS empieza desde los 400 nm hasta los 800 nm. Este espectro se denomina de esta manera debido a que es el rango de radiación electromagnética visible por el ojo humano. La región UV-VIS tiene especial importancia debido a que a estas frecuencias de radiación se produce la “excitación” de electrones π o n , de moléculas orgánicas, iones y algunos aniones inorgánicos (Skoog et al., 2001). Los electrones π se ubican en enlaces dobles y triples, mientras que los electrones no enlazados (n), no son compartidos mediante un

enlace, sino que se encuentran en un orbital atómico (como, por ejemplo, en átomos de Oxígeno, Nitrógeno, Cloro, Flúor, entre otros). Los electrones no enlazados (n) también pueden provenir de los orbitales de frontera “d” que están habitualmente semicompletos (Förster, 2004). Las excitaciones de los electrones π y n se producen debido a que la atracción electrostática que experimentan hacia los núcleos atómicos es menor que para electrones ubicados en enlaces más energéticos como el enlace simple (σ) (Roca Jalil, 2015). Las transiciones electrónicas que pueden ocurrir en la región UV-VIS se detallan en la [Figura 15](#).

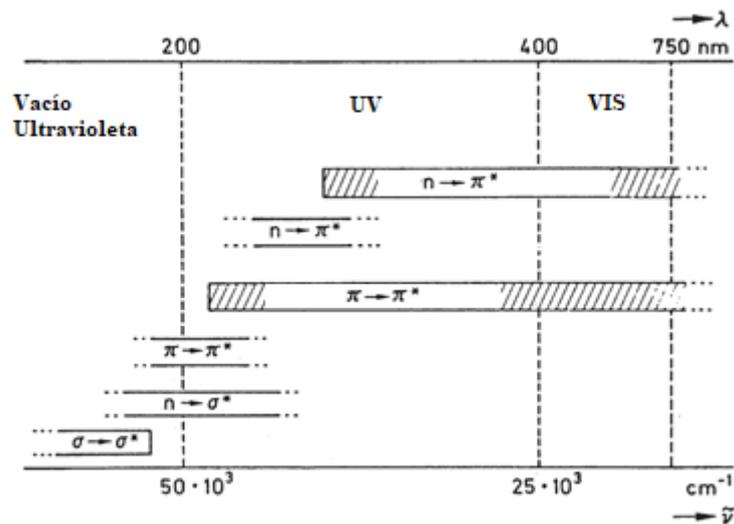


Figura 15. Transiciones electrónicas en el espectro UV-VIS. (Modificado de Förster, 2004)

Es necesario resaltar que no siempre que se irradie a la molécula con radiación UV-VIS se produce una transición electrónica, ya que esto depende de la especie molecular y de si la transición es “permitida” por el número de spin (Roca Jalil, 2015).

Para determinar cuantitativamente una sustancia mediante la técnica de espectroscopía UV-VIS se aplica la Ley de Beer descrita en la [Ecuación 4](#).

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (4)$$

Donde A es adimensional y corresponde a la absorbancia medida a cierta longitud de onda, ε es la absorptividad molar (L mol cm^{-1}) propia de la sustancia, b es la distancia que recorre el haz dentro de la cubeta (cm) y c es la concentración molar del compuesto. Para determinar la absorbancia de una sustancia, se mide generalmente a una determinada longitud de onda que corresponde a la máxima absorción ($\lambda_{\text{máx}}$). Esta información se

puede obtener por bibliografía o directamente del espectro de absorción localizando la longitud de onda donde la absorbancia es mayor.

En este trabajo, las concentraciones de lidocaína y ciprofloxacina se determinaron utilizando un espectrofotómetro T60 Visible Spectrophotometer de PG Instruments Limited en el rango 200 a 400 nm y cubeta de cuarzo con trayectoria óptica de 1 cm. Las determinaciones de lidocaína y ciprofloxacina se realizaron a 263 y 274 nm, respectivamente. Estas longitudes de onda corresponden a la $\lambda_{\text{máx}}$ de cada una de las sustancias en solución acuosa.

3.5 Adsorción en solución

El proceso de adsorción es un fenómeno superficial en donde sustancias químicas (adsorbato) forman una interfase (capa en la superficie) con los poros de un sólido (adsorbente). Este acercamiento ocurre cuando las fuerzas de atracción de las sustancias con el sólido son mayores a sus fuerzas de cohesión (Chiou, 2002). La adsorción sólido-líquido se diferencia de la adsorción sólido-gas en que, en las primeras, entran en juego las fuerzas de atracción y cohesión del soluto con el solvente de la solución. Además, los líquidos deben superar una barrera de energía necesaria para modificar su textura y así crear la interfase (Rouquerol, 1999).

Existen determinadas características del adsorbato y el adsorbente que afectan a la facilidad con la que se produce la adsorción. Por el lado del adsorbato, es sumamente importante considerar sus características químicas y físicas (como su composición química, tamaño de la molécula, densidad electrónica, solubilidad y concentración). Para el adsorbente son importantes las características fisicoquímicas superficiales tales como la carga superficial y la cantidad y tipo de sitios activos y, por otro lado, las características texturales (superficie específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros) (Roca Jalil, 2015). Sumado a las propiedades del adsorbato y del adsorbente, debe considerarse la importancia de la influencia de la fuerza iónica, el pH y la temperatura del sistema.

Como se ha mencionado anteriormente, las esmectitas y por lo tanto las montmorillonitas, tienen carga superficial negativa debido a las sustituciones isomórficas en las láminas tetraédricas y octaédricas. Estas sustituciones no se ven afectadas considerablemente por el pH del medio. Sin embargo, la presencia de iones adsorbidos en la superficie del sólido que si son influidos por el pH y genera presencia de cargas

positivas o negativas. Estos iones se denominan *grupos de borde* y están conformados por los cationes hidratados de interlámina, protones u otras especies que se encuentren quimisorbidas (Sposito et al., 1999; Goyne et al., 2002; Pansu et al., 2006). Aun así, la superficie de siloxanos de la capa tetraédrica tiene una superficie mucho mayor que las que pueden generar los grupos de borde, por lo tanto, podemos considerar como despreciable la varianza del pH a la capacidad de adsorción del sólido (Roca Jalil, 2015). Algo importante a señalar es que las montmorillonitas pueden adoptar una conformación coloidal en solución y su estabilidad dependerá de la interacción con los iones y demás moléculas presentes en disolución acuosa. La presencia de un sólido con carga superficial negativa provoca la atracción de cationes que, a su vez, atraen aniones. Esto genera una atmósfera de atracciones y repulsiones en la superficie de la arcilla que provoca la suspensión del coloide (Luckham & Rossi, 1999). Por lo que el pH de la solución influye en la presencia de estos iones y, por lo tanto, en la estabilidad del sistema coloidal. Este fenómeno se puede observar en soluciones concentradas donde la montmorillonita tiende a aglomerarse mientras que, a bajas concentraciones, tienden a dispersarse (Luckham & Rossi, 1999).

El efecto del pH en el adsorbato es fundamental cuando se trata de sustancias anfóteras y, en este trabajo, ambas lo son. Las sustancias que tienen grupos funcionales que puedan intercambiar protones (H^+) con el medio acuoso, tienen la propiedad de que la carga total de ellas pueda ser positiva, neutra o negativa ante un cambio en el pH. Esto puede invertir la interacción adsorbato-adsorbente de atracción a repulsión o viceversa. Si la montmorillonita tiene carga superficial negativa, entonces se espera que la cantidad adsorbida (Q) aumente para adsorbatos con sus grupos funcionales protonados, esto es, a valores de pH donde la molécula se encuentra cargada positivamente.

Otro factor que altera la cantidad adsorbida de adsorbato es la naturaleza de la interacción que tiene éste con el solvente. Si ambas sustancias se repelen (o tienen poca afinidad) esto puede generar una mayor posibilidad de interacción entre el adsorbato y la superficie del mineral arcilloso. Además, existe un fenómeno de competencia entre el adsorbato y su solvente por ser adsorbidos en el sólido.

La molécula que se concentra en la superficie del sólido necesariamente debe disminuir sus grados de libertad lo que genera una pérdida de su entropía. Esto produce que el proceso sea exotérmico, por lo tanto, el cambio en la entalpía (ΔH) será negativo. Para que la variación de la energía libre de Gibbs sea negativa y, por lo tanto, el proceso sea espontáneo, el ΔH tendrá que ser mayor en magnitud al producto $T \cdot dS$ (Chiou, 2002).

Se podría decir entonces que, a mayor aumento de temperatura, la adsorción se imposibilita de forma espontánea, pero se debe tener en cuenta la variación de la entalpía ΔH y la entropía ΔS , también dependen de la temperatura. Por ejemplo, al aumentar la temperatura, se reduce la tensión superficial de la mayoría de los líquidos (como el agua) facilitando, en términos energéticos, la adsorción (Rouquerol, 1999).

En los estudios de adsorción, la cuantificación de la cantidad adsorbida de los adsorbatos (CPX y LID) en solución es más compleja que en el caso de gases sobre sólido ya que al poner en contacto al adsorbente con la solución, tanto el soluto como el solvente interaccionan con la superficie. Ante esta situación, la cantidad adsorbida resulta ser aparente y puede determinarse a partir de la [Ecuación 5](#) propuesta por Giles *et al.* (1974):

$$Q_{ads} = \frac{V(C_i - C_{eq})}{m} \quad (5)$$

Donde Q_{ads} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente, V es el volumen de la solución (expresado en L), C_i es la concentración inicial del adsorbato, C_{eq} es la concentración del mismo en el sobrenadante cuando se alcanza el equilibrio (expresadas en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y m es la cantidad de adsorbente utilizado (expresada en g).

Antes de comenzar a estudiar los procesos de adsorción de CPX o LID en solución sobre bentonitas naturales, es necesario definir los parámetros que serán relevantes para comprender el comportamiento de la adsorción del sistema. Así, se considera que es de importancia seleccionar la relación arcilla-solución, la concentración de las soluciones de contacto, el pH de trabajo, la temperatura y el tiempo de contacto. Estudios previos con arcillas naturales realizados por el equipo de trabajo mostraron que una relación de 20 mg de adsorbente en 8 mL de solución es una relación óptima que permite separar correctamente el sólido del medio utilizado (Roca Jalil, 2015). Análogamente, los mismos estudios mostraron que la separación óptima del sólido del medio de adsorción se realiza mediante centrifugación en una centrífuga Sorvall RC-SC a 8000 rpm durante 20 minutos.

En lo que respecta al tiempo de contacto necesario para que el sistema alcance el equilibrio y la cantidad máxima adsorbida pueden obtenerse realizando la cinética e isoterma de adsorción, respectivamente.

3.5.1 Cinéticas de Adsorción

El estudio cinético permite determinar el tiempo necesario para que el proceso de adsorción alcance el equilibrio. Gráficamente se obtiene la cantidad adsorbida (Q_{ads}) en función del tiempo. Además, dan información acerca de la etapa controlante de la reacción.

Largergren sugiere una ecuación de difusión de pseudo-primer orden para adsorción de adsorbatos en solución (Azizian, 2004). La misma se expresa en la [Ecuación 6](#):

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

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

También se analizará si la cinética de adsorción sigue un modelo de pseudo-segundo orden mediante la [Ecuación 7](#) (Azizian, 2004):

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (7)$$

Donde Q_t , Q_e y t tienen la misma significancia que para la cinética de pseudo-primer orden y k_2 ($g.mg^{-1}.h^{-1}$) es la constante de velocidad para la reacción de pseudo-segundo orden.

Por último, se utilizará el modelo de difusión intrapartícula, donde la cantidad adsorbida depende del radio del coloide arcilloso y la difusividad del adsorbato en la misma. La ecuación está relacionada con la segunda ley de Fick donde, si la relación $Q_t = f(t^{1/2})$ es lineal y la recta de la [Ecuación 8](#) pasa por el origen, entonces la difusión intrapartícula es la etapa dominante de la cinética. En caso contrario, existirá otro mecanismo de difusión (Wu et al., 2009).

$$Q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (8)$$

Donde q_t y t tienen la misma significancia que para la cinética de pseudo-primer orden, k_p ($mg(g h^{1/2})^{-1}$) es la constante de velocidad de difusión intrapartícula y C ($mg.g^{-1}$) es una constante involucrada al grosor de la capa límite.

Para realizar estos estudios cinéticos, se utilizaron soluciones de contacto con concentración constante y sin ajuste de pH. Para la cinética de adsorción de CPX sobre los minerales arcillosos, se utilizó una concentración de 110 ppm a pH=5,00 y en el caso de la LID la concentración fue de 1000 ppm a pH=5,18. La relación arcilla – solución utilizada fue de 0,25% m.V⁻¹ y se mantuvo el sistema en constante agitación durante todo el proceso de adsorción. En ambos casos, el tiempo de contacto varió desde la media hora hasta las 24 h. Pasado el tiempo de contacto, se separó el sobrenadante de la arcilla saturada mediante centrifugación con rotor SM-24, durante 20 min a 8000 RPM.

Las concentraciones iniciales y de equilibrio de CPX y LID fueron determinadas a partir de espectroscopia UV-VIS. Con estas determinaciones, se procedió a obtener la Q_{ads} a los diferentes tiempos de adsorción y los resultados experimentales se ajustaron a los diferentes modelos buscando indicios de los procesos de adsorción en cada caso.

3.5.2 Isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción son gráficas obtenidas experimentalmente sobre la cantidad adsorbida de adsorbato (Q_{ads}) en función de la concentración en el equilibrio del mismo (C_{eq}), a temperatura constante y partiendo de concentraciones iniciales de adsorbato (C_i) diferentes. La forma en que esta se desarrolla está determinada por el mecanismo de adsorción (Giles et al., 1973).

Las isothermas se clasifican en cuatro clases (Tipo L, S, H y C) según su pendiente inicial y luego se las clasifica en otros 4 subgrupos que corresponden a como continúa la trayectoria luego de esa pendiente inicial. Esta clasificación permite sugerir el tipo de proceso de adsorción ocurrido en el sistema y, posteriormente, proponer o dilucidar el mecanismo de adsorción ocurrido para cada adsorbato. Esta clasificación simplificada de las isothermas se puede observar en la [Figura 16](#).

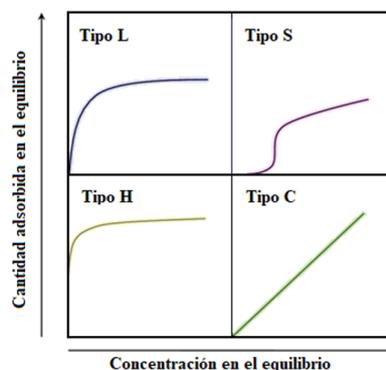


Figura 16. Clasificación de isothermas de adsorción en base a su pendiente inicial

Las isotermas de adsorción se clasifican entonces en los siguientes 4 grupos:

- ◆ *Isotermas tipo L* (o Langmuir): Este tipo de isoterma ocurre cuando existe una afinidad considerable entre el adsorbente y el adsorbato, con baja competencia entre este último y el solvente para adsorberse en la superficie. Al ocuparse los sitios superficiales disponibles, se produce una saturación que se visualiza en la gráfica como una meseta. De aquí podemos obtener la cantidad máxima adsorbida que está relacionada a la superficie efectiva del adsorbato.
- ◆ *Isotermas tipo S* (o Sigmoidal): Se producen cuando la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente es baja pero las fuerzas de cohesión del adsorbato son altas. A bajas concentraciones, el adsorbato tiene mayor afinidad por permanecer en solución que adherirse a la superficie. Pero en la medida que se aumenta la concentración, la superficie se cubre de moléculas de adsorbato y por lo tanto atrae a las demás, funcionando como nuevos sitios superficiales.
- ◆ *Isotermas tipo H* (alta afinidad): Son similares a la isoterma de Langmuir, pero con la salvedad de que la afinidad adsorbato-adsorbente es mayor, lo cual genera que la cantidad adsorbida (Q_{ads}) tenga una pendiente abrupta a bajas concentraciones de adsorbato.
- ◆ *Isotermas tipo C* (constante de partición): La cantidad adsorbida tiene dependencia lineal con la concentración en el equilibrio. Esto quiere decir que el número de sitios disponibles se mantienen constantes hasta la saturación del adsorbente

Al obtener experimentalmente la isoterma correspondiente, podemos extraer información de ella y proponer los mecanismos de adsorción implicados mediante diferentes modelos:

El *Modelo de Langmuir*, también utilizado en sistemas gas-sólido, se utiliza para superficies con sitios específicos. Esto implica que cada sitio puede adsorber una única molécula de adsorbato, las interacciones adsorbato-adsorbato son despreciables y la energía de adsorción es el mismo para todos los sitios. El modelo matemático se encuentra en la [Ecuación 9](#):

$$Q_{ads} = \frac{Q_m k C_{eq}}{1 + k C_{eq}} \quad (9)$$

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

El *Modelo de Freundlich* es un modelo empírico para sólidos con superficies energéticamente heterogéneas llamados multi-sitios. La energía de adsorción es heterogénea y se incrementa exponencialmente con el aumento en la concentración de equilibrio. Esto produce que la superficie no se sature, sino que la cantidad adsorbida se incrementa ante un aumento en la concentración inicial y, por tanto, concentración de equilibrio. El modelo empírico se ubica en la [Ecuación 10](#).

$$Q_{ads} = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (10)$$

Donde, Q_{ads} y C_{eq} tienen misma significancia que en la [Ecuación 9](#), n (adimensional) es una medida de la intensidad de adsorción y k_F ($mg.g^{-1}(mg.L^{-1})^n$) es la constante de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción.

El *Modelo de Sips* es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich. Es un modelo empírico que tiene la suposición del modelo de Freundlich de que los sitios activos de la superficie son heterogéneos y la suposición de Langmuir de que no hay presencia de interacciones adsorbato-adsorbato. Su expresión matemática se representa en la [Ecuación 11](#).

$$Q_{ads} = q_m \frac{(b.C_{eq})^{1/n}}{1+(b.C_{eq})^{1/n}} \quad (11)$$

Donde, Q_{ads} y C_{eq} tienen misma significancia que en la [Ecuación 9](#), b ($L.mg^{-1}$) es un parámetro relacionado a la afinidad del adsorbato por la superficie y n (adimensional) está relacionado a la heterogeneidad del sistema

Para obtener experimentalmente las isothermas de LID y CPX, se graficó la Q_{ads} en función de la C_{eq} , en condiciones isotérmicas, y luego se procedió a ajustar el comportamiento de ambas variables bajo los distintos modelos de adsorción mencionados.

Capítulo 4

Resultados y

Conclusiones

4.1 Materiales de Partida

4.1.1 Selección y Caracterización del material de partida

El análisis de las propiedades fisicoquímicas y estructurales de las arcillas naturales mediante los métodos y técnicas experimentales mencionados, permiten obtener información útil para estudiar su posible aplicación en procesos de remediación de aguas contaminadas. A continuación, se detallan los resultados relevantes obtenidos previamente por el equipo de trabajo del Laboratorio de Aguas y Arcillas para la caracterización de los materiales utilizados en este trabajo.

La caracterización de las bentonitas utilizadas mostró que los cuatro materiales presentan un contenido de esmectita dioctaédrica que en todos los casos supera el 87% de la composición. Las muestras RHF, BSAM y TAE resultaron contener un 89,3; 92 y 97% de esmectita, respectivamente y con bajas proporciones de minerales acompañantes dentro de los que se identificaron yeso, plagioclasa (feldespato), cuarzo y, en el caso de la muestra BCB, tridimita (silicato). La caracterización estructural permitió además identificar a las muestras RHF, BSAM y TAE como esmectitas sódicas y a la BCB como un tipo de esmectita denominada por el grupo de trabajo como magnésica-cálcica, esta clasificación se asocia al catión mayoritario presente en la interlámina de los materiales. El conjunto de resultados obtenidos permite afirmar que las bentonitas empleadas en este trabajo son esmectitas dioctaédricas del tipo montmorillonitas sódicas salvo la muestra BCB, la cual es una montmorillonita Mg-Ca (Maggio et al., 2022; Rodríguez et al 2024). La [Tabla 2](#) resume la capacidad de intercambio catiónico obtenida para los cuatro materiales.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos de las arcillas seleccionadas

	RHF	BCB	BSAM	TAE
<i>CIC (meq.100⁻¹g⁻¹)</i>	73,0	101,4	90,9	89,1

La capacidad de intercambio catiónico de las bentonitas regionales ha sido reportada ampliamente por diversos autores cuyos valores se encuentran comprendidos entre 80 y 150 *meq.100⁻¹g⁻¹* de arcilla (Lombardi et al., 2003; Iborra et al., 2006; Roca Jalil et al., 2015). Los resultados obtenidos para los materiales empleados en este trabajo se encuentran en el rango mencionado siendo la muestra BCB quien presenta mayor CIC.

4.1.2 Estabilidad de los adsorbatos

El concepto de estabilidad en farmacia es la capacidad que tiene un medicamento de conservar las especificaciones de calidad requeridas durante su vida útil. Sin embargo, en este trabajo lo que se busca es estudiar la permanencia de estos fármacos en el ambiente y así determinar cuan contaminante es en base a ello (Fernández-Mazarambroz B., 2017). La estabilidad del medicamento depende de factores ambientales (como la temperatura, nivel de exposición a la luz y humedad) y factores fisicoquímicos propios de sus componentes activos (Fernández-Mazarambroz B., 2017). No obstante, un medicamento cuenta de diferentes componentes, en este trabajo se evaluarán los principios activos asociados y en ese marco se realizaron pruebas de estabilidad de la LID con el fin de evaluar que no sufrieran degradación en tiempos cercanos a los de los estudios de adsorción y en las condiciones en las que se estudiarían.

La estabilidad de la CPX ha sido estudiada previamente por el grupo de trabajo y se ha demostrado que presenta estabilidad de hasta diez días en solución acuosa a diferentes pH (3; 7,5 y 10) (Roca Jalil, 2015).

Para realizar los estudios de estabilidad de la LID, se tomaron diferentes soluciones de LID en agua en las condiciones que se estudiaría el sistema y se cuantificó su concentración a través del tiempo. En la [Figura 17](#) se muestra la gráfica de concentración de LID en función del tiempo que permite predecir la estabilidad de la LID. Se realizó el estudio con dos concentraciones de LID distintas: una solución 1000 ppm, cuya concentración es cercana al valor máximo de la curva de calibración, y otra a 500 ppm correspondiente a un valor medio de dicha curva. Como puede observarse, la curva de estabilidad obtenida no demuestra alteración en la concentración de LID a lo largo del tiempo. Estos resultados sugieren que las soluciones de LID no presentan valores que evidencien una disminución en su concentración en 42 días. Esto demuestra que la molécula es estable en las condiciones estudiadas y podría permanecer en el ambiente en un largo periodo de tiempo y, por lo tanto, son buenas moléculas para ser utilizadas como modelo de contaminantes emergentes del ambiente. Además, al tener una alta estabilidad, se puede asegurar que, durante los ensayos de adsorción, la cantidad adsorbida es enteramente producida por la adsorción y no existe error asociado a la degradación de la LID bajo las condiciones de estudio.

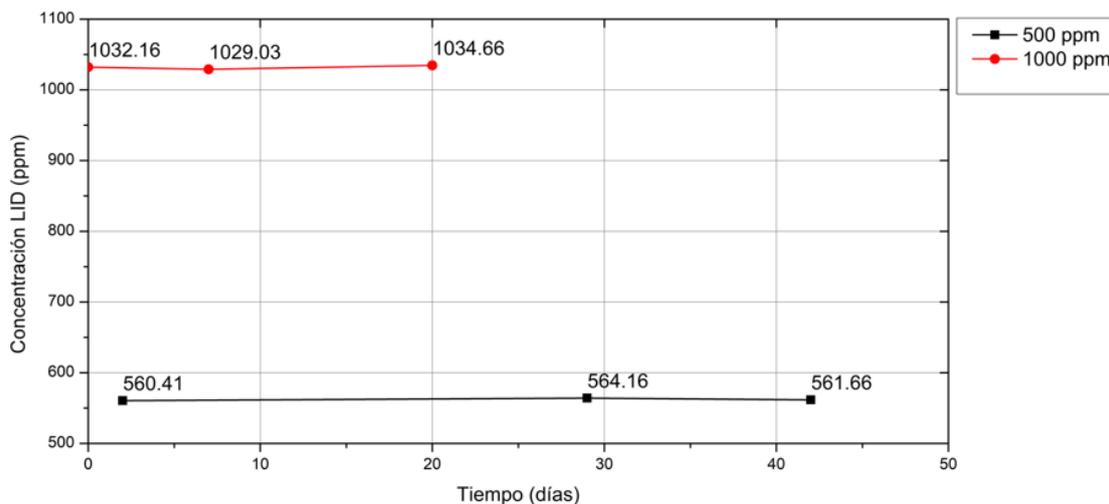


Figura 17. Estabilidad de la Lidocaína a diferentes concentraciones iniciales

4.2 Ensayos de Adsorción

4.2.1 Selección del material adsorbente: Pruebas de Adsorción

El primer ensayo se realizó con el objetivo de definir qué materiales tenían las mejores propiedades de adsorción para cada uno de los adsorbatos. Para el mismo, se pusieron en contacto las cuatro bentonitas bajo estudio con una solución de CPX y con una de LID, los sistemas se dejaron en contacto en las condiciones indicadas anteriormente y con un tiempo de contacto de 24 h. Los resultados de la selección de los materiales adsorbentes se muestran en los gráficos de barra de la Figura 18. Como puede observarse en la Figura 18A, la diferencia en la cantidad adsorbida de CPX es mínima entre todas las arcillas, poniendo en evidencia que todos los materiales tienen buena capacidad de adsorber CPX en las condiciones estudiadas. Esto puede deberse a que, en las condiciones bajo estudio, el pH del medio de adsorción se encuentra alrededor de 5 y a este valor de pH, la especie predominante en solución es catiónica (CPXH_2^+). Diferentes autores han reportado que la adsorción de los minerales arcillosos tipo esmectitas se debe principalmente a un mecanismo denominado de intercambio catiónico en el que, los cationes presentes en interlámina del material natural son intercambiados por cationes presentes en la solución (Sposito, 1982; Luckham & Rossi, 1999; Wang et al., 2011). En este sentido, dado que en las condiciones estudiadas la especie de CPX presente en solución es la catiónica, podría sugerirse que las cuatro bentonitas adsorben el antibiótico en solución por intercambio catiónico, mecanismos similares han sido

reportados para otros materiales regionales (Parolo et al., 2008b; Roca Jalil, Baschini, et al., 2015).

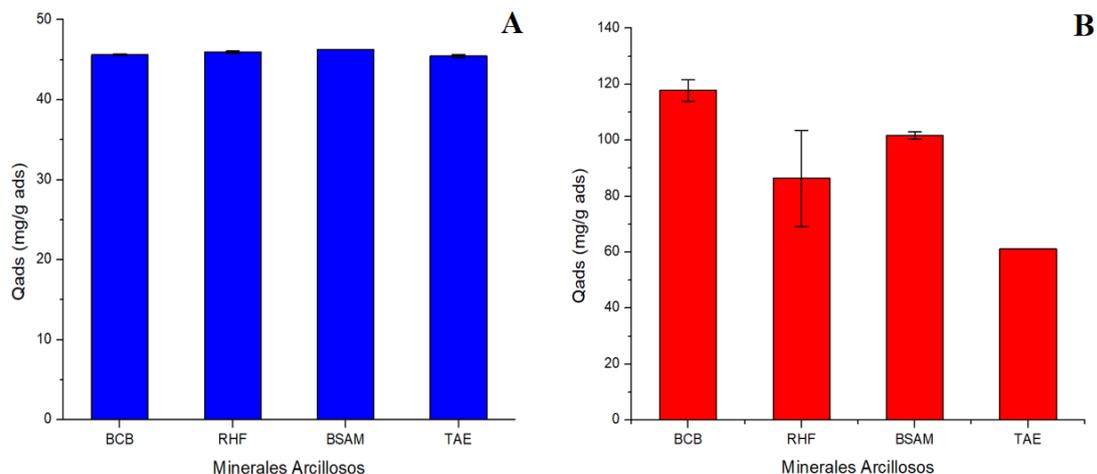


Figura 18. Selección de materiales adsorbentes. Figura A: Adsorción de CPX. Figura B: Adsorción de LID

En el caso de la adsorción de LID (Figura 18 B), se observa que la muestra BCB es la que presentó mayor capacidad de adsorción, lo que es coincidente con su mayor capacidad de intercambio catiónico. Esto último es consistente con el hecho que el pH medido para estos sistemas se encuentra alrededor de 5 lo que implica que la especie presente en solución es la catiónica. Se puede observar también que la cantidad adsorbida disminuye de las muestras BSAM, RHF y TAE y en estos casos no parecería correlacionarse directamente a la CIC obtenida para las muestras. Sin embargo, debe considerarse que este ensayo está realizado en un punto fijo seleccionado arbitrariamente, lo que implica que no debería extrapolarse el resultado dado que podría ocurrir que, al realizar el estudio de adsorción en el rango completo, la capacidad máxima de adsorción de cada material si se vea relacionada con su CIC. En cambio, se puede afirmar que las muestras pertenecientes al mismo yacimiento que son TAE y RHF, presentan diferencias en su capacidad de retención de LID en las condiciones estudiadas y esto podría tener más que ver con su composición que con su CIC. No obstante, en todos los casos, serán necesarios estudios adicionales para corroborar estos resultados preliminares.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se observó que todas las bentonitas podían ser evaluadas como buenos adsorbentes de ambos contaminantes emergentes (CE). Sin embargo, se decidió como criterio seleccionar el material que mostró mayor adsorción de cada empresa, es decir, de Minera Cholino e hijos SRL se seleccionó la muestra BCB y de Bentonita del Lago SRL se seleccionó RHF. Además, de acuerdo con los estudios de caracterización previamente realizados por el grupo de trabajo, la muestra

BCB presenta mayoritariamente cationes divalentes en su interlámina (calcio y magnesio), mientras que en el caso de RHF el catión predominante en interlámina es el sodio, generando un interés adicional a la comparación del proceso de adsorción de CPX y LID con cationes de interlámina de diferente carga (Maggio et al., 2022; V. Rodríguez Amejjide et al., 2024).

4.2.2 Efecto del pH sobre la adsorción de las arcillas

El estudio del efecto del pH en el proceso de adsorción sirve para establecer las condiciones experimentales que se utilizarán luego en las isotermas y cinéticas de adsorción. Nos permite saber el pH óptimo de adsorción para cada arcilla y cada adsorbato y nos provee información acerca de cómo afecta la carga del adsorbato a su adsorción en la interlámina de la arcilla.

Las curvas de pH se realizaron en las condiciones indicadas en el capítulo 3 para los dos adsorbentes (RHF y BCB). Las soluciones de contacto seleccionadas fueron de 110 ppm para CPX y de 1000 ppm para LID, valores utilizados en trabajos previos y que permiten la comparación con otros CE (Roca Jalil, Baschini, et al., 2015; Sanchez et al., 2020). En cada caso, la solución se ajustó el pH de 3; 4,5; 6; 7,5; 9 y 10, mediante el agregado de soluciones de HCl y NaOH según corresponda. El ensayo se realizó a 20°C durante 24 horas y, luego de separar el sobrenadante, se cuantificó la concentración en el equilibrio de cada CE.

En la [Figura 19](#), se muestra el efecto del pH en la cantidad adsorbida (Q_{ads}) de CPX, para los dos materiales seleccionados. Como puede observarse en la misma, en la medida que aumenta el pH del sistema, disminuye la adsorción de CPX alcanzando la máxima cantidad adsorbida de CPX a pH 4,5 para BCB y a pH 3 para RHF. En ambos casos, la adsorción tiene su valor máximo a un pH en el que la molécula se encuentra mayoritariamente en su forma protonada (con una carga neta positiva). Al aumentar el pH por encima de 4,5, la Q_{ads} disminuye y esto ocurre dado que aumenta la cantidad de la especie neutra ($CPXH^{\pm}$), seguida de la especie con carga negativa (CPX^{-}). Estos resultados sustentan lo planteado anteriormente, de que la adsorción de CPX sobre montmorillonitas naturales se ve fuertemente afectada por el pH del medio de adsorción y que la misma se encuentra gobernada principalmente por un mecanismo de intercambio catiónico. Sin embargo, se pueden resaltar dos puntos importantes, en primer lugar, al aumentar el pH del medio la adsorción disminuye, pero no se hace nula, sugiriendo que

aún a valores de pH en los que prevalece la especie aniónica, existe algún tipo de interacción (que podría atribuirse a interacciones de Van der Waals) que permite la adsorción de CPX sobre los materiales naturales. El segundo punto interesante es que la muestra RHF presenta más capacidad de adsorción de CPX que la BCB en condiciones alcalinas y esto solo puede estar atribuido a su composición. En primera instancia se podría sugerir que se conoce que la especie aniónica de la CPX tiene posibilidades de formar complejos de esfera interna con los sitios superficiales de los minerales arcillosos, en particular para especies que presenten hierro en su estructura (Guggenheim & Martin, 1995; Marco-Brown et al., 2012). En este sentido, estudios previos han mostrado que la RHF tienen más proporción de sustituciones isomórficas de hierro en su estructura que la BCB y eso podría estar favoreciendo la adsorción de la especie aniónica sobre su superficie. No obstante, serán necesarios estudios adicionales para corroborar estos resultados.

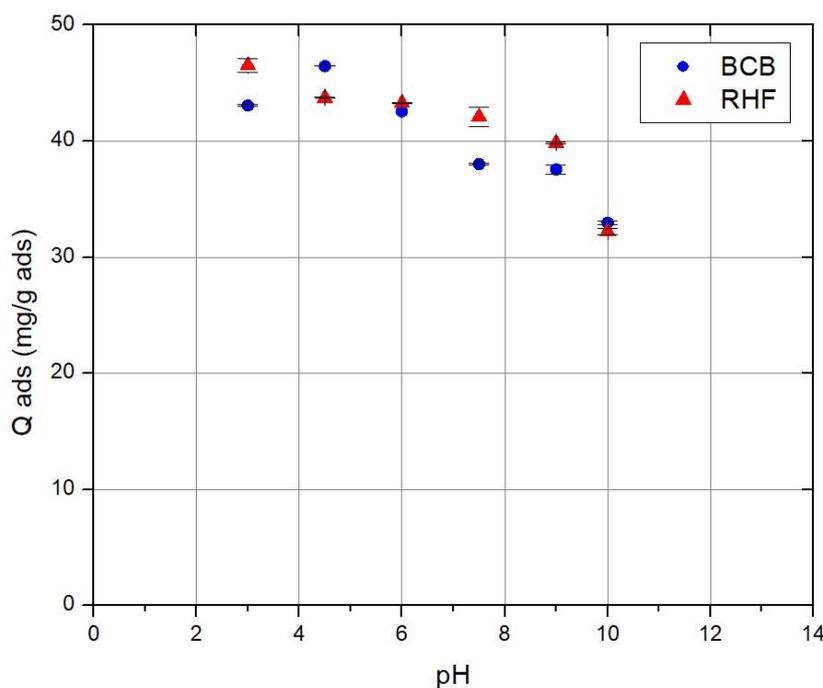


Figura 19. Efecto del pH en la adsorción de CPX

La [Figura 20](#) representa los resultados del efecto del pH en los procesos de adsorción de LID sobre los adsorbentes BCB y RHF. Nuevamente se puede observar que, en ambos casos, en la medida que el pH del medio aumenta, la adsorción disminuye, sugiriendo un comportamiento similar al observado para la adsorción de CPX. La cantidad máxima de LID adsorbida se obtuvo utilizando la arcilla BCB y fue de 197,56 mg.g⁻¹ y se encuentra a pH=4,5. A valores de pH superiores a este valor, la Q_{ads} disminuye

un 6% hasta llegar a $\text{pH}=7,5$ y decae un 85% a $\text{pH}=9$, donde la Q_{ads} es de $29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Ante lo mencionado, resulta evidente que en ambos casos la lidocaína se adsorbe en mayor cantidad cuando el sistema se encuentra ajustado a valores de pH inferiores a $7,5$. Teniendo en cuenta el pK_a de la LID es de $7,86$ y que por debajo de este valor la molécula se encontrará en su forma catiónica (LIDH^+) mientras que a pH mayores la especie mayoritaria es la especie neutra, los resultados obtenidos sugieren que el proceso de adsorción de lidocaína sobre BCB y RHF podría estar asociado también al intercambio catiónico.

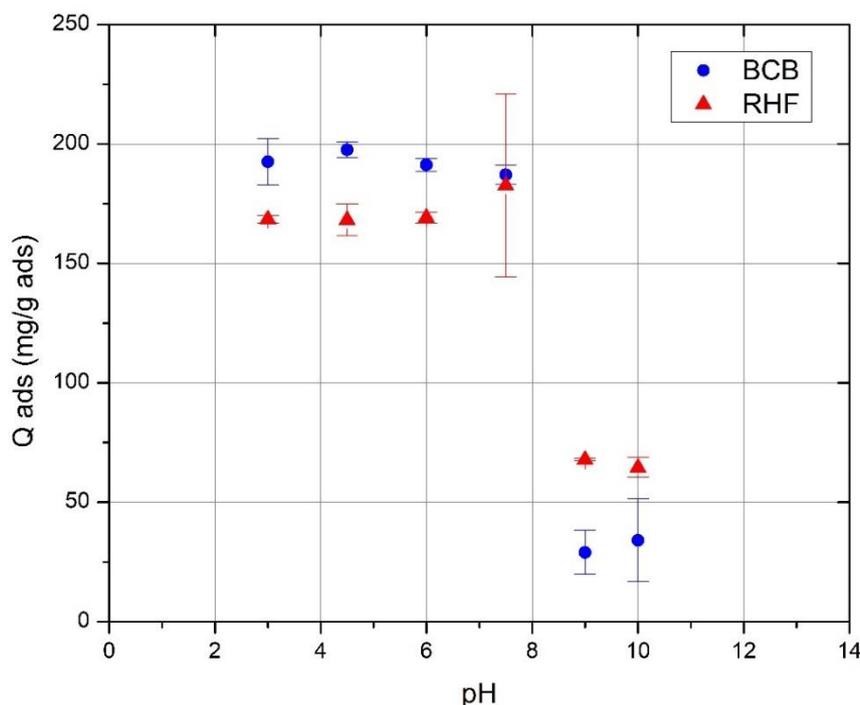


Figura 20. Efecto del pH en la adsorción de LID

Los resultados mostrados evidencian que la adsorción de CPX y LID sobre las arcillas estudiadas disminuye a pH básico lo que implica que la adsorción ocurre mayoritariamente mediante intercambio catiónico. Esto es debido a que las montmorillonitas utilizadas poseen carga estructural negativa, por lo tanto, la atracción electrostática es mayor si el adsorbato posee carga total positiva. Si ambas moléculas orgánicas tienen carga positiva y se acercan lo suficiente a la superficie de estas arcillas, se produce el intercambio catiónico entre los cationes de interlámina de la arcilla y los cationes del compuesto orgánico (Parolo et al., 2008; Wang et al., 2011, Roca Jalil, 2015).

Teniendo en cuenta estos resultados, los estudios de cinéticas e isotermas de adsorción se realizaron sin ajuste de pH dado que en todos los casos los valores de pH se encontraron alrededor de 5. Esto último garantiza el pH óptimo que maximiza la Q_{ads} (para una misma cantidad de mineral arcilloso) y permite una mejor comparación en cuanto a cuál de ambos minerales presenta mayor rendimiento. Además, es necesario tener en cuenta que, en caso de proyectar el trabajo a macroescala, el control del pH implica un costo económico y logístico adicional, con lo cual lograr la máxima adsorción sin este costo es un adicional para su posible escalado.

4.2.3 Cinéticas de Adsorción

La [Figura 21](#) muestra las cinéticas de adsorción de CPX sobre BCB y RHF y sus correspondientes ajustes al modelo de pseudo-primer orden (en negro) y pseudo-segundo orden (en azul). A partir de los resultados queda en evidencia que, en ambos casos, el sistema alcanza rápidamente el equilibrio siendo una hora el tiempo de contacto suficiente.

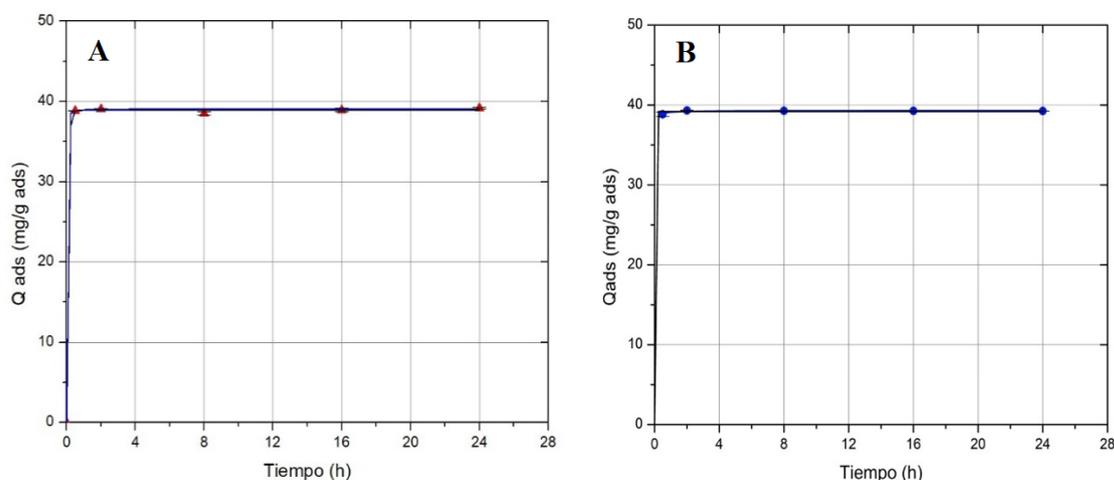


Figura 21. Cinéticas de adsorción de CPX (Figura A: Adsorción con RHF, Figura B: Adsorción con BCB)

Los datos experimentales obtenidos fueron ajustados a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. En la [Tabla 3](#) se muestran los parámetros cinéticos calculados mediante regresiones no lineales de las ecuaciones y utilizándose la condición de borde de que a tiempo cero, la $Q_{ads}=0$. Cabe mencionar que, también se realizó el ajuste de las cinéticas aplicando el modelo de difusión intrapartícula, pero no se obtuvo un coeficiente de determinación (R^2) satisfactorio debido a las condiciones de trabajo. Si se

quisiera realizar el ajuste a este modelo, sería necesaria una metodología alternativa para obtener valores de muestreo a tiempos menores a los 30 minutos para realizar este ajuste cinético y así obtener las conclusiones deseadas.

Tabla 3. Parámetros de modelos cinéticos para adsorción de CPX

Modelo	Parámetros	RHF	BCB
Pseudo-primer orden (Negro)	$Q_e (mg \cdot g^{-1})$	38,92	39,27
	$k_1 (h^{-1})$	12,41	8,97
	R^2	0,9998	0,9999
Pseudo-segundo orden (Azul)	$Q_e (mg \cdot g^{-1})$	39,48	39,31
	k_2	0,12	4,40
	$(g \cdot mg^{-1} h^{-1})$	0,9999	0,9999
	R^2		

La precisión de los modelos de ambas cinéticas fue medida por el coeficiente de determinación y se obtuvieron muy buenos ajustes para ambos modelos. Sin embargo, se considera que el modelo de pseudo-segundo orden es más representativo para los sistemas bajo estudio debido a que en el mismo, la adsorción está gobernada por la interacción química entre la especie en solución y el adsorbente y el mecanismo que gobierna en los sistemas estudiados es el intercambio catiónico (Vareda, 2023). Los resultados mostraron además que la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (Q_e) fue levemente mayor con la arcilla RHF, lo cual podría deberse a que los cationes de interlámina presentes en la misma son más fácilmente desplazables por la CPX^+ que en el caso de la BCB. La constante de velocidad (k_2) es mayor con la BCB lo cual indica, según la [Ecuación 12](#) del capítulo anterior, que la velocidad con la que se alcanza el equilibrio es mayor con esta arcilla respecto de la RHF, esto último también podría estar relacionado con los cationes presentes en la interlámina de cada mineral.

Análogamente, los resultados obtenidos en las cinéticas de adsorción de LID sobre BCB y RHF y su mejor ajuste al modelo pseudo-segundo orden se muestra en la [Figura 22](#).

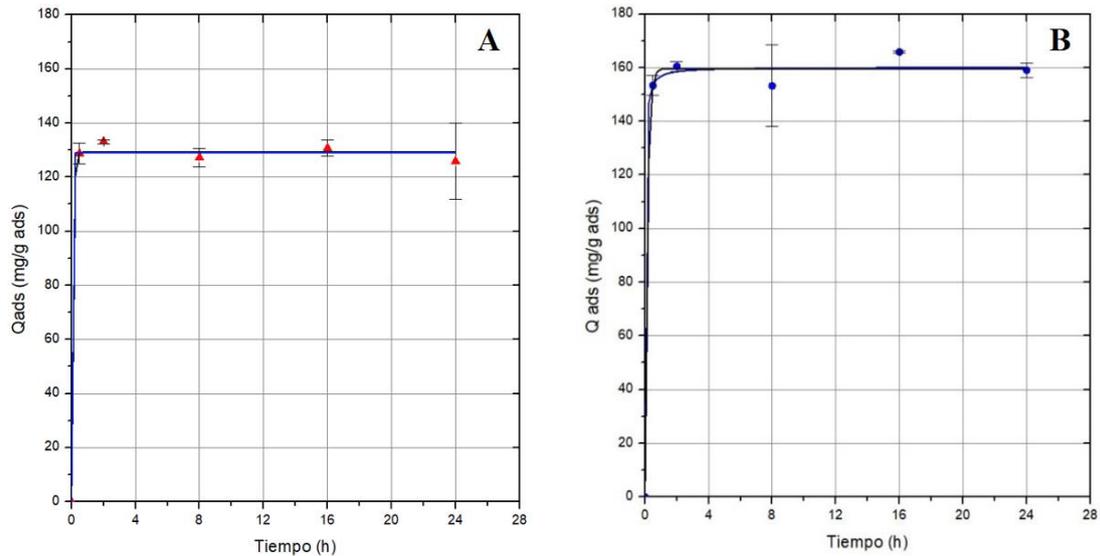


Figura 22. Cinéticas de adsorción de LID. Figura A: Adsorción sobre RHF. Figura B: Adsorción sobre BCB

En la [Tabla 4](#) se resumen los parámetros de ajustes obtenidos para los datos experimentales de las cinéticas de adsorción de LID sobre los materiales mencionados. Nuevamente puede observarse que los modelos utilizados tienen muy buenos y similares coeficientes de determinación y, por el tipo de sistema que se está analizando y el mecanismo de adsorción que se conoce que tienen estos sistemas, en este trabajo se considera que se encuentran mejor representados por el de pseudo-segundo orden. Los valores obtenidos para Q_e indican que la muestra BCB es capaz de retener, en las condiciones bajo estudio, $30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ por encima de la RHF lo cual deberá después ratificarse con la obtención de las isotermas de adsorción. La constante de velocidad (k_2) es esta vez superior con la RHF, lo cual indica que esta arcilla llega al equilibrio con mayor rapidez que la BCB. El hecho de que se observe una menor velocidad de adsorción para la BCB podría estar asociada al hecho que los cationes divalentes son más difíciles de desplazar de la interlámina que los cationes monovalentes como el sodio y, como se ha mencionado anteriormente, esta muestra contiene mayor proporción de cationes divalentes en su interlámina.

Tabla 4. Parámetros de modelos cinéticos de adsorción de LID

Modelo	Parámetros	RHF	BCB
Pseudo-primer orden (Negro)	$Q_e (mg.g^{-1})$	129,26	159,61
	$k_1 (h^{-1})$	11,11	6,46
	R^2	0,9971	0,9952
Pseudo-segundo orden (Azul)	$Q_e (mg.g^{-1})$	129,91	160,17
	$k_2 (g.mg^{-1} h^{-1})$	0,69	0,29
	R^2	0,9957	0,9951

En todos los casos, los ensayos cinéticos demuestran que, por amplio margen, en 24 horas de contacto, los sistemas llegan al equilibrio químico.

4.2.4 Isothermas de Adsorción

Como se mencionó anteriormente en el capítulo 3, la obtención de una isoterma de adsorción consiste en evaluar la adsorción en condiciones de temperatura constante, a un tiempo suficiente para que el sistema llegue al equilibrio químico y en contacto con concentraciones variables de cada fármaco.

Las isothermas se obtuvieron en idénticas condiciones a las mencionadas anteriormente, utilizando soluciones de contacto de diferentes concentraciones: un rango entre 50 y 1200 ppm para la CPX y entre 100 y 1300 ppm para la LID. En todos los casos, los sistemas se mantuvieron a 20 °C, durante 24 horas de contacto y sin ajuste de pH del sistema.

A continuación, se muestran las isothermas de adsorción de CPX sobre ambas arcillas en la [Figura 23](#) y sus correspondientes parámetros de ajuste se pueden observar en la [Tabla 5](#). En todos los casos, los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de Freundlich, Langmuir y Sips. Al igual que en los estudios cinéticos, la condición de borde es que para una concentración de equilibrio nula ($C_{eq}=0$), la $Q_{ads}=0$. La forma de las isothermas de adsorción permite una primera interpretación del comportamiento del sistema y en ese marco, las isothermas de adsorción de CPX sobre ambos materiales se pueden clasificar como tipo H (alta afinidad) según Giles (1973). Esta primera clasificación sugiere una gran afinidad de la especie a adsorber por la superficie, evidenciada además por el crecimiento observado a bajas C_{eq} . Ante esto se puede decir que la molécula se adsorbe sobre la superficie con gran afinidad (es decir baja

competencia con el solvente por la superficie) y que, la adsorción es gradual hasta saturar los sitios superficiales (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

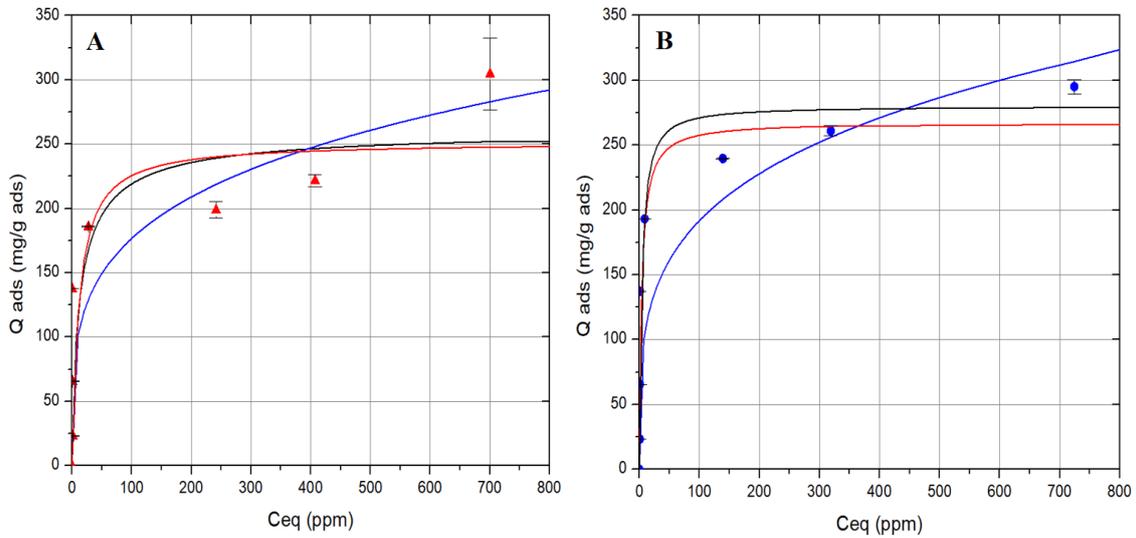


Figura 23. Isotermas de adsorción de CPX sobre RHF (A) y BCB (B) y sus ajustes a Langmuir (rojo), Freundlich (azul) y Sips (negro)

Los ajustes obtenidos para las isotermas de adsorción de CPX sobre ambos adsorbentes presentan mejor ajuste al modelo de Langmuir, sugiriendo nuevamente que la adsorción es gradual y en el mismo tipo de sitios. Los resultados evidencian además que la cantidad adsorbida es mayor en la muestra BCB que en la RHF lo cual, si el mecanismo de adsorción fuera de intercambio catiónico sería concordante con los valores de CIC de cada muestra. Con el fin de dilucidar esto último se calculó, a partir de la q_m obtenida, el porcentaje de CIC que fuera neutralizado por adsorción de $CPXH_2^+$ obteniéndose un 71,9% para BCB y un 93,7% para RHF. Esto último sugiere que, en el caso de la RHF, la adsorción ocurre casi exclusivamente debido al intercambio catiónico mientras que, en el caso de la BCB la forma catiónica del antibiótico no es capaz de desplazar la totalidad de cationes presentes en interlámina. Esto último podría corroborarse con estudios adicionales.

Tabla 5. Parámetros de modelos de isotermas de CPX

Modelo	Parámetros	RHF	BCB
Langmuir	$Q_m \left(\frac{mg}{g}\right)$	251,71	267,85
	$k \left(\frac{L}{mg}\right)$	0,09	0,25
	R^2	0,9018	0,9817
Freundlich	$k_f \left(\frac{mg}{L} \left(\frac{mg}{L}\right)^n\right)$	57,99	60,68
	n	4,13	4,00
	R^2	0,8887	0,9627
Sips	$q_m \left(\frac{mg}{g}\right)$	330,00	280,07
	$b \left(\frac{L}{mg}\right)$	0,03	0,24
	n	2,10	0,93
	R^2	0,8837	0,9775

Las isotermas de adsorción de LID sobre ambos materiales se muestran en la [Figura 24](#) con sus ajustes a los diferentes modelos y los parámetros obtenidos para los mismos en la [Tabla 6](#). La forma de las isotermas obtenidas permite clasificarlas como del Tipo L para LID-RHF ([Figura 24 A](#)) y tipo H para LID-BCB ([Figura 24 B](#)) según la clasificación propuesta por Giles *et al* (1973). En el caso de la RHF sugiere, en primera instancia, que la adsorción ocurre gradualmente con baja competencia entre el solvente y la especie en solución, pero con menor afinidad que en el caso de la BCB en la que se observa un crecimiento abrupto de la cantidad adsorbida a bajas C_{eq} y una posterior meseta que indica la saturación total de los sitios superficiales (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

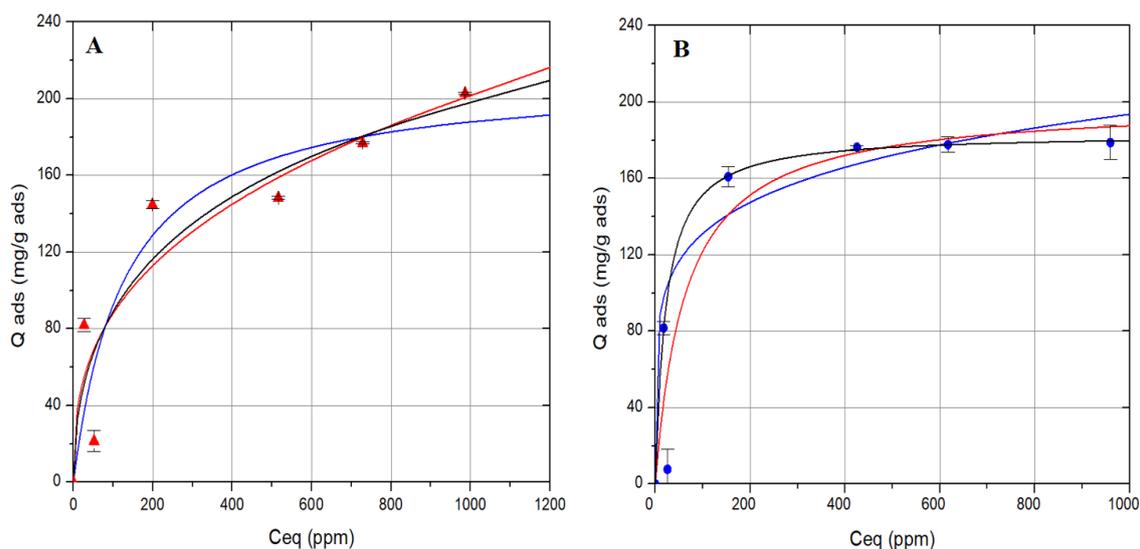


Figura 24. Isothermas de adsorción de LID sobre RHF (A) y BCB (B) con sus correspondientes ajustes a Langmuir (rojo), Freundlich (azul) y Sips (negro)

Los ajustes a los diferentes modelos, acorde a lo observado por la forma de las isothermas, evidenciaron que el comportamiento de la adsorción de LID sobre RHF se ajustan mejor al modelo de Freundlich, lo que sugiere que la molécula se adsorbe en diferentes sitios sobre la superficie o bien este sistema presenta más heterogeneidad (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). Para la muestra BCB, los datos experimentales ajustan al modelo de Langmuir sugiriendo que la molécula se adsorbe sobre sitios equivalentes y hasta alcanzar la saturación de los mismos. Si nuevamente suponemos que la especie que está en solución es la especie catiónica de LID y se calcula, a partir de la Q_m , el porcentaje de CIC cubierto en cada caso, la BCB alcanza un 77,46% de su CIC indicando que tampoco la $LIDH^+$ tiene la fuerza suficiente para desplazar el total de cationes en interlámina. Sin embargo, en el caso de la RHF este cálculo supera la CIC, evidenciando que la especie en solución no sólo se adsorbe por intercambio catiónico y, desplazando el total de los cationes en interlámina, sino que un existe un 19% de LID que se adsorbe mediante algún otro mecanismo. Este mecanismo podría ser la interacción de la LID con las arcillas mediante fuerzas de Van der Waals. Una posible explicación surge del hecho que la LID, a diferencia de la CPX, no posee carga neta negativa en ninguna de sus especies posibles generando que la molécula no solo sea más fácilmente atraída por la superficie arcillosa (sobre todo a valores de pH básicos) sino también, podría adsorberse en otros sitios disponibles bajo este mecanismo. Esto, a su vez, explicaría el comportamiento del sistema RHF-LID en el cual la molécula parece adsorberse en sitios con diferente entalpía de adsorción (Wang et al., 2011; Al-Ghouti & Da'ana, 2020)

Tabla 6. Parámetros de modelos de isotermas de LID

Modelo	Parámetros	RHF	BCB
Langmuir (Rojo)	$Q_m \left(\frac{mg}{g}\right)$	212,29	184,08
	$k \left(\frac{L}{mg}\right)$	0,01	0,05
	R^2	0,8499	0,9999
Freundlich (Azul)	$k_f \left(\frac{mg}{L} \left(\frac{mg}{L}\right)^n\right)$	16,78	60,16
	n	2,78	5,91
	R^2	0,8621	0,9627
Sips (Negro)	$Q_m \left(\frac{mg}{g}\right)$	465,65	183,50
	$b \left(\frac{L}{mg}\right)$	$5,44 \cdot 10^{-4}$	0,05
	n	2,02	0,98
	R^2	0,8300	0,9998

Los estudios de adsorción por lo tanto permitieron evidenciar que ambos materiales son capaces de retener en gran proporción los CE, no obstante, podría considerarse que la RHF por su composición podría ser más efectiva al momento de ser utilizada como adsorbente dado que la presencia del sodio más fácilmente desplazable en interlámina aumenta la efectividad del proceso de remoción tanto de CPX como de LID.

4.3 Estudio de complejos de adsorción CPX-arcilla por FTIR

La Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) proporciona información acerca de la estructura del mineral arcilloso y también aporta indicios que permiten evaluar si el fármaco ha sido adsorbido sobre la arcilla, el tipo de interacciones que tienen entre sí e inferir sobre el mecanismo de adsorción (Madejová et al., 2017). Teniendo en cuenta esto y con objeto de obtener información acerca de la interacción entre la CPX, se separaron, secaron y analizaron los sólidos CPX-arcilla obtenidos en el punto de mayor concentración inicial de CPX puesta en contacto en las isotermas de adsorción. Estos sólidos fueron identificados como B7 para la muestra CPX-BCB y R7 para CPX-RHF. La [Figura 25](#) muestra los FTIR obtenidos para los puntos ya mencionados (líneas punteadas) como así también las arcillas naturales (líneas continuas) y CPX (línea continua negra).

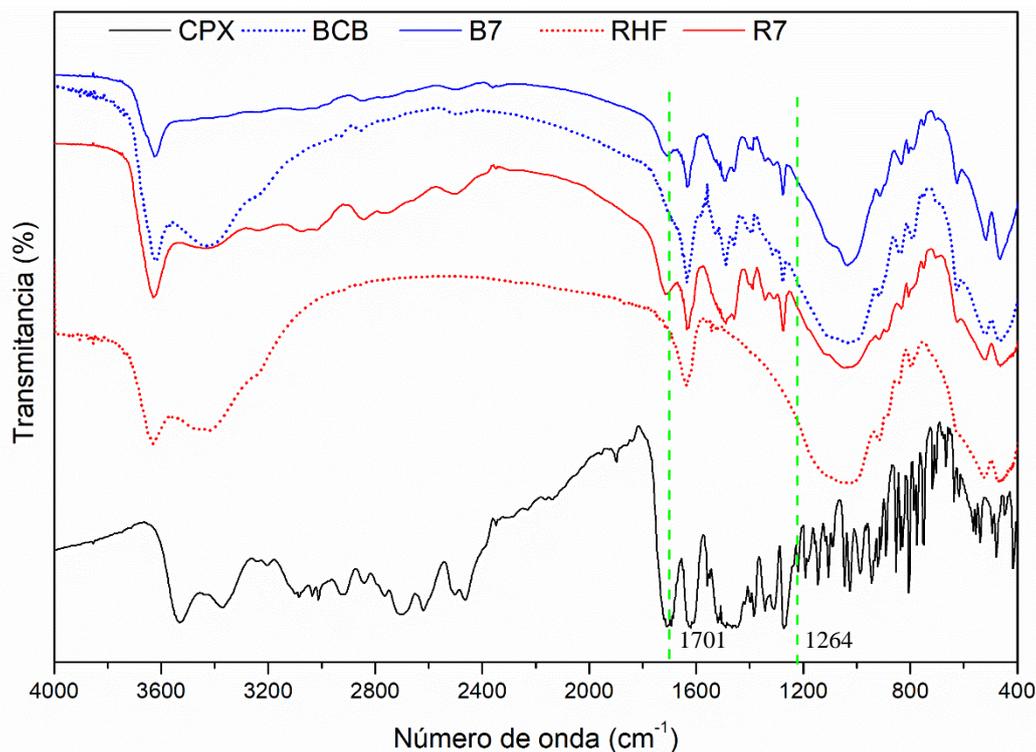


Figura 25. Espectros de FTIR obtenidos para la adsorción de CPX (Figura A: RHF, Figura B: BCB)

En la [Tabla 7](#) se registran las bandas en las que se produce la absorción de la radiación en los diferentes enlaces ya sea se encuentren en el sólido cristalino (mineral arcilloso) o en la molécula orgánica (los grupos funcionales del fármaco). Los espectros obtenidos muestran que, en ambos complejos de adsorción, la estructura de las arcillas naturales se mantuvo. Tal es así que todos los espectros presentan una absorción en la región cercana a los 3626 cm^{-1} la cual se debe al estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH) de los enlaces Al-OH provenientes de las hojas octaédricas. Esta banda es característica de las montmorillonitas. También se deduce que las arcillas contienen agua en su estructura, ya que la banda cercana a los 3430 cm^{-1} es generada por el estiramiento de los enlaces O-H de las moléculas de agua que han sido adsorbidas en la interlámina de la arcilla. Estas moléculas se encuentran asociadas a los cationes de interlámina y, por lo tanto, los corrimientos dependen del tipo de catión presente, su potencial iónico y de la energía de hidratación (Madejová et al., 2017). Los grupos hidroxilos del agua presentan otra banda de absorción en los 1636 cm^{-1} correspondiente a la flexión del enlace. Esta banda está presente también en los espectros de las arcillas antes de la adsorción, lo cual podría indicar la presencia de moléculas de agua provenientes del material natural. La amplia banda de absorción que se encuentra en ambas arcillas naturales, en el rango de

los $1040-1030\text{ cm}^{-1}$, es característica de las esmectitas dioctaédricas y se debe al estiramiento de los enlaces de Si-Ox_b (oxígenos basales), pertenecientes a la superficie basal de siloxanos de la hoja tetraédrica. La banda de absorción del enlace Al-Al-OH (δ) se encuentra en los 914 cm^{-1} para la BCB y en 918 cm^{-1} para la RHF y es también característico de las montmorillonitas como también lo son los enlaces Si-O (δ) y Al-O (δ) a 625 cm^{-1} , estas vibraciones están asociadas a las vibraciones de los enlaces Si-O y Al-O que se encuentran fuera del plano de siloxanos. La banda de absorción a 517 cm^{-1} presentes en ambas arcillas corresponde a la excitación del enlace Al-O-Si (δ), lo cual indica un alto contenido de Al^{+3} en la hoja octaédrica (Madejová et al., 2017). En ambas arcillas se observa la banda de absorción del enlace Al-Mg-OH (δ) a 833 cm^{-1} . En cambio, la absorción del enlace Fe-Al-OH (δ) a 887 cm^{-1} , sólo se la puede encontrar en el espectro de la RHF. Esto concuerda con los ensayos previos que indican que en la RHF predominan las sustituciones férricas (Madejová et al., 2017).

Tabla 7. Datos obtenidos del FTIR acerca de los enlaces de las muestras

Enlaces asociados	B3	B7	R3	R5	R7
ν Al (o Mg)-OH	3626	3626	3626	3626	3630
ν H-O-H	3430	3430	3430	3430	3437
δ H-O-H	1636	1636	1636	1636	1636
ν Si-O	1037	1034	1041	1041	1041
δ Al₂-OH	914	914	918	918	918
δ Al-Fe-OH	-	-	887	887	887
δ Al-Mg-OH	833	833	833	833	833
δ Si-O y Al-O	625	625	625	625	625
δ Al-O-Si	517	517	517	517	517

En los FTIR además se encontraron bandas de absorción que podrían evidenciar la interacción de las arcillas con la CPX. Existen dos bandas que han sido reportadas y que permiten evidenciar interacción de la molécula de CPX y la superficie arcillosa. Las mismas se encuentran marcadas en verde en la gráfica a 1264 y 1701 cm^{-1} y se asocian a la protonación del grupo carboxilo y a la tensión de su grupo carbonilo, respectivamente. Después de la adsorción, los complejos muestran corrimientos leves de estas bandas hacia 1278 y 1710 cm^{-1} , respectivamente. Esto podría sugerir que el grupo carboxilo está

involucrado en la adsorción y esto último ha sido reportado previamente para otros complejos de montmorillonita-CPX por el grupo de trabajo (Jaques, 2020).

Capítulo 5

Conclusiones Generales y Perspectivas Futuras

Estudiar los procesos de adsorción como etapa complementaria en las plantas de tratamiento de agua no sólo implica estudiar las condiciones óptimas para obtener la máxima retención de los CE sobre los materiales sino también, requiere pensar en las mejores condiciones del proceso que impliquen el menor costo económico y logístico en caso de proyectar el trabajo a una escala mayor. En este sentido, luego de realizar los estudios de adsorción de CPX y LID sobre RHF y BCB se puede concluir:

- La máxima adsorción, en todos los sistemas estudiados, se obtiene a valores de pH ácidos, lo que implica que para futuras aplicaciones esto debería tenerse en cuenta y que CPX y LID podrían adsorberse en iguales condiciones.
- Las cinéticas de adsorción de CPX y LID revelaron que, en todos los casos, el proceso de adsorción llega a su equilibrio en la primera hora de contacto. Como era de esperarse para este tipo de adsorbente, la velocidad con la que los sistemas alcanzaron el equilibrio se corresponde principalmente con un mecanismo de adsorción mediante intercambio catiónico. Por otro lado, a partir de los datos experimentales se obtuvo que, en todos los casos, el mejor ajuste fue con el modelo de pseudo-segundo orden siendo éste el más representativo para procesos de quimisorción, como el intercambio catiónico.
- Las isotermas de adsorción de CPX sobre RHF y BCB demostraron que, en ambos casos, la molécula se adsorbe con gran afinidad y en el mismo tipo de sitio disponible en la superficie arcillosa. Las cantidades máximas adsorbidas difieren levemente entre sí, siendo la montmorillonita cálcica-magnésica (BCB) la que retiene más CPX.
- Los resultados además mostraron que la adsorción de CPX sobre RHF se debe principalmente al intercambio catiónico mientras que, para el caso de BCB, la especie catiónica del fármaco no alcanza a desplazar la totalidad de cationes presentes en interlámina. Para corroborar esto último se requieren estudios adicionales y se propone, por ejemplo, cuantificar la concentración de los cationes interlaminares antes y después de haber sido desplazados por la CPX.
- Los estudios de adsorción de LID revelaron que la muestra RHF es la que presenta mayor capacidad de retención de lidocaína. Al igual que antes, en la búsqueda de sugerir un mecanismo de adsorción, el análisis de los resultados pone en evidencia que la LID no sólo se adsorbe sobre la superficie de RHF mediante intercambio catiónico superando la CIC de la arcilla, sino que existe un porcentaje significativo

que lo hace mediante otro mecanismo como podría ser interacciones Van der Waals. Esto es consistente con que los datos experimentales ajusten mejor al modelo de Freundlich, cuyos sitios de adsorción no son homogéneos. Para el caso de BCB, la afinidad entre el adsorbato y el sólido es muy alta (isoterma tipo H) y los datos experimentales presentan mejor ajuste al modelo de Langmuir sugiriendo que la molécula se adsorbe sobre sitios equivalentes hasta alcanzar la saturación de los mismos.

- El análisis de los espectros IR de las arcillas naturales y de los complejos CPX-arcilla permitieron indagar sobre la interacción existente entre el antibiótico y la superficie arcillosa. Se observaron las bandas de absorción características de las esmectitas dioctaédricas destacando que en la muestra BCB predominan las sustituciones octaédricas del tipo magnésicas, mientras que en la RHF lo hacen las sustituciones férricas. Esto es consistente con el análisis químico de los materiales de partida realizado por el equipo de trabajo.

Dentro de las perspectivas futuras a realizar a partir de los resultados obtenidos, queda pendiente, obtener los espectros infrarrojos de los complejos LID-arcilla y así evaluar las interacciones entre la molécula LID y los adsorbentes.

En este trabajo se ha demostrado que las bentonitas naturales de la región del Alto Valle de Río Negro-Neuquén tienen la capacidad de retener con eficiencia a contaminantes emergentes como lo son CPX y LID en medio acuoso. Existen reportes bibliográficos que este tipo de contaminante están presente hoy en día en los cuerpos de agua y que necesitan ser tratados. En este sentido, los procesos de adsorción con arcillas naturales resultan ser un método complementario que podría sumarse como etapa en las plantas de tratamiento de agua. Esto aporta, sin duda, un valor agregado a estos materiales naturales y tan abundantes en la zona, generando un impacto directo en la industria minera regional.

Bibliografía

- Abel Tobías Suárez Olivares, M., Vivian Vera Vidal, M., & Bruno Zayas Alfonso, J. (2011). Farmacología clínica: Uso y abuso del ciprofloxacino. In *MEDISAN* (Vol. 15, Issue 3). <https://www.redalyc.org/pdf/3684/368445228018.pdf>
- Adefurin, A., Sammons, H., Jacqz-Aigrain, E., & Choonara, I. (2011). Ciprofloxacin safety in pediatrics: A systematic review. In *Archives of Disease in Childhood* (Vol. 96, Issue 9, pp. 874–880). <https://doi.org/https://doi.org/10.1136/adc.2010.208843>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 393). Elsevier B.V. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Ašperger, D., Tišler, V., Zrnčić, M., Mutavdžić Pavlović, D., Babić, S., Horvat, A. J. M., & Kaštelan-Macan, M. (2014). HPLC-DAD-FLD determination of veterinary pharmaceuticals in pharmaceutical industry wastewater with precolumn derivatization using fluorescamine. *Chromatographia*, 77(15–16), 1059–1066. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10337-014-2685-x>
- Avila Vazquez, M., Maturano, E., Etchegoyen, A., Difilippo, F. S., & Maclean, B. (2017). Asociación entre cáncer y exposición ambiental a glifosato. *International Journal of Clinical Medicine*, 8(2), 73–85. <https://doi.org/10.4236/ijcm.2017.82007>
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
- Ball, P. (1986). Ciprofloxacin: an overview of adverse experiences. In *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* (Vol. 18). <https://doi.org/https://doi.org/10.1093/jac/18.sd.187>
- Barrios-Estrada, C., de Jesús Rostro-Alanis, M., Muñoz-Gutiérrez, B. D., Iqbal, H. M. N., Kannan, S., & Parra-Saldívar, R. (2018). Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 612, pp. 1516–1531). Elsevier B.V. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.013>

- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 1–19). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>
- Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2013). Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 21–81). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. In *Critical Reviews in Analytical Chemistry* (Vol. 45, Issue 4, pp. 289–299). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Campanella E., & Ontivero G. (2013). *Estado de conocimiento sobre los procesos de sorción de PPCPs en barros activados.* <https://revistas.unlp.edu.ar/domus/article/view/570/767>
- Cassini, A., Högberg, L. D., Plachouras, D., Quattrocchi, A., Hoxha, A., Simonsen, G. S., Colomb-Cotinat, M., Kretzschmar, M. E., Devleeschauwer, B., Cecchini, M., Ouakrim, D. A., Oliveira, T. C., Struelens, M. J., Suetens, C., Monnet, D. L., Strauss, R., Mertens, K., Struyf, T., Catry, B., ... Hopkins, S. (2019). Attributable deaths and disability-adjusted life-years caused by infections with antibiotic-resistant bacteria in the EU and the European Economic Area in 2015: a population-level modelling analysis. *The Lancet Infectious Diseases*, 19(1), 56–66. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(18\)30605-4](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(18)30605-4)
- Chen, J., Ying, G. G., & Deng, W. J. (2019). Antibiotic Residues in Food: Extraction, Analysis, and Human Health Concerns. In *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (Vol. 67, Issue 27, pp. 7569–7586). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01334>
- Chiou, C. T. (2002). *Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems.* Wiley-Interscience. <https://doi.org/10.1002/0471264326>
- Fawell, J., & Ong, C. N. (2012). Emerging Contaminants and the Implications for Drinking Water. *International Journal of Water Resources Development*, 28(2), 247–263. <https://doi.org/10.1080/07900627.2012.672394>

- Fernández-Mazarambroz B. (2017). *Nuevas tendencias en la predicción de la estabilidad de medicamentos* [Tesis de Grado, Universidad Complutense]. <http://147.96.70.122/Web/TFG/TFG/Poster/BEATRIZ%20CARRIZOSA%20FERNANDEZ-%20MAZARAMBROZ.pdf>
- Fodale, V., D'Arrigo, M. G., Triolo, S., Mondello, S., & La Torre, D. (2014). Anesthetic techniques and cancer recurrence after surgery. *The Scientific World Journal*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/328513>
- Förster. (2004). UV/VIS Spectroscopy. In *Molecular Sieves* (Vol. 4, pp. 337–426). <https://doi.org/10.1007/b94239>
- Giles, C. (1973). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755–765. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Goyne, K. W., Zimmerman, A. R., Newalkar, B. L., Komarneni, S., Brantley, S. L., & Chorover, J. (2002). Surface Charge of Variable Porosity Al₂O₃ (s) and SiO₂ (s) Adsorbents. *Journal of Porous Materials*, 9, 243–256. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1021631827398>
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., & Lofrano, G. (2012). Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. In Giusy Lofrano (Ed.), *Emerging Compounds Removal from Wastewater* (1st ed.). Springer Dordrecht.
- Guggenheim, S., & Martin, R. T. (1995). Report definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. In *Clays and Clay Minerals* (Vol. 43, Issue 2). <https://doi.org/https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213>
- Jaques, M. (2020). *Residuos de minerales arcillosos regionales y sus derivados como soporte en la remoción de Ciprofloxacina* [Tesis de Grado, Universidad Nacional del Comahue]. <http://rdi.uncoma.edu.ar/>
- Kostrubiak, M., Vatovec, C. M., Dupigny-Giroux, L. A., Rizzo, D. M., Paganelli, W. C., & Tsai, M. H. (2020). Water Pollution and Environmental Concerns in Anesthesiology. In *Journal of Medical Systems* (Vol. 44, Issue 9). Springer. <https://doi.org/10.1007/s10916-020-01634-2>

- Kraser, M. (2016). *Fuentes de contaminación: Un aporte al estudio de la calidad del agua del Arroyo Durán* [Tesis de Grado, Universidad Nacional del Comahue]. <http://rdi.uncoma.edu.ar/handle/uncomaid/13920>
- Li, W. C. (2014a). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. In *Environmental Pollution* (Vol. 187, pp. 193–201). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>
- Li, W. C. (2014b). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, 187, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>
- Lombardi, B., Baschini, M., & Torres Sánchez, R. M. (2003). Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Applied Clay Science*, 22(6), 309–312. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00121-2)
- Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., & Ghestem, J. P. (2015). Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Science of the Total Environment*, 518–519, 562–573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.110>
- Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, 43–92. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6)
- Macchi, P., Loewy, R. M., Lares, B., Latini, L., Monza, L., Guiñazú, N., & Montagna, C. M. (2018). The impact of pesticides on the macroinvertebrate community in the water channels of the Río Negro and Neuquén Valley, North Patagonia (Argentina). *Environmental Science and Pollution Research*, 25(11), 10668–10678. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1330-x>
- Madejová, J., Gates, W. P., & Petit, S. (2017). IR Spectra of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 8, pp. 107–149). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
- Maggio, A. A., Jalil, M. E. R., Villarroel-Rocha, J., Sapag, K., & Baschini, M. T. (2022). Fe- and SiFe-pillared clays from a mineralogical waste as adsorbents of ciprofloxacin from water. *Applied Clay Science*, 220. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106458>

- Marco-Brown, J. L., Barbosa-Lema, C. M., Torres Sánchez, R. M., Mercader, R. C., & dos Santos Afonso, M. (2012). Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, 58, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.004>
- Meier, L. P., & Kahr, G. (1999). Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of Copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. In *Clays and Clay Minerals* (Vol. 47, Issue 3). <https://doi.org/https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470315>
- Moore, D. M., & Reynolds, R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (R. C. Reynolds, Ed.). Oxford University Press.
- Ortega Castro, J. (2007). *Investigación mecano-cuántica del orden-desorden catiónico y propiedades elásticas de filosilicatos 2:1 dioctaédricos* [Tesis Doctoral, Universidad de Granada]. <https://digibug.ugr.es/bitstream/handle/10481/1569/16733551.pdf?sequence=1>
- Paco, M. M., & Díaz, E. (2023). Meteorización de las rocas. *Universitarios Potosinos*, 274, 1–7. <https://leka.uaslp.mx/index.php/universitarios-potosinos/article/view/498>
- Pansu M. (2006). Isoelectric and zero charge points. In *Handbook of Soil Analysis*. Springer. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-540-31211-6_20
- Park, K. K., & Sharon, V. R. (2017). A review of local anesthetics: Minimizing risk and side effects in cutaneous surgery. In *Dermatologic Surgery* (Vol. 43, Issue 2, pp. 173–187). Lippincott Williams and Wilkins. <https://doi.org/10.1097/DSS.0000000000000887>
- Parolo, M. E., Savini, M. C., & Loewy, R. M. (2017). Characterization of soil organic matter by FT-IR spectroscopy and its relationship with chlorpyrifos sorption. *Journal of Environmental Management*, 196, 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.018>
- Parolo, M. E., Savini, M. C., Vallés, J. M., Baschini, M. T., & Avena, M. J. (2008a). Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Applied Clay Science*, 40(1–4), 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.08.003>

- Parolo, M. E., Savini, M. C., Vallés, J. M., Baschini, M. T., & Avena, M. J. (2008b). Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Applied Clay Science*, *40*(1–4), 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.08.003>
- Polianciuc, S. I., Gurzău, A. E., Kiss, B., Georgia Ștefan, M., & Loghin, F. (2020). Antibiotics in the environment: causes and consequences. *Medicine and Pharmacy Reports*, *93*(3), 231–240. <https://doi.org/10.15386/mpr-1742>
- Pulingam, T., Parumasivam, T., Gazzali, A. M., Sulaiman, A. M., Chee, J. Y., Lakshmanan, M., Chin, C. F., & Sudesh, K. (2022). Antimicrobial resistance: Prevalence, economic burden, mechanisms of resistance and strategies to overcome. In *European Journal of Pharmaceutical Sciences* (Vol. 170). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2021.106103>
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. In *Chemosphere* (Vol. 93, Issue 7, pp. 1268–1287). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- Rizvi, S. G., & Ahammad, S. Z. (2022). COVID-19 and antimicrobial resistance: A cross-study. In *Science of the Total Environment* (Vol. 807). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150873>
- Roca Jalil, M. E., Baschini, M., & Sapag, K. (2015). Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Applied Clay Science*, *114*, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.010>
- Roca Jalil, M. E., Karim Sapag, & Baschini, M. (2015). *Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales pilareadas* [Tesis Doctoral]. Universidad Nacional del Comahue.
- Rodríguez Ameijide, V. A., & Roca Jalil, M. E. (2018). *Estudios de adsorción de colorante natural sobre arcillas naturales y sus aplicaciones en enseñanza de la química* [Universidad Nacional del Comahue]. <http://rdi.uncoma.edu.ar/handle/uncomaid/6761>
- Rodríguez Ameijide, V., Maggio, A., Pozo, M., Gómez, M. B., Naranjo, P. M., & Roca-Jalil, M. E. (2024). Assessment of Sorption of Anthocyanins from Red Cabbage onto

- Bentonites from Patagonia (Argentina). *Minerals*, 14(2), 133. <https://doi.org/10.3390/min14020133>
- Rodríguez, M. F., Narciso, V., Franchi, M., Leanza, H. A., & Aranguren, M. S. (2007). Programa Nacional de Cartas Geológicas de la República Argentina Neuquén Provincias del Neuquén, Río Negro y La Pampa. *Boletín N°370*, 370.
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 323, pp. 361–380). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Rotondo, L., Temporetti, P., Mora, V., Baffico, G., Beamud, G., Diaz, M., & Pedrozo, F. (2021). Effects of lake sediment contamination by PAHs on nutrients and phytoplankton in Vaca Muerta, Neuquén, Argentina. *Environmental Earth Sciences*, 80(2). <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09323-6>
- Rouquerol, F. , R. J. , & S. K. (1999). Adsorption at the Liquid-Solid Interface: Thermodynamics and Methodology. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 117–163. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00004-8>
- Sanchez, M., Roca Jalil, M. E., Pozo, M., Soria, C. O., Vela, L., Gurnik, N., & Baschini, M. (2020). Assessment of natural and enhanced peloids from the Copahue thermal system (Argentina): Effects of the drying procedure on lidocaine adsorption. *Applied Clay Science*, 196, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105751>
- Sánchez, V. G., Gutiérrez, C. A., Gomez, D. S., Loewy, M., & Guiñazú, N. (2019). *Monitoreo de residuos de plaguicidas en aguas subterráneas para consumo humano en la provincia de Neuquén, Patagonia norte, Argentina*. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.03.10>
- Schulze, D. G. (2005). *Clay Minerals* (pp. 246–254). http://www.geoinfo.amu.edu.pl/geoinf/m/GLEB/1b%20Clay%20minerals_EncSoil_Env_SCHULZE%2005.pdf
- Sharma, S., & Bhattacharya, A. (2017). Drinking water contamination and treatment techniques. In *Applied Water Science* (Vol. 7, Issue 3, pp. 1043–1067). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0455-7>

- Skoog, Holler, & Nieman. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* (5th ed.). Saunders College Publishing. <https://es.slideshare.net/dennyzzamudio/principios-de-analisis-instrumental-5-edicin-skoog-holle>
- Sposito, G. (1982). Structure of Water Adsorbed on Smectites. *Chemical Reviews*, 82, 553–573. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cr00052a001>
- Sposito, G., Skipper, N. T., Sutton, R., Park, S.-H., Soper, A. K., & Greathouse, J. A. (1999a). *Colloquium Paper This paper was presented at the National Academy of Sciences colloquium 'Geology, Mineralogy, and Human Welfare* (Vol. 96). www.pnas.org.
- Sposito, G., Skipper, N. T., Sutton, R., Park, S.-H., Soper, A. K., & Greathouse, J. A. (1999b). *Colloquium Paper This paper was presented at the National Academy of Sciences colloquium 'Geology, Mineralogy, and Human Welfare* (Vol. 96). www.pnas.org.
- Vareda, J. P. (2023). On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. *Journal of Molecular Liquids*, 376. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121416>
- Velde, B. (1992). *Introduction to Clay Minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance* (1st ed.). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2368-6>
- Verrocchi, A., & Medina, J. (2020). *Estudios preliminares de remoción de ibuprofeno de medios acuosos utilizando sólidos regionales modificados* [Tesis de Grado, Universidad Nacional del Comahue]. <http://rdi.uncoma.edu.ar/handle/uncomaid/17393>
- Viseras Iborra, C., Cultrone, G., Cerezo, P., Aguzzi, C., Baschini, M. T., Vallés, J., & López-Galindo, A. (2006). Characterisation of northern Patagonian bentonites for pharmaceutical uses. *Applied Clay Science*, 31(3–4), 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.11.002>
- Wang, C. J., Li, Z., & Jiang, W. T. (2011). Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals. *Applied Clay Science*, 53(4), 723–728. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.06.014>

- Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. In *Environmental Pollution* (Vol. 231, pp. 954–970). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 153(1–3), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>
- Yanquin, K. C., & Roca Jalil, M. E. (2018). *Arcillas naturales y pilareadas con hierro como potenciales adsorbentes de antibióticos* [Tesis de Grado, Universidad Nacional del Comahue]. <http://rdi.uncoma.edu.ar/handle/uncomaid/15236>
- Yuan, G. D., Theng, B. K. G., Churchman, G. J., & Gates, W. P. (2013). Clays and Clay Minerals for Pollution Control. In *Developments in Clay Science* (Vol. 5, Issue C, pp. 587–644). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00021-4>