



FACULTAD DE INGENIERIA

TESIS DE GRADO

ARCILLAS NATURALES Y PILAREADAS CON HIERRO COMO POTENCIALES ADSORBENTES DE ANTIBIÓTICOS

Tesista: YANQUIN, Karina Cecilia

Directora: Dra. ROCA JALIL, María Eugenia

Carrera: Ingeniería Química

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Aguas y Arcillas-

Departamento de Química, Facultad de

Ingeniería, Universidad Nacional del

Comahue- Instituto de investigación y

Desarrollo de Ingeniería de Procesos,

Biotechnología y Energías Alternativas.

(PROBIEN, CONICET)

Año: 2019

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a todas las instituciones públicas que permitieron mi formación, y la de muchos otros compañeros y compañeras que han transitado por las mismas. Además quisiera reconocer que, gracias a la lucha de diversos sectores, esto aún se mantiene en pie y en particular al gobierno anterior por haber puesto en marcha políticas sociales, que sin ellas muchos no podríamos haber accedido a este tipo de instituciones.

Agradezco siempre a todas las personas que me han acompañado en este camino de una forma u otra, a mis compañeros/as de la secundaria, a mis compañeros/as de la universidad y acá, en particular le agradezco a Romi y Aye por haber sido mis pilares estos últimos años, sinceramente me mantuvieron en pie, junto a sus familias que siempre me recibieron con los brazos abiertos, gracias. A la liga en la que patino, Hienas de la Calle, allí encontré un montón de seres maravillosos que siempre me enseñan algo nuevo.

Gracias a Euge, que fue la persona que apareció en el momento justo y con palabras por demás decisivas, en momentos en los que aún todo era bastante caótico en mi vida. Por haberme recibido en el laboratorio, con Miria, que es una persona admirable. Las quiero mucho y las admiro a ambas.

Por último a mi vieja, la galle, que se cargo con todo siempre y nos supo acompañar a los cuatro, con todo lo que implica ser una madre soltera, gracias Má, este título es para vos, mis hermanos y Benja. Han sido siempre los que me han dado energías para afrontar nuevos desafíos. Gracias a mis hermanos, Anyi e Ivan, por todo el amor que me dan siempre. Sin ustedes no habría llegado acá nunca. Al fin.

Para terminar, le agradezco a Bruno que me ha acompañado en mis momentos de crisis en estos últimos años. Gracias.

ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	2
Capítulo 1: Introducción	3
Capítulo 2: Arcillas. Síntesis y caracterización	11
1.0. Características y generalidades de las arcillas naturales	12
1.1. Clasificación de minerales arcillosos.....	14
1.2. Propiedades generales de las arcillas.....	16
2.0. Características y generalidades de las arcillas pilareadas	18
3.0. Caracterización estructural de las arcillas	21
3.1. Difracción de rayos x (DRX).....	21
3.2. Análisis textural: Adsorción- desorción de N ₂ a 77 K.....	22
3.3. Espectroscopia infrarrojo (FTIR).....	25
3.4. Titulaciones potenciométricas. Determinación del PZC.....	28
3.4.1. Materiales y métodos.....	28
3.4.2. Resultados y discusiones.....	30
Capítulo 3: Antibióticos	32
1.0. Antibióticos como contaminantes del ambiente	33
2.0. Ciprofloxacina (CPX)	34
2.1. Propiedades físicas y químicas de la ciprofloxacina.....	35
2.2. Determinación del método de cuantificación de CPX.....	38
Capítulo 4: Adsorción	41
1.0. Estudios de adsorción de ciprofloxacina	42
1.1. Estudios de adsorción de CPX sobre AN y Fe-PILC a diferentes pH.....	42
1.1.1. Materiales y métodos.....	42
1.1.2. Resultados y discusión.....	43
1.2. Estudios cinéticos de adsorción de CPX sobre AN y Fe-PILC.....	46
1.2.1. Materiales y Métodos.....	46
1.2.2. Resultados y Discusiones.....	49
1.3. Estudios de adsorción de CPX sobre AN y Fe-PILC.....	52
1.3.1. Materiales y Métodos.....	52
1.3.2. Resultados y Discusiones.....	55
1.4. Evidencias de la interacción entre CPX-Arcillas.....	58
Capítulo 5: Conclusiones generales	61
Referencias bibliográficas	64

RESUMEN

En los últimos años se ha prestado especial atención a la presencia de contaminantes emergentes, particularmente compuestos xenobióticos, que llegan al ambiente como consecuencia de diferentes actividades antropogénicas y cuya presencia en efluentes evidencian la insuficiencia de los métodos de tratamiento actuales para su eliminación. Los antibióticos se encuentran dentro de esta clasificación y lo más preocupante es que se conoce muy poco acerca de su ecotoxicidad. Ante esta situación, se propone la adsorción como uno de los procesos más prometedores para remoción de contaminantes desde medios acuosos, ya que es un método versátil y económico.

Las arcillas naturales de la región del Lago Pellegrini en el Alto Valle de Rio Negro-Neuquén han mostrado ser buenos adsorbentes de compuestos orgánicos como fungicidas y antibióticos, con el aliciente de ser materiales abundantes y de bajo costo. En esta tesis se estudia la posibilidad de evaluar arcillas pilareadas (PILC) con diferentes polihidroxidaciones como posibles adsorbentes de compuestos xenobióticos, tales como los antibióticos. Entonces, se estudiaron como posibles adsorbentes del antibiótico ciprofloxacina (CPX) una arcilla natural (AN) de la región y tres arcillas pilareadas de hierro (Fe-PILC 10, 20 y 40, según la proporción de hierro en su estructura). Las Fe-PILC fueron previamente sintetizadas y caracterizadas, buscando obtener materiales nanoestructurados, con mayor hidrofobicidad que permitieran mejorar su separación del medio de adsorción.

Los estudios de adsorción de CPX sobre los cuatro materiales se realizaron a pH 10, resultando que las Fe-PILC mostraron mayor capacidad de adsorción que la AN. Esto último puede explicarse a partir de la combinación de dos efectos, por un lado sus propiedades texturales asociado principalmente a su estructura porosa y por otro a la presencia de nuevos sitios superficiales asociados a los pilares en los que la especie aniónica de la CPX puede formar complejos superficiales.

ABSTRACT

The presence of emerging pollutants in the environment has been widely reported in the last decades and it is an indicator of the low efficiency of the current effluent treatments in their complete removal. Among the emerging pollutants, the antibiotics are particularly concerning because thousands of tons are used in human and veterinary medicine and there is no knowledgeable about their ecotoxicity. Different techniques have been proposed to remove antibiotics in low concentrations from water where the adsorption process has shown to be the most interesting due to its simple design, operational simplicity and availability of several adsorbents.

Many adsorbents have been proved to remove antibiotics from water, among them clay minerals have low cost and environmentally compatible materials and bentonites in particular have shown to be good adsorbents of many different pharmaceutical compounds. Nevertheless, the behavior of bentonite suspensions produces some limitations in their separation from the adsorption aqueous medium and a possible solution for this is to modify the natural clay with the aim of increasing its hydrophobicity.

In this work, a bentonite from the Pellegrini lake region and three iron pillared clays (Fe-PILC) were studied as adsorbent of ciprofloxacin (CPX) from water media. The Fe-PILC were previously synthesized and characterized, showing significant increases in their specific surface areas (S_{BET}) and microporous volumes ($V_{\mu p}$) regarding the raw material.

The studies of CPX removal were performed at alkaline pH values and using pillared clays compared with the natural clay and showed that the Fe-PILC adsorption capacities have a strong relationship with their porous structures. The results showed that CPX adsorption on natural clay under studied conditions is governed by nonspecific interaction forces as van der Waals or hydrophobic interactions on the clay surface. Iron pillared clays results showed the adsorption is affected by two effects: the textural properties, which can let it the molecule access to the porous structure and the presence of pillars as adsorption sites where the CPX anionic specie could form surface complexes.

CAPITULO 1



INTRODUCCIÓN

Introducción.

Actualmente existe un creciente interés por los contaminantes emergentes (CE), ya que son compuestos de distinto origen y naturaleza química cuya presencia en el ambiente, o las posibles consecuencias de los mismos, han pasado inadvertidos durante mucho tiempo. No obstante, los estudios realizados durante los últimos años han demostrado que estos compuestos tienen el potencial de generar un impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud. Estos compuestos se encuentran diseminados en el ambiente y se han detectado en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso en agua potable (Gil et al., 2012). El estudio de los CE se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) y la Comisión Europea. Se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma.

Los contaminantes emergentes son compuestos de los que relativamente se conoce poco en cuanto a su presencia, impacto y tratamiento; en la mayoría de los casos son contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo del conocimiento que se pueda tener sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia; por lo tanto, son susceptibles de investigación (Gil et al., 2012; Barceló et al., 2014). Esto último es la razón por la cual no se encuentran entre los contaminantes regulados y que la disponibilidad de métodos para su análisis sea nula o limitada. Otra particularidad de estos compuestos es que, debido a su elevada producción, consumo y a la continua introducción de los mismos en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos (Petrovic et al., 2003). La lista de contaminantes emergentes incluye una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas, tales como:

- ✓ retardantes de llama difenil éteres polibromados,
- ✓ retergentes de tipo alquilfenoletoxilado y sus derivados,
- ✓ parafinas cloradas.
- ✓ productos de degradación tóxicos de los pesticidas.

- ✓ detergentes perfluorados y fármacos.

La característica más preocupante quizás de este grupo de contaminantes es, como se mencionó anteriormente, que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente. Se ha establecido que estos compuestos llegan al ambiente a través de distintas fuentes tales como aguas residuales de tipo doméstico e industrial, de los residuos de las plantas de tratamiento, de los efluentes hospitalarios, de las actividades agrícolas y ganaderas y de los tanques sépticos, entre otros. Estas fuentes contienen un gran número de componentes orgánicos específicos y CE que se introducen a diferentes concentraciones en las aguas superficiales o subterráneas cuyos criterios de calidad ambiental aún no se han podido especificar. Además, la presencia de estos compuestos en el ambiente evidencian que las plantas de tratamiento convencionales de aguas residuales no están diseñadas para eliminarlos; motivo de preocupación científica y para las entidades ambientales reguladoras (Kümmerer, 2003, 2009; Gil et al., 2012).

En este marco, se han propuesto e investigado distintas estrategias de gestión de riesgos para eliminar este tipo de contaminantes de los efluentes acuosos, tales como procedimientos oxidativos o fotolíticos, técnicas de filtrado y uso de carbón activado (Kümmerer, 2009). El desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis ha permitido alertar la presencia de estos contaminantes, potencialmente peligrosos (Gil et al., 2012; Barceló et al., 2014). La aparición de estos elementos "no deseables" y tóxicos en los efluentes acuosos y la variación en las concentraciones de los constituyentes comunes, tiene su origen en el denominado "ciclo del agua", tal y como indica la [Figura 1](#). En alguna parte de este ciclo, en el cual confluyen distintos compartimentos ambientales y actividades humanas, es donde se produce la contaminación del agua, o mejor dicho, la alteración de su calidad.

Los efectos que la contaminación química del agua produce son múltiples; entre los más importantes cabe destacar:

- ✓ Acción tóxica y cancerígena.
- ✓ Incidencia sobre la producción de alimentos.
- ✓ Limitación del uso del agua con fines recreativos.
- ✓ Reducción de las posibilidades de su uso industrial y agropecuario.

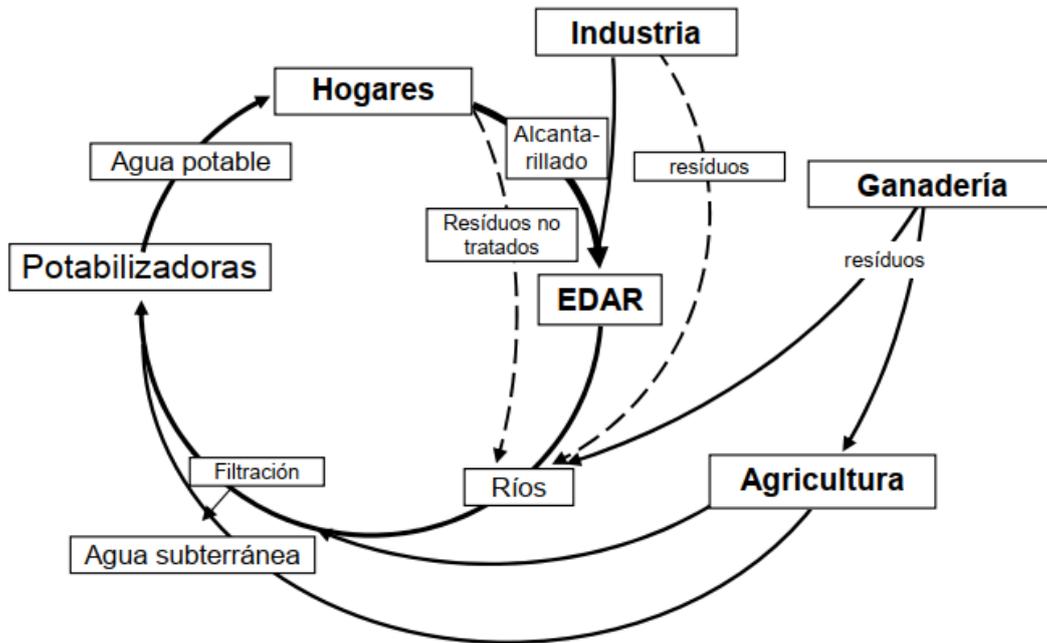


Figura 1. Ciclo del agua

La presencia de estos compuestos en el ambiente evidencia que los procesos realizados hoy en las *plantas de tratamiento de aguas residuales* no son del todo eficientes. Este hecho, a su vez, promueve el estudio de procesos que puedan ser complementarios a los hoy existentes y que permitan eliminarlos completamente (Grassi et al., 2012; Mondal y Sinha, 2014; Ahmed et al., 2015). En este marco, se han estudiado múltiples formas de degradación y/o eliminación presentándose como posibles complementos a los tratamientos actuales. Procesos como la ozonización, oxidación avanzada, filtración por membranas y la adsorción son algunos de ellos. Dentro de este grupo, la *adsorción* mostraría ser uno de los procesos más prometedores ya que no resultaría en la formación de sub-productos tóxicos, es más económico y existe un gran número de materiales que han mostrado ser efectivos en la remoción de este tipo de contaminantes (Grassi et al., 2012; Mondal y Sinha, 2014; Ahmed et al., 2015).

Durante el proceso de *adsorción* de un gas o de un soluto en disolución, las partículas de estos se acumulan sobre la superficie expuesta de un material sólido. La sustancia que se adsorbe se denomina *adsorbato* y el material sobre el que lo hace es el *adsorbente* (el proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción). La adsorción se distingue de la absorción en que esta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en su superficie. En general se identifican dos tipos básicos de adsorción: la adsorción física, o fisisorción y la

adsorción química, o quimisorción. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos. La formación de enlaces durante la adsorción química hace que el proceso sea más selectivo, es decir, que dependa marcadamente de la naturaleza de las sustancias involucradas (Atkins, 1991; Tubert et al., 2002).

Actualmente existe un gran número de adsorbentes para compuestos orgánicos, pero el adsorbente mayoritariamente utilizado y que presenta alta remoción de diferentes contaminantes orgánicos en el tratamiento de aguas es el carbón activado (CA). Numerosos estudios han evaluado la eficiencia del proceso de adsorción en la eliminación de CE individuales sobre CA en agua, tales como fármacos y disruptores endocrinos (Snyder, 2008; Rossner, 2009). Pero, a pesar de su eficiencia, el CA representa un proceso costoso tanto para su obtención como para su regeneración, que no siempre es posible.

Los *minerales arcillosos* han mostrado ser una alternativa interesante, dado que son materiales naturales, abundantes y de bajo costo, que han mostrado, por sus propiedades fisicoquímicas, ser buenos adsorbentes de fármacos con el aliciente que una vez utilizados pueden ser depositados o bien que pueden ser sintetizados y regenerados con procesos oxidativos alternativos (Li et al., 2011; Genç y Dogan, 2013; Wu et al., 2013; Mabrouki et al., 2015). Estos minerales son constituyentes principales de los suelos, dentro de los cuales las *bentonitas* se encuentran entre los más ampliamente utilizados como adsorbentes de compuestos orgánicos debido a su composición y propiedades. Esto último es de particular importancia dado que la región del Lago Pellegrini (Figura 2) posee uno de los mayores yacimientos de bentonitas en el país, con materiales de altísima pureza y que han mostrado ser excelentes en la remoción de diferentes contaminantes orgánicos (Lombardi et al., 2003; Roca Jalil et al., 2013) y de antibióticos en particular (Parolo et al., 2008; Roca Jalil et al., 2015).

No obstante, debido a sus propiedades coloidales, los materiales naturales presentan dificultades considerables para su separación del medio de adsorción, lo que influye al momento de pensar en la aplicación del proceso. Frente a esto, es interesante considerar que es posible mejorar el proceso de adsorción y separación del material mediante la síntesis de nuevos materiales arcillosos denominados arcillas pilareadas, PILC (Pillared Interlayer Clays, por sus siglas en inglés).

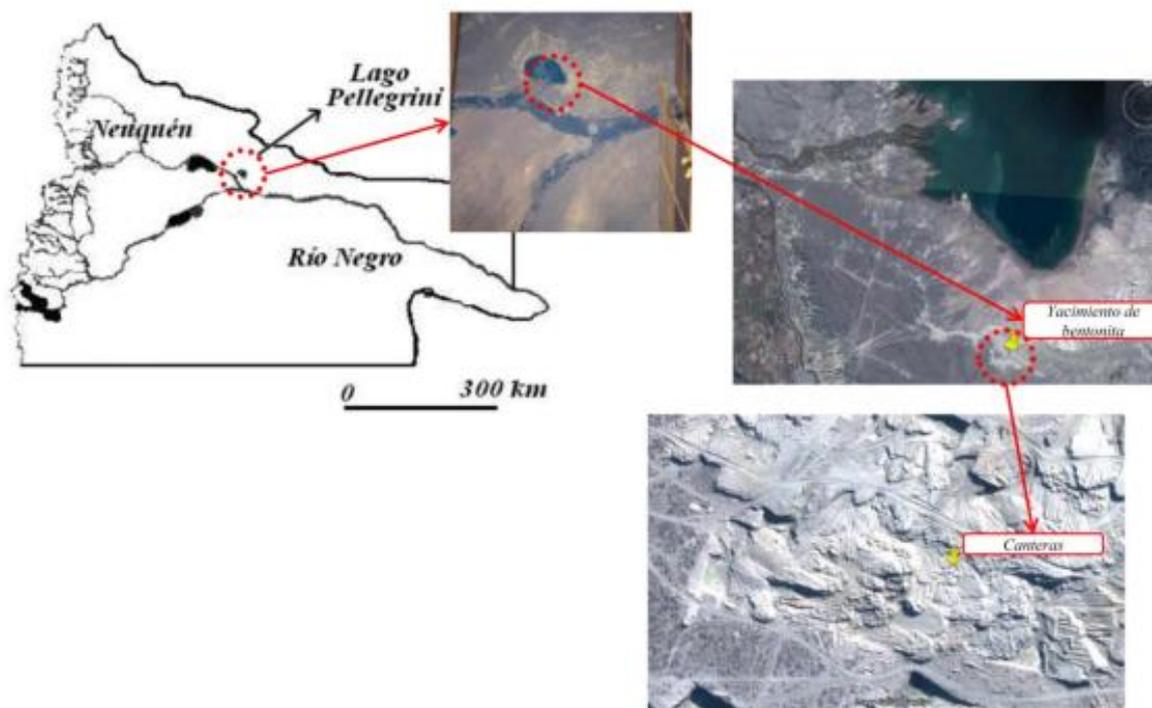


Figura 2. Ubicación geográfica del yacimiento de bentonita Lago Pellegrini-Río Negro-Argentina (extraído de Roca Jalil, 2015).

Las PILC se obtienen a partir del mineral arcilloso natural y son materiales micro-mesoporosos y de gran estabilidad térmica (Kloprogge 1998; Gil et al., 2008). El proceso de obtención de las PILC es relativamente sencillo y consiste en cambiar los cationes propios del mineral natural por oligocaciones de un elemento inorgánico (denominado agente pilareante) que, mediante posterior tratamiento térmico, se convierten en óxidos estables del elemento, en la Figura 3 se muestra un esquema general del proceso de pilarización de una arcilla.

El material obtenido presenta entonces nuevas propiedades como son una estructura micro-mesoporosa fija que se traduce en una superficie específica más elevada (como consecuencia de la microporosidad producida), mayor acidez superficial, menos hidrofiliidad y mayor resistencia térmica respecto al material de partida. Estas propiedades son las responsables de que las PILC sean materiales ampliamente estudiados en la remoción de diferentes contaminantes desde medios acuosos tanto inorgánicos (Manohar et al., 2005; Tian et al., 2009) como orgánicos (Roca Jalil et al., 2013, 2014, 2017, 2018). Sin embargo, las propiedades fisicoquímicas, estructurales y texturales resultantes dependerán del agente pilareante incorporado en la síntesis del material. Estudios previos realizados han mostrado además que la capacidad de

adsorción de las PILC también es afectada por el tamaño y las propiedades de la molécula a adsorber (Roca Jalil, 2015; Fernández, 2015).

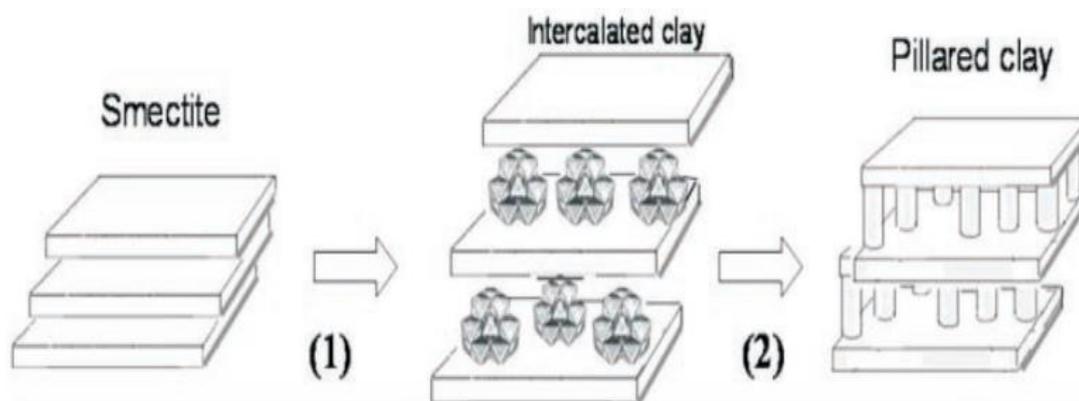


Figura 3. Esquema general del proceso de pilarización de una arcilla con un polihidroxicación.(1) Intercalación por intercambio iónico con polihidroxicación.(2) formación de pilares por calcinación.(Extraído de Carrizo et al, 2009)

Por lo mencionado anteriormente en el presente trabajo se propone estudiar comparativamente la capacidad de remoción de ciprofloxacina (CPX) desde medios acuosos de arcillas pilareadas de hierro (Fe-PILC) y su material natural de partida, una bentonita provenientes de la región del Lago Pellegrini. Luego, para analizar la capacidad de adsorción de antibiótico que presentan las arcillas mencionadas se realizarán estudios de adsorción bajo las mismas condiciones experimentales, con el fin de poder comparar la eficiencia de cada material como adsorbente tratando de proponer el mecanismo mediante el cual interactúa con la molécula de antibiótico. Finalmente se analizan los complejos de adsorción para poder evidenciar la interacción entre el adsorbente y la molécula de antibiótico.

El presente trabajo se encuentra organizado en cinco capítulos que se detallan a continuación:

- ✓ *Capítulo 2: Arcillas, síntesis y caracterización*, consistirá en la breve descripción de las características y generalidades de las arcillas utilizadas en el desarrollo de este trabajo, métodos utilizados y datos obtenidos de su caracterización estructural y textural, con el fin de luego, poder explicar el porqué de su comportamiento frente al antibiótico adsorbido.

- ✓ *Capítulo 3: Antibióticos*, consistirá en la breve descripción de los antibióticos en general, luego particularizando en la caracterización y propiedades de la *Ciprofloxacina (CPX)* que se utiliza en el desarrollo de este trabajo.
- ✓ *Capítulo 4: Adsorción*, contendrá los estudios de adsorción de CPX sobre los sólidos adsorbentes utilizados, y finalmente;
- ✓ *Capítulo 5: Conclusiones*, se presentaran las conclusiones generales obtenidas a partir del análisis de los datos experimentales.

CAPITULO 2



ARCILLAS. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

En este trabajo se utilizó una arcilla natural (AN, extraída del yacimiento de bentonita Lago Pellegrini), y arcillas pilareadas de hierro (Fe-PILC), sintetizadas y caracterizadas previamente por [Roca Jalil \(2015\)](#). A continuación se describen las características generales de los materiales, con el fin de compilar la información necesaria para el análisis de los resultados obtenidos en su aplicación como adsorbentes.

1.0. Características y generalidades de las Arcillas Naturales.

En términos comunes, las arcillas son materiales naturales muy repartidos en la superficie de la corteza terrestre que pueden formar, al ser mezclados con agua, masas plásticas a partir de las cuales es factible fabricar productos cerámicos. Estos materiales tienen una variada granulometría debido a lo cual, en Edafología y Sedimentología, se habla de "fracción arcilla" o "fracción fina" de un suelo o sedimento. En estos casos se entiende que esta fracción es el conjunto de partículas minerales que tienen un diámetro esférico equivalente o inferior a 2 μm . En otras ocasiones se habla de "minerales de la arcilla" o de "filosilicatos de la arcilla", que indica que dentro de la fracción fina de suelos y sedimentos existen una serie de minerales cristalinos con estructura laminar (filosilicatos) y que, normalmente, es la parte mayoritaria de dicha fracción. Como minerales acompañantes se encuentran normalmente cuarzo, feldespatos (alcalinos y plagioclasas), carbonatos (calcita y dolomita), yeso y óxidos de hierro. Entre los minerales de grano fino (filosilicatos) se encuentran illita, montmorillonita, clorita, caolinita e inter estratificados, entre otros ([Linares et al., 1983](#)).

En este trabajo se considerará la definición propuesta en 1995 por la AIPEA (Association Internationale Pour L'Etude des Argiles) y la CMS (Clay Minerals Society), donde el término "*arcilla*" se refiere a un material de origen natural compuesto principalmente de minerales de grano fino (menor a 4 μm), el cual es generalmente plástico con un contenido de agua apropiado, que se endurece al ser secado al aire o calcinado. Aunque la arcilla generalmente contiene filosilicatos como grupo mayoritario (una sola especie o una mezcla de los mismos), puede contener otros materiales que imparten plasticidad y se endurecen cuando se secan o eliminan ([Guggenheim y Martin, 1995](#)).

Como unidades estructurales básicas de los filosilicatos pueden ser consideradas sus *hojas tetraédricas y octaédricas* y sus estructuras se muestran en la [Figura 1](#).

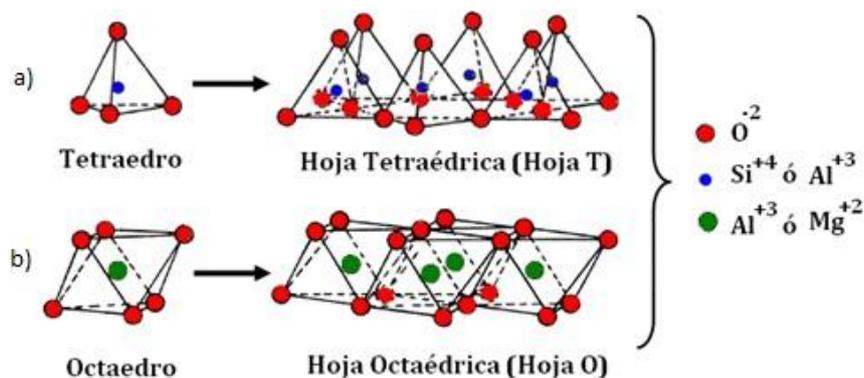


Figura 1. Representación de hojas tetraédricas y octaédricas (Extraído de Roca Jalil, 2010).

Una *hoja tetraédrica* (T) se puede considerar como una red hexagonal bidimensional formada por la unión de sucesivos tetraedros adyacentes donde, en cada uno de ellos, un catión central se encuentra coordinado a cuatro átomos de oxígeno y a su vez se une a tetraedros adyacentes compartiendo tres de sus átomos de oxígeno (que se denominarán oxígenos basales). Las *hojas octaédricas* (O) también son redes bidimensionales pero en este caso están conformadas por una sucesión de octaedros constituidos por un catión central coordinado a seis átomos de oxígeno u oxhidrilos en sus vértices donde cada octaedro se encuentra unido a octaedros adyacentes.

Los cationes tetraédricos comúnmente son Si^{4+} , Al^{3+} y Fe^{3+} mientras que los cationes octaédricos usualmente son Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} o Fe^{2+} . Las “esquinas” libres de todos los tetraedros (denominados átomos de oxígenos apicales) en una hoja tetraédrica se encuentran en la misma dirección son el punto de conexión entre ésta y la hoja octaédrica formando lo que se denomina *lámina*. La conformación de estas láminas es lo que da origen a una primera clasificación de filosilicatos *tipo 1:1* (o TO) que significa que sus láminas están formadas por una hoja T y una hoja O y los *tipo 2:1* (TOT) donde sus láminas están formadas por dos hojas T y una O como se muestran en la Figura 2 (Brigatti *et al.*, 2013).

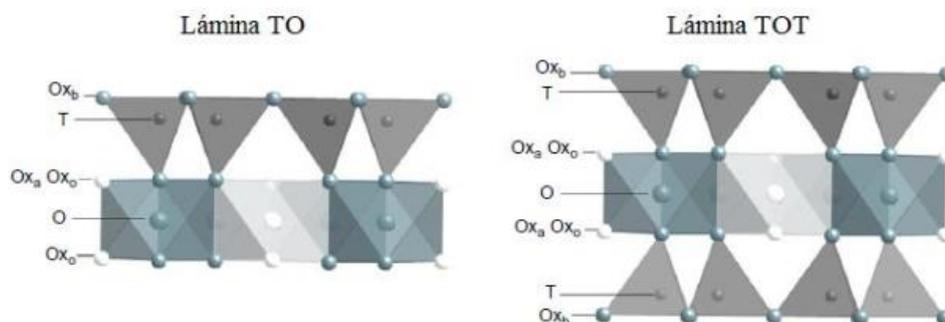


Figura 2. Estructura de láminas TO y TOT para filosilicatos donde Ox_b son átomos de oxígeno basales, T cationes tetraédricos, O cationes octaédricos, Ox_a átomos de oxígeno apicales y Ox_o oxhidrilos octaédricos (adaptado de Brigatti *et al.*, 2013).

Un ejemplo de arcillas tipo 1:1 son las caolinitas y las arcillas que poseen una estructura tipo 2:1 son la illita, vermiculita y esmectita. La [Figura 3](#) muestra la estructura de la Montmorillonita que es un filosilicato perteneciente a un subgrupo de las esmectitas. Las hojas se extienden infinitamente en las direcciones a y b mientras que en la dirección c, se extienden las láminas TOT, que generalmente conforman partículas que consisten en un número entre 8 y 10 láminas ([Brigatti et al., 2013](#)).

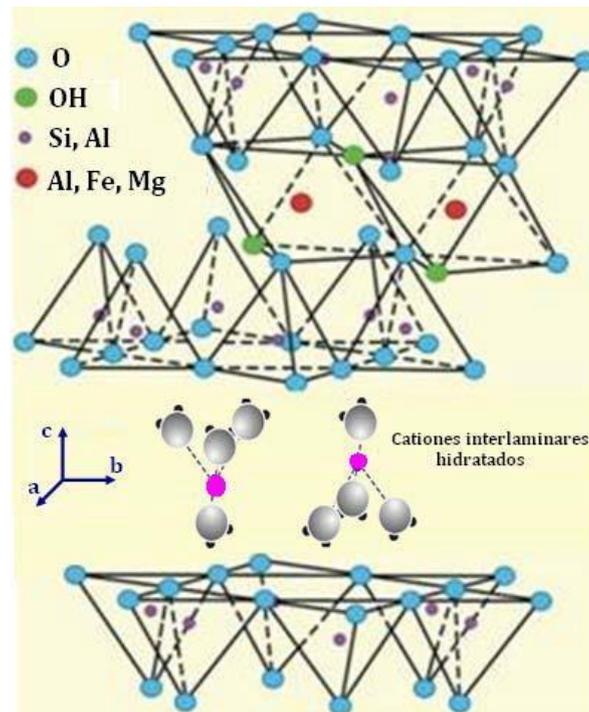


Figura 3. Estructura 2:1. Montmorillonita.

Dentro de cada grupo de minerales arcillosos existe una segunda clasificación en subgrupos que tiene su base en la composición de la hoja octaédrica. Aquellos minerales arcillosos en que los cationes centrales de las posiciones octaédricas son trivalentes como Al^{3+} o Fe^{3+} tendrán solo dos de cada tres posiciones ocupadas y por lo tanto se denominan dioctaédricos. Cuando estas posiciones son ocupadas por cationes divalentes como Mg^{2+} o Fe^{2+} no hay posiciones vacantes y el mineral se denomina trioctaédrico ([De Souza Santos, 1989](#)).

1.1. Clasificación de minerales arcillosos.

Los minerales arcillosos son un grupo particular dentro de los filosilicatos, a su vez, estos son un grupo particular dentro de los silicatos. Los filosilicatos tienen como característica común el aspecto de cristales finos y alargados y pueden clasificarse atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos.

En la [Tabla 1](#) se muestra la clasificación de filosilicatos propuesta por la AIPEA que se basa en el tipo de apilamiento, el tipo de catión en la hoja octaédrica, la carga neta estructural y tipo de catión (moléculas o agua) en el espacio interlamina.

Tabla 1. Esquema de clasificación de los minerales arcillosos según el comité de nomenclatura de las arcillas, AIPEA donde x es la carga por fórmula unidad.

<i>Tipo de Capa</i>	<i>Material Interlámina</i>	<i>Grupo</i>	<i>Subgrupo</i>	<i>Especies</i>
1:1 (T:O)	Ninguno ó agua de hidratación	Caolinita-Serpentina ($x \approx 0$)	Caolinita (Dioctaédrica)	Caolinita, Halloysita
			Serpentina (Trioctaédrica)	Crisotilo
2:1 (T:O:T)	Ninguno	Pirofilita-Talco ($x \approx 0$)	Pirofilita (Dioctaédrica)	Pirofilita
			Talco (Trioctaédrica)	Talco
	Cationes hidratados intercambiables	Esmectitas ($x \approx 0,2-0,6$)	Dioctaédricas	Montmorillonita Beidelita
			Trioctaédricas	Saponita, Hectorita, Sauconita
			Dioctaédricas	Vermiculitas Dioctaédricas
			Trioctaédricas	Vermiculitas Trioctaédricas
	Cationes	Mica ($x \approx 1$)	Dioctaédricas	Muscovita, Paragonita
			Trioctaédricas	Flogopita, Biotita, Lepidolita
			Dioctaédricas	Margarita
			Trioctaédricas	Clintonita, Anandita
2:1:1 (T:O:T:O)	Hidróxidos	Cloritas ($x \approx \text{variable}$)	Dioctaédricas	Donbassita
			Di-Trioctaédricas	Cookerita, Sudoita
			Trioctaédricas	Clinocloro, Chamasita, Nimita
2:1 (Fibrosas)	Ninguno	Sepiolita-Palygorskita ($x \approx \text{variable}$)	Sepiolitas Palygorskitas	Sepiolitas Palygorskitas

Las esmectitas son el componente principal de las bentonitas en particular las especies *montmorillonita* y *beidellita*, las cuales le confieren sus propiedades características. Esto es interesante porque las *montmorillonitas* son los materiales más elegidos como material de partida para sintetizar *arcillas pilareadas*, debido a que poseen cationes fácilmente intercambiables.

Los materiales extraídos en los yacimientos ubicados en los alrededores del lago Pellegrini son fundamentalmente bentonitas, que son rocas cuya fracción arcillosa mayoritaria se encuentra dentro del grupo de las esmectitas. En particular, las bentonitas del lago son montmorillonitas acompañadas de fracciones minoritarias como feldespatos, cuarzo, yeso, dependiendo de la ubicación particular de cada muestra. Debido a la carga estructural negativa (generada por sustituciones isomórficas) que presenta este tipo de materiales en su estructura, la interlámina contiene lo que se denominan cationes de intercambio, estos permanecen en la interlámina hidratados para compensar la carga negativa estructural. Es justamente su esfera de hidratación la que genera que estos cationes sean fácilmente intercambiables, si se coloca a estos materiales en medios polares como el agua o el etilenglicol. Esto último es lo que además fomentó el uso de montmorillonitas como materiales de partida de las arcillas pilareadas.

1.2. Propiedades generales de las arcillas.

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales, ya sean naturales o modificados estructuralmente, radican en sus propiedades físico-químicas, como lo son la *superficie específica aparente*, *la carga superficial*, *el tipo de sitios activos*, etc. Dichas propiedades derivan, principalmente de su extremadamente pequeño tamaño de partícula (*inferior a 2 μm*), su morfología laminar, las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar (en el caso de los materiales naturales).

La *superficie específica aparente* de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g . Esta propiedad depende de la técnica utilizada para medirla, el método Brunauer, Emmett y Teller (método BET) es el conocido mundialmente como estándar y requiere la obtención de

isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K. La determinación de la adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (N₂, 77K) requiere de un equipo capaz de medir, volumétrica o gravimétricamente, la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas como una monocapa por el sólido en análisis (Lombardi, 2001). Las superficies específicas aparentes, determinadas con el método BET, de las montmorillonitas se encuentran en valores entre los 30-70 m²/g, mientras que su tamaño de partícula es cercano a 1µm (Rouquerol et al., 2013; Bergaya, 1995). En el caso de las arcillas pilareadas, esta propiedad es de suma importancia dado que el aumento de la misma es uno de los requerimientos sugeridos por la IUPAC para comprobar que efectivamente la estructura micro-mesoporosa fue obtenida en la interlámina del material natural.

Como se mencionó anteriormente, otra propiedad fisicoquímica fundamental a conocer de las esmectitas es su *capacidad de intercambio catiónico (CIC)*. Debido a su capacidad de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La (CIC) es una medida de cantidad de cargas negativas presentes en las superficies de los minerales y representa la cantidad de cationes que las superficies pueden retener (Ca, Mg, Na, K, NH₄, etc.), es decir, es la capacidad que posee un mineral de retener o intercambiar cationes (Romero y Barrios, 2011). Este valor, para materiales como las esmectitas, es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral, que son generadas por sustituciones isomórficas dentro de la estructura, por enlaces insaturados en los bordes y superficies externas, disociación de los grupos hidroxilos accesibles, etc. El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica, que corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina. Los valores de CIC que poseen las montmorillonitas es de 80-200 meq/100g (De Souza Santos, 1989; Romero y Barrios, 2011).

Debido a lo antedicho, es necesario conocer las propiedades físico-químicas de los materiales en estudio, con el fin de evaluar su posible relación con su capacidad de adsorción.

2.0. Características y generalidades de las Arcillas Pilareadas.

Las arcillas pilareadas (PILC, por su acrónimo en inglés *Pillared Interlayer Clays*) fueron desarrolladas durante la crisis del petróleo de 1973 con la intención de suplir las limitaciones de las arcillas naturales como catalizadores en el craqueo de las fracciones pesadas del petróleo. Sus propiedades tales como porosidad permanente, acidez superficial y estabilidad térmica a su vez dieron origen a un gran número de aplicaciones, principalmente en catálisis. No obstante, actualmente estos materiales son utilizados para diferentes aplicaciones: adsorbentes específicos para descontaminación ambiental, tamices moleculares, aislantes térmicos, entre otros (Vicente *et al.*, 2013).

La obtención de PILC consiste, como se mencionó anteriormente, en primer lugar en realizar un intercambio de los cationes propios de la arcilla natural presentes en su interlámina por oligocaciones de algún elemento y en segundo lugar, realizar un tratamiento térmico que genera el “anclaje” de los pilares, resultando un material con una estructura porosa permanente.

En 1990 Bergaya sugirió que *existen tres criterios* que deben cumplirse para que ocurra el correcto pilareado de una arcilla natural y según los cuales en el proceso deben observarse las siguientes características (Schoonheydt *et al.*, 1999; Vicente *et al.*, 2013):

- I. Durante la intercalación del oligocación inorgánico en la interlámina de la arcilla natural, debe observarse un aumento en el espaciado basal (d_{001}) de al menos 0,7 nm evaluado por DRX.
- II. La calcinación del material intercambiado puede generar una disminución en el espaciado pero no el colapso de la estructura, obteniendo un material química y térmicamente estable.
- III. La PILC obtenida debe poseer una porosidad considerable, que implique que las especies pilareantes no “llenaron” por completo la interlámina y permitiendo su caracterización mediante adsorción-desorción de N_2 .

Adicionalmente, la IUPAC propuso en 1999 que un sólido laminar pilareado debe poseer cuatro características fundamentales:

- I. las láminas deben encontrarse separadas verticalmente impidiendo el colapso frente a la calcinación;

- II. el mínimo espacio entre las láminas debe ser el de una molécula de N_2 (0,31-0,35nm) y éstas deben ser lo suficientemente rígidas para evitar cerrar espacios entre pilares;
- III. los pilares deben poseer dimensiones moleculares y encontrarse lateralmente espaciados en la interlámina por distancias de longitud molecular (distancia interpilar)
- IV. el espacio de interlámina debe ser poroso y accesible al menos a las moléculas de N_2 (Pergher *et al.*, 1999; Schoonheydt *et al.*, 1999).

Considerando estas últimas características, las arcillas naturales en sí mismas son sólidos laminares pero por su naturaleza y composición, no poseen especies en la interlámina que puedan cumplir la función de pilares y debido al tipo de especies que poseen en su interlámina, no tienen una estructura porosa definida. No obstante, las PILC pueden describirse como materiales laminares que poseen estructuras micro-mesoporosas de dimensiones moleculares tipo laberinto bidimensional, caracterizadas por el espacio interlaminar y la distancia interpilar y por tanto cumplen con todas las características anteriormente mencionadas (Gil *et al.*, 2008).

Un esquema de la estructura de las PILC se muestra en la Figura 4. Un proceso de pilarización por tanto, tiene como objetivo principal obtener PILC que sean resistentes química y térmicamente y que, comparadas con el mineral natural, presenten propiedades estructurales y texturales adecuadas para mejorar los procesos en los que serían aplicadas. Estas propiedades son: superficie específica aparente elevada, como consecuencia de la microporosidad producida por la distancia entre pilares, mayor acidez superficial y menos hidrofiliidad respecto al material de partida (Teixeira-Neto y Teixeira-Neto, 2009).

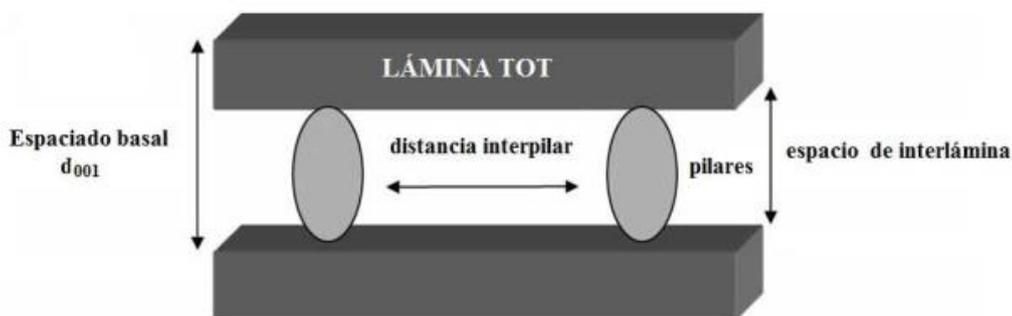


Figura 4. Representación esquemática de la microestructura de una PILC, con indicación de algunos parámetros característicos (adaptado de Gil *et al.*, 2008).

Existen dos procedimientos fundamentales que permiten introducir el agente pilareante en la interlámina del material natural:

- ✓ *Titulación*, que consiste en utilizar una arcilla previamente homoionizada con un catión que, al ser hidrolizado in situ en la suspensión de la arcilla, genera el agente pilareante en el espacio interlamilar obteniéndose los polihidroxidaciones que posteriormente darán origen a los pilares.
- ✓ *Método de cambio*, consiste en incorporar el agente pilareante obtenido previamente a la suspensión arcillosa para que produzca el intercambio de los oligocaciones por los cationes propios de la arcilla (u otros que pueden ser incorporados previamente por homoionización) (De Souza Santos, 1992).

Aunque ninguno de estos métodos es preferencial, las Fe-PILC utilizadas en este trabajo se sintetizaron mediante *el método de cambio*, siendo el oligocación preparado a parte y luego fue agregado a la arcilla. En la [Figura 5](#), se muestra un esquema de síntesis propuesto por [Yamanaka et al. \(1984\)](#) para obtenerlas Fe-PILC, donde el material de partida utilizado fue una arcilla natural.

La arcilla natural seleccionada para este estudio es una bentonita extraída del Lago Pellegrini en la provincia de Río Negro, Argentina, que fue caracterizada previamente. La difracción de rayos X mostró que hasta el 99% de su composición mineralógica corresponde a la montmorillonita sódica. La capacidad de intercambio de catiónico (CIC) se determinó de acuerdo con el método de Chhabra ([Chhabra et al., 1975](#)) y la cantidad total de cationes se determinó mediante absorción atómica. La CIC obtenida fue de $1,23 \text{ meq.g}^{-1}$ de mineral de arcilla, siendo Na^+ el catión más predominante ($0,86 \text{ meq.g}^{-1}$ de arcilla). Las propiedades texturales de la montmorillonita se obtuvieron de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. El área de superficie específica (área BET, S_{BET}) se evaluó mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET). Los volúmenes de microporos ($V_{\mu\text{p}}$) se calcularon con el método del gráfico α utilizando la muestra calcinada a 1000°C como referencia ([Villaruel-Rocha et al., 2013](#)). El volumen total de poros (V_{T}) fue obtenido por la regla de Gurvich (a 0.97 de presión relativa) ([Rouquerol et al., 1999](#)). Los valores obtenidos de la caracterización textural concuerdan con los observados generalmente para este tipo de materiales. La montmorillonita puede considerarse como un material principalmente mesoporoso con un mínimo de aporte de microporos asociados a su conocida estructura. Su S_{BET} es

consistente con los informes anteriores para los minerales de arcilla de la región del lago Pellegrini (Roca Jalil et al., 2013).

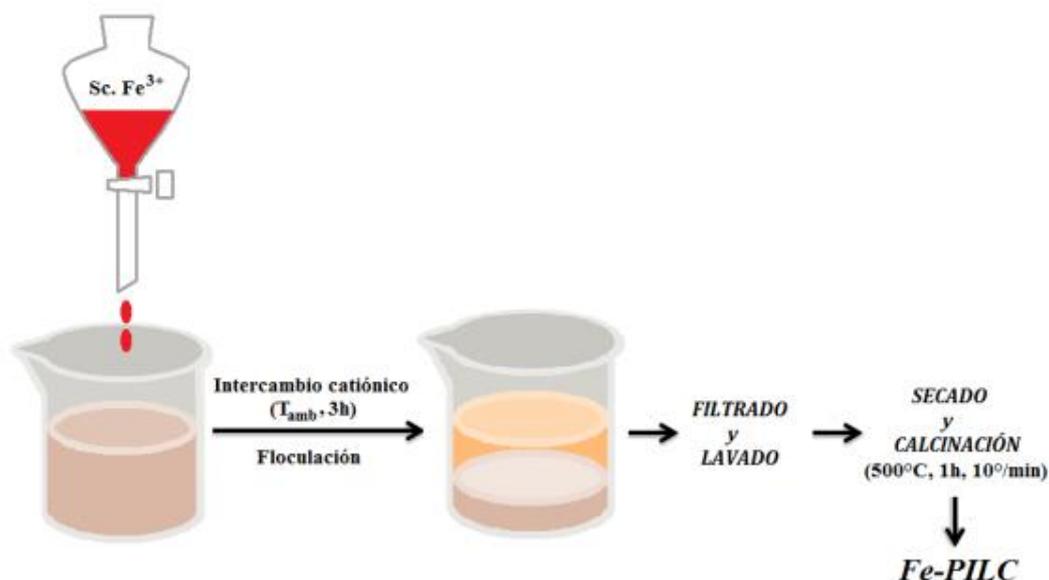


Figura 5. Esquema de síntesis para las Fe-PILC (Extraído de Roca Jalil, 2015).

Con esta ruta de síntesis descrita, variando la relación mili equivalentes de Fe por gramo de arcilla agregados y utilizando el mismo agente pilareante (*ion acetato trinuclear de hierro (III)* $\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{]}^+$) se obtuvieron tres materiales con relaciones de: 40, 20 y $10\text{meqFe}^{3+} \cdot \text{g}^{-1}$ arcilla. Las arcillas pilareadas resultantes se identificaron como Fe-PILC 40, 20 y 10 respectivamente, los cuales fueron utilizados en el desarrollo de este trabajo (Roca Jalil, 2015).

3.0. Caracterización de las arcillas.

3.1. Difracción de rayos X (DRX).

Dentro de las técnicas de identificación de sólidos cristalinos más utilizadas para identificar minerales arcillosos se encuentra la difracción de rayos X, dado que permite obtener información acerca de las dimensiones cristalinas, secuencia de las láminas e incluso da indicios acerca de la heterogeneidad cristalina del sólido en estudio.

Esta técnica se aplica con el fin de obtener la composición mineralógica de las bentonitas naturales, su identificación y su semi cuantificación. Así mismo, como se mencionó anteriormente, es uno de los análisis necesarios para evaluar los cambios producidos en los materiales sintetizados.

Considerando esto, en la [Figura 6](#) se muestran los Cr-DRX para las tres Fe-PILC obtenidos por [Roca Jalil, 2015](#), utilizando una lámpara de anticátodo de cromo (Cr-DRX) y, a modo comparativo, el DRX obtenido para la AN con una lámpara de anticátodo de cobre Cu-DRX. El DRX de la AN presenta un pico que se corresponde con un espaciado basal (d_{001}) de 1,25 nm, lo que a su vez indica que la esméctica es sódica, por ende el catión prioritario de la interlámina es el Na^+ . En el caso de los difractogramas obtenidos para las Fe-PILC sintetizadas se observan dos picos uno a 1,25 y otro a 1,60 nm. Este último se relacionó con el aumento del espaciado basal d_{001} que permite verificar que han sido efectivamente pilareadas ([Roca Jalil, 2015](#)). Finalmente, la baja intensidad de los picos obtenidos para las Fe-PILC, puede asociarse a la presencia de una estructura desordenada en el material sintetizado, es decir que puede ocurrir que no todas las especies en la interlámina sean idénticas ([Fernández, 2015](#)).

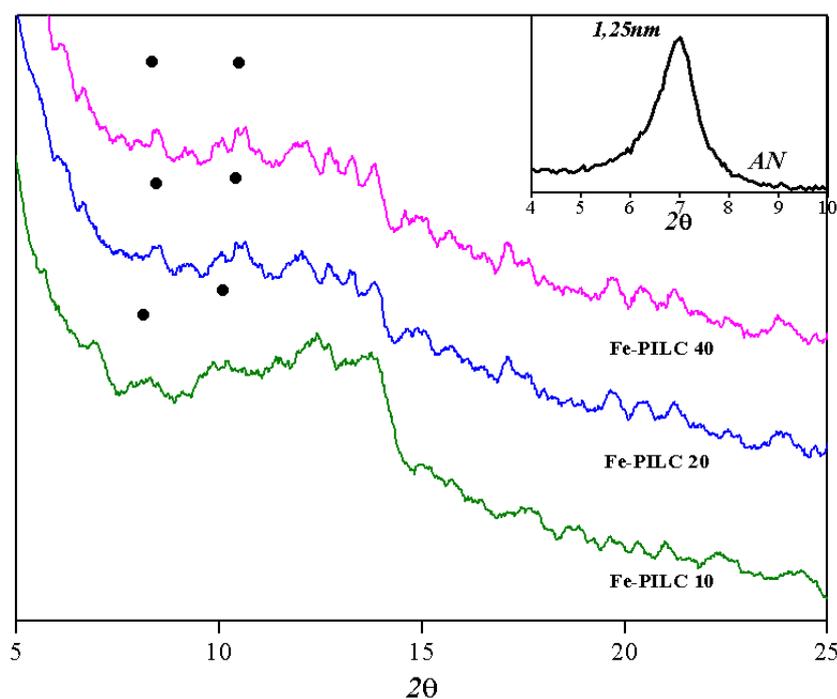
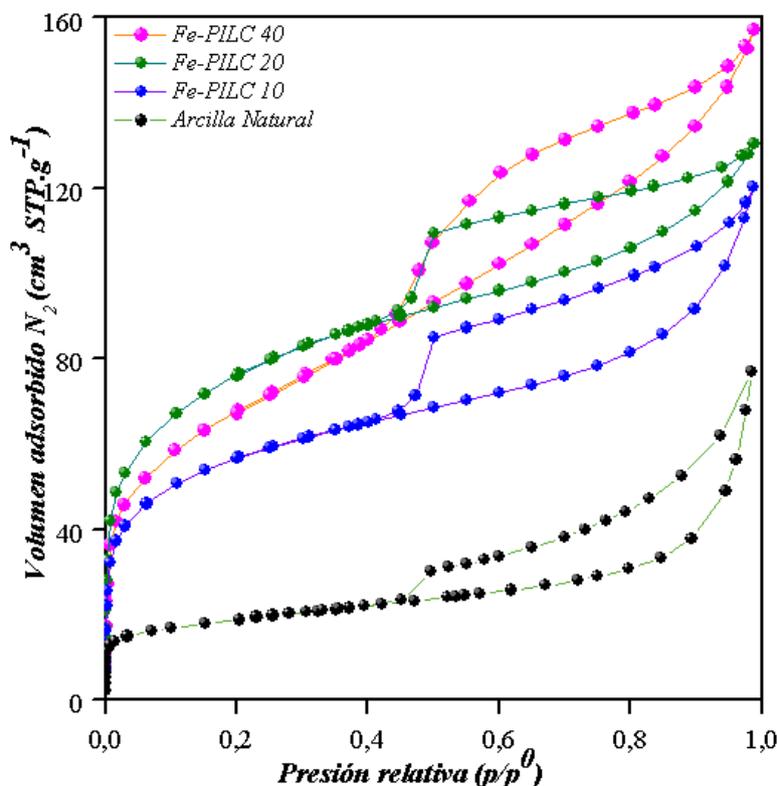


Figura 6. Cr-DRX de Fe-PILC y AN.

3.2. Análisis textural: adsorción-desorción de N_2 a 77 K.

Realizar la caracterización textural de los materiales naturales y pilareados es sumamente importante debido a que, como se mencionó anteriormente, estas se encuentran directamente relacionadas con sus capacidades de adsorción. La caracterización textural de estas arcillas se realizó a partir de la obtención de isothermas adsorción-desorción de N_2 a la temperatura de 77 K (-196 °C) y desde presiones muy

bajas (10^{-4} Torr) hasta la presión atmosférica ambiente. En la [Figura 7](#), se muestran las isotermas obtenidas por [Roca Jalil \(2015\)](#).



[Figura 7](#). Isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K (Extraído de [Roca Jalil, 2015](#)).

En el caso de la AN, como se observa en la [Figura 7](#), la isoterma obtenida es característica de materiales tipo montmorillonitas, estas presentan baja adsorción a bajas presiones relativas sugiriendo una baja contribución de microporos a la estructura, mientras que el ciclo de histéresis indica la presencia de mesoporos asociados a los espacios interpartículas. El aumento de adsorción a altas presiones sugiere la presencia de poros de mayor tamaño, posiblemente relacionados con espacios generados en el ensamble de partículas ([Roca Jalil, 2015](#)).

Para las arcillas sintetizadas, se observa que presentan isotermas que pueden considerarse como una combinación entre isotermas *tipo I* y *Iib* ([Rouquerol et al., 2014](#)). El *tipo I* se relaciona con el salto brusco de volumen adsorbido que se observa a bajas presiones relativas lo que evidencia la presencia de microporos en su estructura. El *tipo Iib* se relaciona con el comportamiento de la adsorción en la región de multicapas que es similar al observado para el material natural lo que sugiere la presencia de poros interpartícula de las Fe-PILC e indica que la estructura externa del material natural no fue afectada considerablemente durante el proceso de pilarización.



De la misma manera que la AN, las Fe-PILC presentan ciclos de histéresis generados por la presencia de *mesoporos* en la estructura, que son básicamente espacios interpartícula que pueden dar algún indicio de cuán ordenada quedó la estructura más externa de la PILC respecto a la AN. Los ciclos de histéresis de las PILC, a diferencia de la AN, pueden clasificarse según IUPAC como tipo H4 y se encuentran asociados a poros generados entre láminas (Sing et al., 2008).

En la [Tabla 2](#) se indican, a modo comparativo, los valores de las propiedades texturales para las Fe-PILC y la AN utilizadas en el desarrollo de este trabajo. El valor obtenido para la montmorillonita, de la superficie específica aparente fue de 67 m²/g y se encuentra dentro de los valores reportados en bibliografía (Gregg y Sing, 1982; Rouquerol et al., 1999), además los valores obtenidos evidencian que el material es particularmente mesoporoso con muy poca contribución de microporos, pudiendo estar relacionado con espacios formados en los bordes defectuosos de la estructura del tactoide (Neaman et al., 1987).

Tabla 2. Propiedades texturales para las Fe-PILC y la arcilla natural (Extraído de Roca Jalil, 2015).

	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_T(cm^3/g)$	$V_{\mu p}(cm^3/g)$	$V_{mp}(cm^3/g)$
<i>AN</i>	67	0,09	0,01	0,08
<i>Fe-PILC 10</i>	206	0,17	0,07	0,10
<i>Fe-PILC 20</i>	256	0,20	0,10	0,09
<i>Fe-PILC 40</i>	245	0,23	0,06	0,18

En el caso de las arcillas pilareadas se observa un aumento de la S_{BET} de hasta 4 veces para la Fe-PILC 20 respecto del material natural, generado fundamentalmente por el aumento de microporos en el material pilareado. Es interesante destacar que, al igual de cómo se observa en las isothermas, la muestra con mayor proporción de hierro incorporado no es la que presenta mayor S_{BET} ni la que desarrolló mayor proporción de microporos, esto puede estar relacionado con que, por encima de una relación de 20 meq de Fe/g arcilla agregados, los pilares saturan el espacio de la interlámina y de esa manera la porosidad será menor a la esperada.

En la [Figura 8](#) se observa la distribución de tamaño de poros (PSD) para todos los materiales, obtenidos por [Roca Jalil \(2015\)](#).

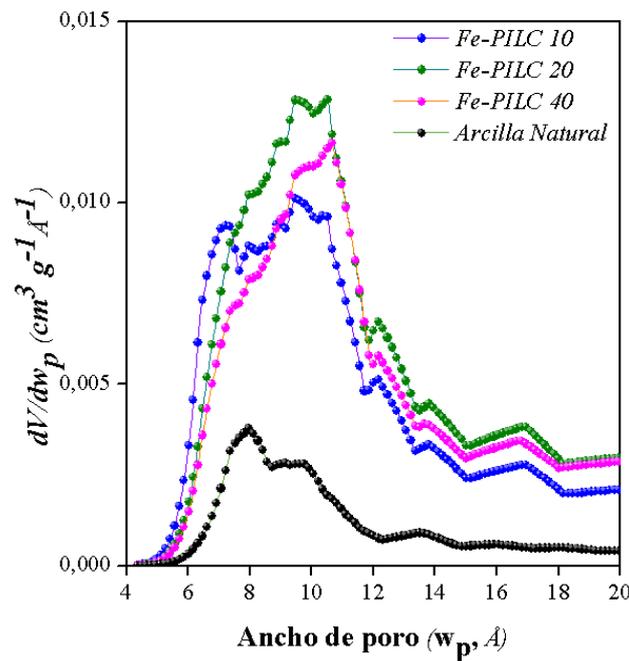


Figura 8. PSD para las Fe-PILC y AN.

Se puede observar que las Fe-PILC poseen poros del tamaño de los microporos entre 0,50 y 2nm y en proporciones mayores a los mostrados por la AN, además estas presentan distribuciones similares, bimodales, en las que se puede suponer que existen tamaños de poros comunes como son los encontrados entre 1,0 y 1,25 nm . En el caso de la Fe-PILC 10 existe un desarrollo de porosidad más estrecha alcanzando tamaños poros de alrededor de 0,70 nm que los otros dos materiales no poseen ([Roca Jalil, 2015](#)).

Los resultados sugieren un aumento gradual del tamaño de los microporos conforme la cantidad de agente pilareante agregado aumenta, pero nuevamente la Fe-PILC 40 que posee mayor cantidad agregada de agente pilareante no es la que presenta mayor tamaño de poros en la distribución. Esto sería concordante con lo dicho anteriormente, acerca de la posibilidad que ante la cantidad de hierro incorporado durante la síntesis, la densidad de pilares en la interlámina aumentara y generara un bloqueamiento de algunos poros, siendo la Fe-PILC 20 la que presenta mayor tamaño de poros.

3.3 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

La espectroscopia de infrarrojo (IR) tiene base en el hecho que la radiación electromagnética de esta región del espectro, que va desde 4000 hasta 200 cm⁻¹, se

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

En el caso de los minerales arcillosos, en el que la estructura consiste en una organización cristalina, el espectro de infrarrojo (IR) puede servir como “huella digital” del mineral y además da información acerca de su estructura e incluso puede dar indicios de las sustituciones isomórficas presentes (Madejová y Komadel, 2001). Sin embargo, es importante considerar que esta técnica es útil cuando es aplicada en forma complementaria a otros métodos dado que por sí misma no aporta información absoluta. Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), para los materiales mencionados, que fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Buck 500 en la región de $4000\text{-}200\text{cm}^{-1}$. Las muestras fueron examinadas siguiendo la técnica en pastillas soportadas sobre KBr en una relación del 1 % m/m (3mg/300 mg KBr).

Los FTIR obtenidos para las Fe-PILC y AN se muestran en la Figura 9, solo a fines comparativos. Se observa un comportamiento similar en los cuatro materiales, esto es concordante con que esta técnica permite estudiar la presencia de grupos superficiales, con lo cual es evidente que se mantuvo la estructura de la arcilla natural en el material pilareado. En el material natural se observa una absorción importante en la región cercana a 3600 cm^{-1} , la misma se relaciona con el *estiramiento de los enlaces O-H* (vibración de tensión), cuya posición y forma dependerán de los cationes octaédricos a los que estos grupos se encuentren enlazados. En particular, la existencia de una absorción cercana a 3620 cm^{-1} indica la presencia de una cantidad importante de *cationes aluminio en la hoja octaédrica*.

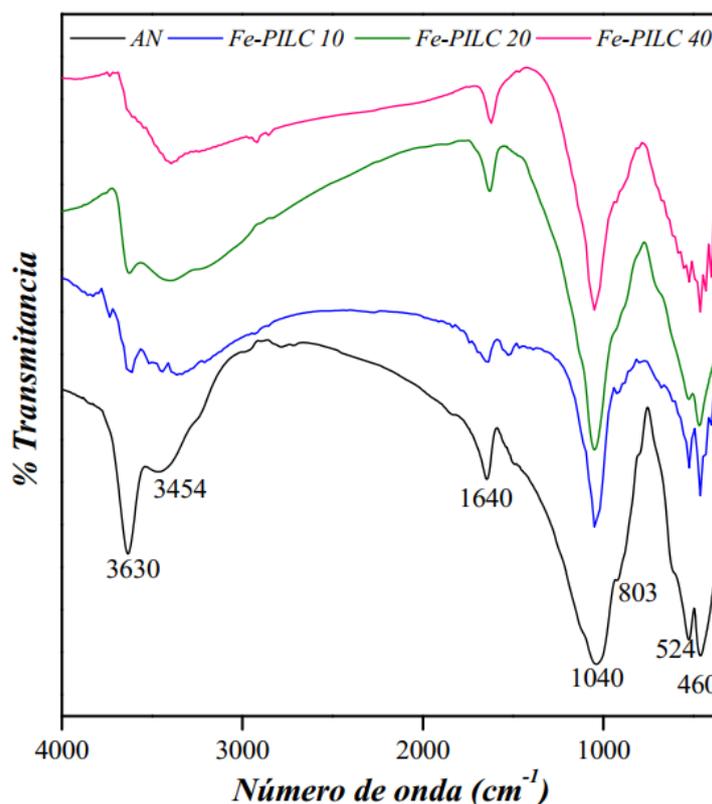


Figura 9. FTIR para las Fe-PILC y la AN (Extraído de Roca Jalil, 2015)

Absorciones considerables cercanas a 3400 cm^{-1} son relacionadas con los estiramientos de los enlaces *O-H* pertenecientes a las moléculas de agua de hidratación sea que ésta esté absorbida o asociada a los cationes de interlámina lo cual, como es de suponerse en una montmorillonita, generará corrimientos acorde al tipo de catión presente en la interlámina, de su potencial iónico y de la energía de hidratación que posea el mismo (Madejová y Komadel, 2001; Madejová, 2003). La deformación de los hidroxilos del agua adsorbida ya sea en interlámina o bien interpartícula presenta además una banda cercana a los 1634 cm^{-1} . Los enlaces *Si-O-Si* se asignan a las bandas de 1041 cm^{-1} (estiramiento del enlace de los oxígenos basales dentro del plano), 620 cm^{-1} (deformación fuera del plano de los enlaces *Si-O*), 524 cm^{-1} (deformación del enlace *Al-O-Si*) y 466 cm^{-1} (deformación del enlace *Si-O-Si*) (Madejová, 2003). Finalmente las bandas que se encuentran por debajo de 900 cm^{-1} son aquellas en las que aparecen las deformaciones de los enlaces presentes en las hojas octaédricas: 917 cm^{-1} (*Al-OH-Al*), 885 cm^{-1} (*Al-Fe-OH*) y 842 cm^{-1} (*Al-OH-Mg*) (Madejová y Komadel, 2001). Bandas características correspondientes a las vibraciones de los enlaces *Fe-O* y *Fe-O-H* deberían aparecer a 470 y 1000 cm^{-1} respectivamente, sin embargo son difíciles de

diferenciar de las correspondientes a la arcilla natural a 460 y 1040 cm^{-1} (Yuan *et al.*, 2008).

3.4. Titulaciones Potenciométricas. Determinación del PZC.

Las propiedades superficiales dependen de la composición química del sólido, ya que será la que determine el tipo de átomos superficiales, el comportamiento coloidal y la capacidad de adsorción del mismo. Los átomos superficiales presentes en un filosilicato determinan el tipo de sitios superficiales presentes, su carga y los cationes de intercambio en la intercapa de la misma además de ser los responsables de la interacción del mineral con especies que se encuentren en el medio acuoso (Avena, 2006; Schoonheydt y Johnston, 2006). Los sitios superficiales, son átomos o grupos de átomos presentes en el sólido que participan en las reacciones con las especies del medio (Langmuir, 1997). En general son de diferente naturaleza, determinan el comportamiento del material en un determinado medio y dan origen a las cargas superficiales del mineral. En minerales, ya sea naturales o sintetizados, las cargas superficiales pueden desarrollarse por tres formas principales: por sustituciones isomórficas en la estructura (cargas permanentes), imperfecciones en el sólido (grupos hidroxilos terminales o de borde) y como resultado de iones adsorbidos en la superficie (como protones, agua asociada a cationes de interlámina u otras especies que se encuentran quimisorbidas) (Goyne *et al.*, 2002; Pansu y Gautheyron, 2006). En particular, en una montmorillonita se puede considerar que la carga neta superficial está determinada por el aporte de dos clases de carga: la carga superficial permanente (que es estructural) y la generada por los sitios de borde, que es dependiente del pH.

Por lo dicho anteriormente es necesario conocer la química superficial de los materiales adsorbentes utilizados y cuál es el efecto puede provocar sobre la química superficial. Las titulaciones potenciométricas nos permiten identificar los sitios superficiales activos que presentan los sólidos en estudio y que comportamiento presentan en un determinado intervalo de pH, evaluando el efecto que genera la fuerza iónica y la temperatura (Davranche, 2003).

3.4.1. Materiales y métodos.

Se llevaron a cabo valoraciones superficiales ácido/base de las arcillas utilizadas en el desarrollo de este trabajo, en un amplio intervalo de pH (3-11) para medir la



adsorción/desorción de protones en función del pH, fuerza iónica (0,03 M de NaNO_3) y temperatura (20 °C).

Se realizó el experimento según lo propuesto por Davranche et al. (2003) con algunas modificaciones. Se coloca en un vaso de precipitados 20 ml de NaNO_3 0,03 M en contacto con 0,05 g de arcilla, pesados previamente en la *Balanza analítica tipo OHAUS Adventurer*. Para propiciar la mezcla durante la titulación el sistema se mantiene en agitación utilizando un agitador magnético tipo *Autoscience AM 3250A*. La titulación de la rama ácida se realizó utilizando HNO_3 0,03 M y para la rama básica se utilizó NaOH 0,03 M. La Figura 10 muestra el esquema del sistema utilizado para realizar la titulación, donde gota a gota se fue agregando el agente titulante, midiendo la variación del pH con un instrumento digital *pHmetro Altronix TPXII*, por medio de un *Electrodo Altronix pH 0-14*, considerando un tiempo tal que permita que el pH se mantenga constante (15 minutos aproximadamente).

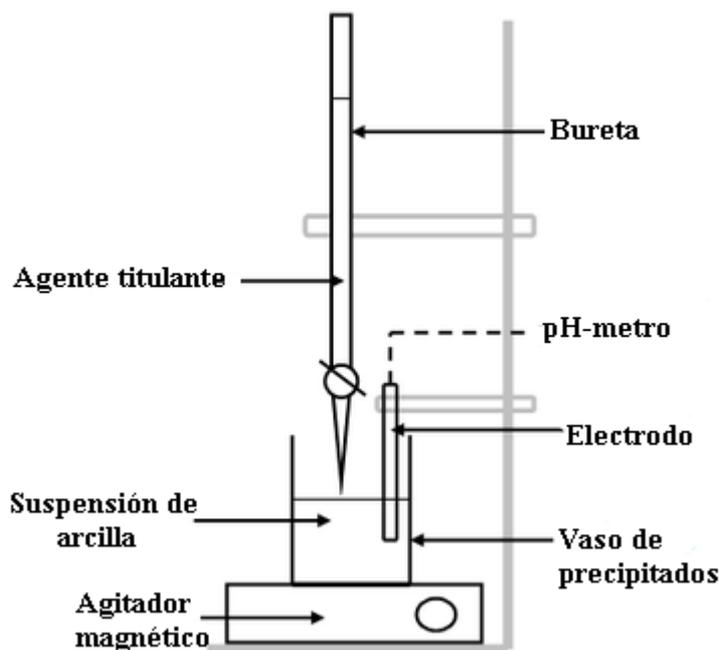


Figura 10. Sistema utilizado para las titulaciones potenciométricas.

Según el procedimiento descrito anteriormente se realizaron las titulaciones correspondientes. Para poder expresar la *carga superficial del sólido* (Q) se realizó el cálculo según las Ecuaciones I y II, propuesta por Davranche et al. (2003).

$$Q = \frac{C_a - [H^+]}{w} \quad (I)$$

$$Q = \frac{[OH^-] - C_b}{w} \quad (II)$$

Donde C_a y C_b son las concentraciones iniciales de HNO_3 y $NaOH$ (mol/l), respectivamente, w la cantidad de arcilla en contacto (g) y $[H^+]$ la concentración de protones agregados.

3.4.2. Resultados y discusiones.

En la [Figura 11](#) se muestran las curvas obtenidas de Q en función del pH para los cuatro materiales estudiados. De la misma se puede estimar el punto de carga cero pH_{PZC} (por sus siglas en inglés, *Point Zero Charge*) que es el valor de pH al cual la carga neta superficial del sólido es nula ($Q=0$). Como puede observarse, para los tres materiales sintetizados el pH_{PZC} se encuentra alrededor de 4,5 mientras que para el material natural se encuentra alrededor de 6. Esto puede explicarse si se considera que la presencia de los pilares en la interlámina genera dos efectos, por un lado aumenta la acidez de Lewis en el material pilareado respecto del material natural y por otro aumenta la accesibilidad a sitios ya existentes en la estructura ([Roca Jalil 2010](#), [Lambert y Poncelet, 1997](#)).

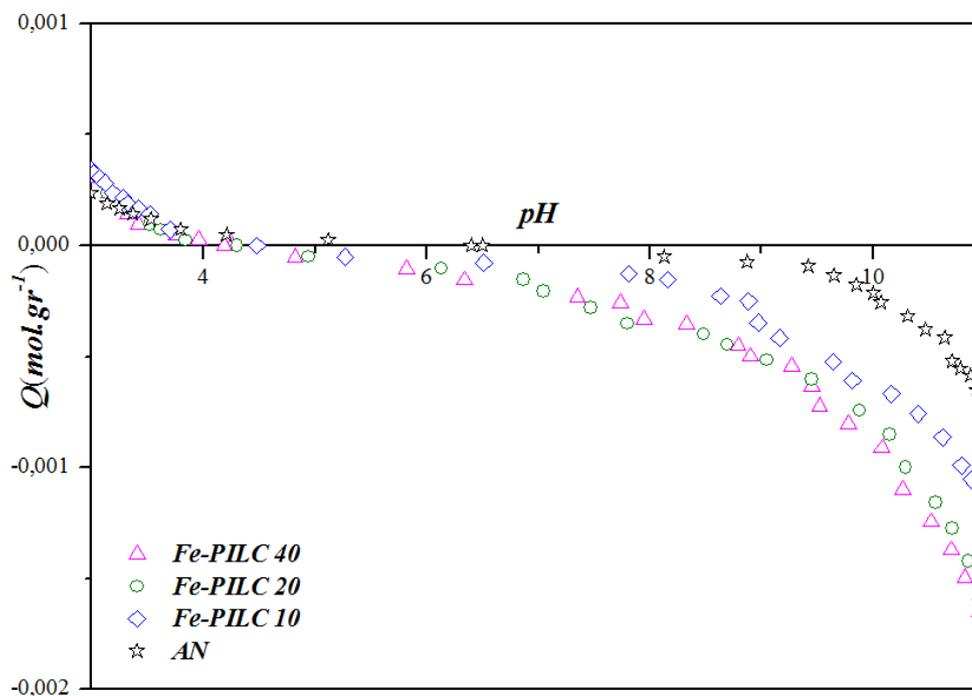


Figura 11. Carga superficial del sólido, Q , en función del pH para la AN y las Fe-PILC.

Es de esperarse entonces que en un medio acuoso las PILC se comporten de forma diferente al material natural dado que los pilares poseen grupos hidroxilo y moléculas de agua asociadas que serán dependientes del pH del medio (Avena et al., 1990). Esto explicaría la disminución observada en el punto de carga cero dado que al aumentar la cantidad de grupos protonables que contrarrestan la carga negativa estructural es mayor, así mismo la variación de la carga superficial frente al pH del medio es mayor y por esto las curvas tienen más carga positiva y negativa que el material natural. Finalmente, es interesante destacar también que si se comparan los materiales entre sí, la variación de la carga a un mismo pH es menor para la Fe-PILC 10 y similar para las Fe-PILC 20 y 40. Lo primero puede estar asociado a la cantidad de hierro que contiene la muestra y lo segundo al hecho que en el caso de la Fe-PILC 40 el hierro en exceso puede haber disminuido el acceso a los grupos protonables que podrían estar presentes en la interlámina de su estructura.

CAPITULO 3



ANTIBIOTICOS

El término *antibiótico* se asigna normalmente a un amplio rango de compuestos, naturales o semi sintéticos, que poseen actividad antibacteriana (Kanfer et al., 1998). Desde el descubrimiento de la penicilina en 1928, cientos de antibióticos están disponibles para su utilización en el tratamiento de enfermedades en humanos y animales, como promotores de crecimiento y para mejorar la eficiencia de la alimentación (Adison, 1984)

1.0. Antibióticos como contaminantes del ambiente.

De todos los contaminantes emergentes, los que probablemente suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos y, en particular, los antibióticos. Las primeras evidencias de la presencia de fármacos en el medio acuático se produjeron en los años 70 con la identificación en aguas residuales en EEUU del ácido clofíbrico, que es el metabolito activo de varios reguladores de lípidos en sangre (clofibrato, etofilinclofibrato, y etofibrato). Sin embargo, no ha sido hasta principios de la década de los 90 que el tema de los fármacos en el medio ambiente ha surgido con fuerza, como demuestran los numerosos artículos publicados desde entonces, los cuales han despertando un gran interés científico y social (Barceló et al., 2006).

Las principales fuentes de generación de este tipo de contaminantes son la industria farmacéutica, la veterinaria, la acuicultura, la ganadería, y la avicultura. Según las propiedades físico-químicas de los fármacos y sus metabolitos y productos de degradación, y las características de los suelos, estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica. Los fármacos que se han detectado en el medio ambiente acuático, ya sea directamente o sus metabolitos, incluyen analgésicos/antiinflamatorios, antibióticos, antiepilépticos, reguladores de lípidos, medios de contraste en rayos X, anticonceptivos orales, esteroides, entre otros, como bronco dilatadores, tranquilizantes (Hernando MD et al., 2006).

Los grupos de fármacos que en la actualidad se consideran más peligrosos y demandan investigación son:

- ✓ *los antibióticos*, por la posibilidad de que se desarrollen cepas bacterianas resistentes que, como consecuencia, generen que estos

compuestos resulten ineficaces para el fin para el que fueron diseñados (Díaz-Cruz S et al., 2003)

- ✓ *los medios de contraste en rayos X*, porque son muy persistentes, no resultan eliminados en las plantas de tratamiento, y alcanzan fácilmente las aguas subterráneas por percolación a través de suelos,
- ✓ *los citostáticos*, porque debido a su gran potencia farmacológica, exhiben con frecuencia propiedades carcinogénicas, mutagénicas o embriogénicas, y, al igual que los anteriores, parecen presentar una eliminación negligible en los procesos de depuración, y
- ✓ *los estrógenos*, utilizados fundamentalmente como anticonceptivos y para el tratamiento de desórdenes hormonales (Sole M et al., 2000; Petrovic M et al., 2002).

Los antibióticos ocupan el tercer puesto en volumen de uso de todos los fármacos empleados en medicina humana, y el 70% de los empleados en medicina veterinaria. En este capítulo se describirán las características de los antibióticos, en particular de la Ciprofloxacina (CPX), que fue el antibiótico utilizado para realizar los distintos ensayos de adsorción.

2.0. Ciprofloxacina (CPX).

La CPX es la segunda generación de las *fluorquinolonas* y es probablemente el antibiótico más abundante detectado en biosólidos debido a su abundante uso y sus propiedades de sorción (Kaplan et al., 2013). Su efecto está basado en la inhibición de la topoisomerasa de ADN (girasa), parte de la biosíntesis de DNA. Su uso principal es infecciones por bacterias gram-negativas. Este produce un efecto genotóxico en material genético e induce resistencia bacteriana, que se puede transmitir en el proceso de la transferencia horizontal de genes (Hartmann et al., 1998; Hartmann et al., 1999)

La CPX es un antibiótico perteneciente al grupo de las *fluorquinolonas*. Las quinolonas son antibióticos sintéticos, cuya estructura base es la quinolona, mostrada en la [Figura 1](#), que puede presentar distintas sustituciones en ambos anillos, estas actúan en sitios diferentes de la célula bacteriana inhibiendo la síntesis de ADN y por tanto son bactericidas dependiendo de su concentración.

En la década de los 80, buscando ampliar el espectro terapéutico de esta familia se sintetizó por primera vez la norfloxacina, molécula a la que se le incluyó un átomo de

flúor en la posición 6 dando origen a los denominados 6-fluorderivados (Rothlin, 1999; Serra, 2008). Estas modificaciones dieron origen a la ofloxacina y la CPX, encontrando que esta última presentaba actividad más elevada frente a bacterias gram-positivas y gram-negativas así como una mejor absorción. Dentro de esta nueva generación de fluorquinolonas la CPX demostraba poseer las propiedades farmacodinámicas y farmacocinéticas significativamente superiores a las del ácido nalidíxico y por tanto sus aplicaciones terapéuticas se ampliaron considerablemente abarcando infecciones de piel y tejidos blandos, articulaciones, hueso y tracto respiratorio y urinario (Rothlin, 1999).

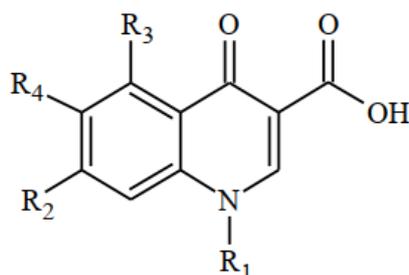


Figura 1. Estructura base de las quinolonas (extraído de Roca Jalil, 2015).

2.1. Propiedades físicas y químicas de la Ciprofloxacina.

La estructura química de la CPX, como todos los compuestos de esta familia, presenta un núcleo de quinolina en el cual uno de los anillos aromáticos posee un átomo de nitrógeno en la posición 1 cuyo radical es un ciclopropilo, un carbonilo en el C-4, un carboxilo en el C-3, un átomo de flúor en el C-6 y el C-7 posee un grupo piperazinil (Melo et al., 2007). Su nombre según la IUPAC por lo tanto es *ácido 1-ciclopropil-6-fluor-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1-piperazin-1-il) quinolin-3-carboxílico*. Físicamente la CPX es un sólido blanco cuyo peso molar es $331,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, su punto de fusión es $256 \text{ }^\circ\text{C}$, es prácticamente insoluble en agua, levemente soluble en alcohol o diclorometano y soluble en soluciones de ácido acético (Al-Omar, 2004; Serra, 2008).

La molécula de CPX presenta una estructura prácticamente planar con dimensiones aproximadas de $1,22 \text{ nm} \times 0,30 \text{ nm} \times 0,73 \text{ nm}$ Å sin carbonos quirales por lo cual no presenta isomería óptica (Bodo et al., 2012). No obstante, la presencia de los grupos protonables carboxilo, carbonilo y amino en su estructura genera un comportamiento anfotérico de la molécula dando como productos diferentes especies dependiendo el pH de la solución en la que se encuentre. Estudios acerca de la estabilidad de las posibles especies que presenta la CPX han mostrado que la estructura

más estable es caracterizada por un enlace puente de hidrógeno intramolecular entre un H^+ asociado al carbonilo y el carboxilo vecino como se muestra en la [Figura 2](#).

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

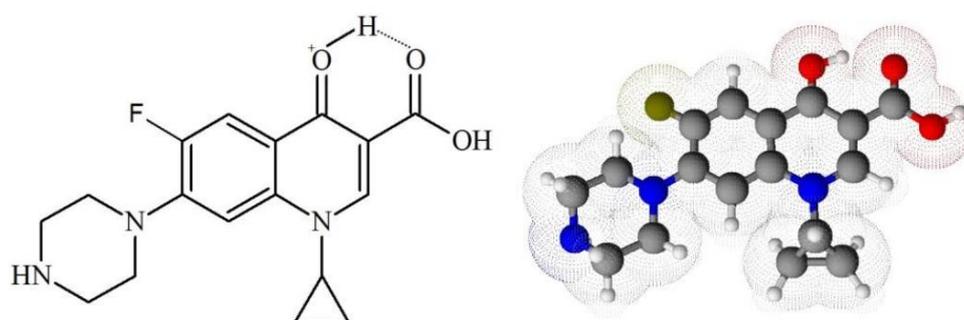


Figura 2. Estructuras de CPX de esqueleto y modelo molecular (extraído de [Roca Jalil 2015](#)).

La presencia de los diferentes grupos protonables en la estructura de la CPX resulta en dos valores de pK_a , uno a 5,9 (pK_{a1}) relacionado con el grupo carboxilo ($-COOH$) y otro a 8,9 (pK_{a2}) relacionado con el grupo amino del anillo piperazinilo ($-NH$). La [Figura 3](#) muestra el equilibrio de ionización de la CPX (diagrama de especiación o distribución de especies) en función del pH obtenidos según el método reportado por [Del Piero et al. \(2006\)](#). En el mismo se representan las estructuras de las especies de CPX mayoritarias en cada caso, resultando que a valores de pH por debajo del pK_{a1} el grupo carboxilo no se ha deprotonado y la molécula de CPX se encuentra mayoritariamente como catión ($CPXH_2^+$) debido a la protonación del grupo amino. Cuando el pH alcanza el valor del pK_{a1} la solución está constituida por un 50 % de la especie catiónica y un 50 % de la especie zwitteriónica ($CPXH^+$) generada por la deprotonación del grupo carboxilo. Entre el pK_{a1} y el pK_{a2} la especie predominante es $CPXH^+$ alcanzando su mayor concentración alrededor de un pH de 7.5. Cuando el pH se iguala al pK_{a2} la solución se constituye nuevamente por un 50 % de $CPXH^+$ y un 50 % del anión correspondiente (CPX^-) generado por la pérdida del protón asociado al grupo

amino. Finalmente, al superar este valor de pH solo prevalece en solución la especie aniónica.

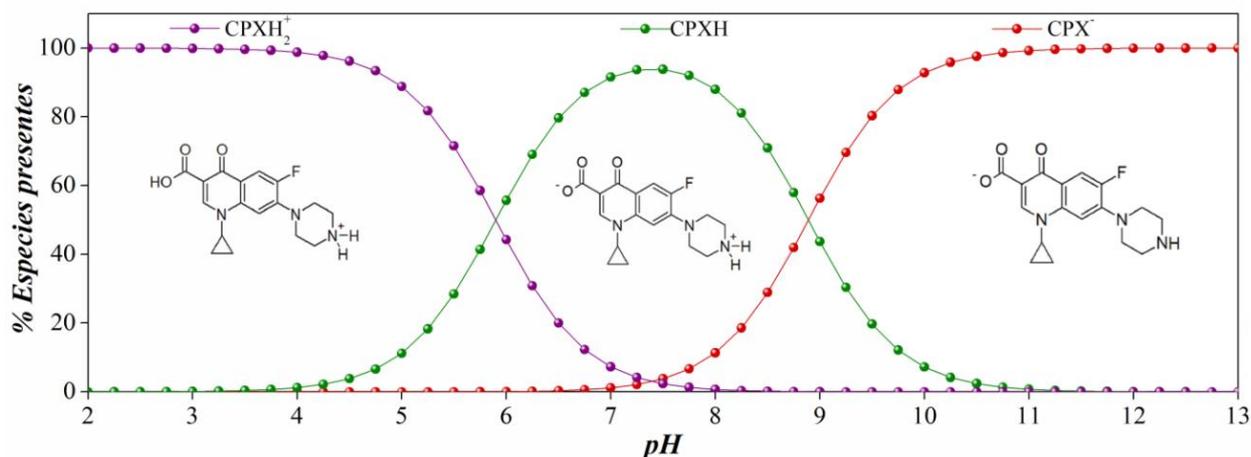


Figura 3. Diagrama de especiación para la CPX en función del pH con sus correspondientes estructuras (extraído de Roca Jalil, 2015).

La presencia de diferentes especies en solución ejerce a su vez un efecto directo en la solubilidad de la CPX en agua dado que las especies iónicas, ya sea cargadas positivamente (CPXH₂⁺) o negativamente (CPX⁻) se espera sean más solubles en agua que el zwitterión (CPXH[±]) dado que la carga total del mismo es igual a cero y por tanto debería comportarse como un compuesto apolar. Dado que es necesario conocer la solubilidad de la CPX en medio acuoso, en la Figura 4 se muestra la curva de solubilidad de CPX en agua a 20°C en función del pH del medio obtenida por Roca Jalil (2015).

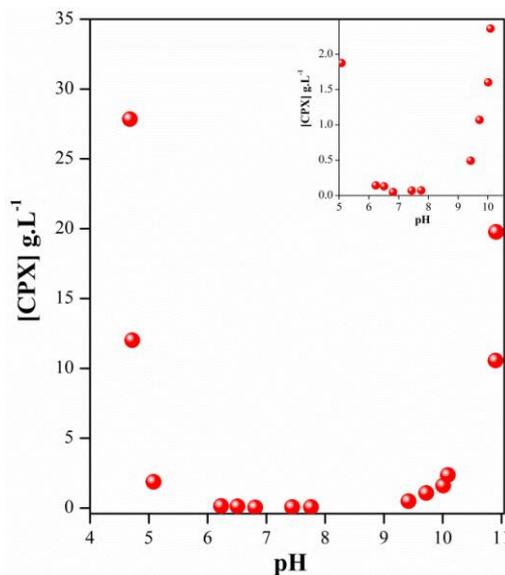


Figura 5. Curva de solubilidad CPX en agua a 20 °C en función del pH.

Se puede observar, la menor solubilidad de la CPX es de $0,07 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a un pH de 7,4, valor que se corresponde a la mayor proporción de zwitterión. Los resultados evidencian además que en los intervalos de pH entre 3-5,9 y 8,9-11 la solubilidad crece considerablemente debido a la presencia de las especies cargadas, resultados similares a éstos fueron reportados por otros autores (Fallati et al., 1994; Zupančič et al., 2002; Ross y Riley, 1990).

2.2. Determinación del método de cuantificación de CPX.

La espectroscopia de UV-vis es un método de cuantificación de compuestos orgánicos siempre y cuando los mismos presenten en su estructura electrones π o n , es decir electrones capaces de ser excitados al absorber energía correspondiente al UV-vis. Cada especie molecular absorbe radiación solo en regiones específicas del espectro que serán aquellas en las que la radiación posea la energía suficiente para llevar los electrones de sus moléculas a un estado excitado, esto implica que cada compuesto presenta un espectro de UV-vis característico. Desde el punto de vista de la química orgánica, el espectro de absorción proporcionará información acerca de la estructura de la parte conjugada de la molécula, sin embargo, para fines analíticos el espectro dará información acerca de la longitud de onda a la que ocurre la máxima absorción de la molécula, a partir de la cual se podrá cuantificar la misma.

La CPX en particular posee una estructura con electrones π por sus insaturaciones y electrones n por los heteroátomos que forman parte de la misma, lo que permite cuantificarla mediante esta técnica. No obstante, la longitud de onda de la máxima absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) en moléculas anfóteras como la CPX dependerá del pH de contacto y por tanto deben realizarse espectros para cada uno de los mismos (Roca Jalil, 2015).

En este marco, se realizaron barridos de espectro de una solución de 6 ppm de CPX en agua a diferentes valores de pH seleccionando los extremos (pH 3 y 12) y el de mayor concentración de zwitterión en solución (pH 7,5). Los barridos de espectro resultantes a cada pH se muestran en la Figura 5. En la misma se puede observar que existen dos áreas de absorción, la primera de ellas se encuentra alrededor de los 270-277 nm y está asociada a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los electrones del anillo aromático, una segunda absorción se encuentra entre los 300-350 nm y se relaciona con las transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ del anillo de quinolona. El desdoblamiento de la segunda absorción

en dos sub-picos es la representación del equilibrio entre el anillo de quinolona formando puente de hidrógeno con el solvente ó siendo parte del puente de hidrógeno intramolecular (con el grupo carboxilo vecino) (Neugebauer et al., 2005). A medida que el pH aumenta, el espectro muestra un corrimiento hipsocrómico (desde 277 nm a pH 3 hasta 272nm a pH 12), este corrimiento está asociado a la deprotonación del grupo carboxilo ocurrida a pH 5,9 dado que cuando este grupo está deprotonado genera una mayor atracción de los electrones π presentes en el anillo aromático y por tanto se requiere de mayor energía para excitar estos electrones.

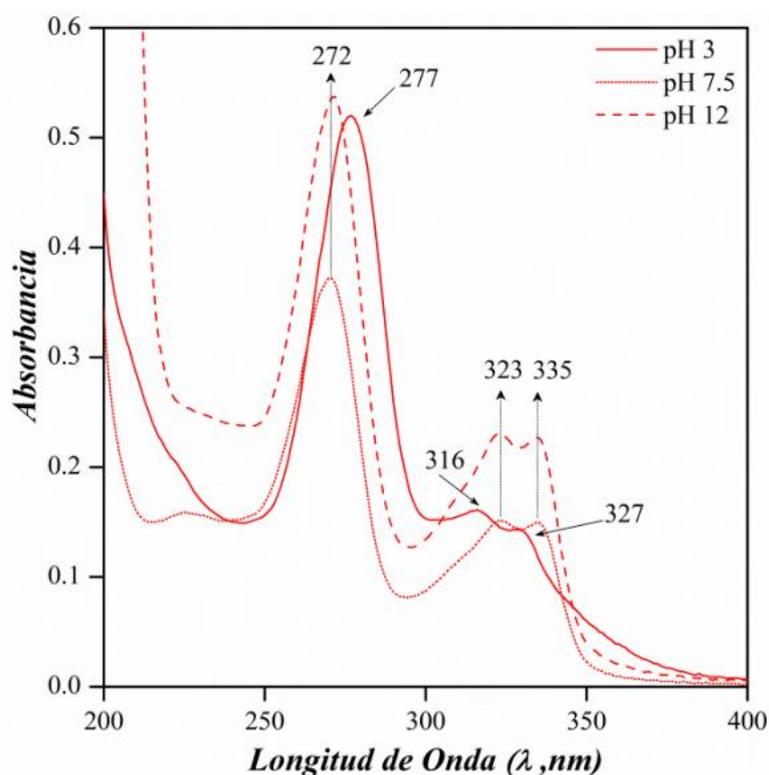


Figura 5. Barridos de espectro de una solución de 6ppm de CPX en función del pH.

Una vez conocido el comportamiento de la CPX en solución a diferentes valores de pH se realizaron ensayos de estabilidad para soluciones de CPX de 0,5, 2, 6 y 12 ppm a un pH 10 y 20°C. Se observaron los espectros de las soluciones durante varios días con el fin de verificar que la CPX no se degrade con el tiempo. En la Figura 6 se muestran, a modo comparativo, los espectros de estas soluciones.

Las pruebas de estabilidad de las soluciones de CPX al pH de contacto, no mostraron cambios considerables en la concentración indicando que, en este tiempo, las soluciones son estables y no hay degradación apreciable del antibiótico.

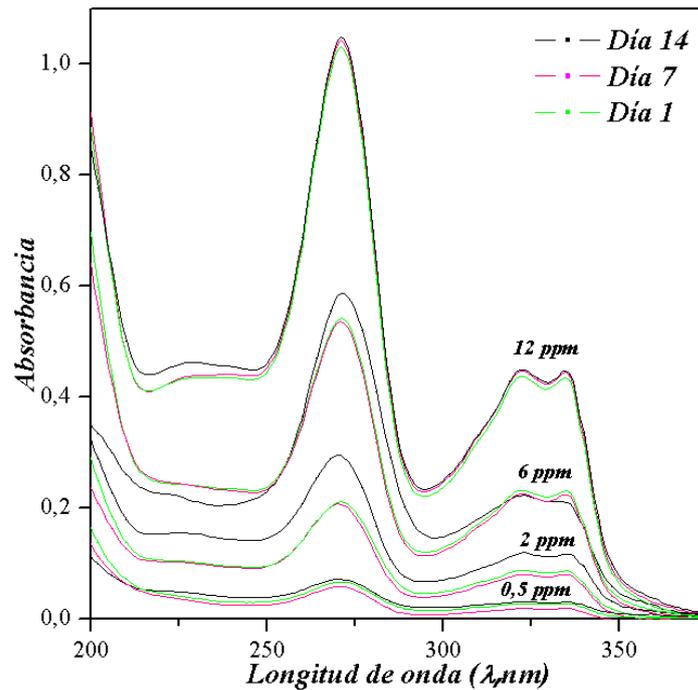


Figura 6. Estabilidad de distintas soluciones de CPX a pH 10 y 20°C.

Debido a que se realizaron experiencias a diferentes pH de contacto se obtuvieron curvas de calibrado para varios valores de pH evaluado, tratando de cubrir el intervalo de pH que va de 2 a 12, para esto se prepararon soluciones de 0,5 a 13,5 ppm y se midió para cada una de ellas su λ_{max} correspondiente. No obstante, en la Figura 7 se muestran solo dos curvas de calibrado, que corresponden a los intervalos de pH de 2 a 6 y de 7 a 12, ya que en cada uno estos intervalos la curva de calibrado no presenta variación considerable.

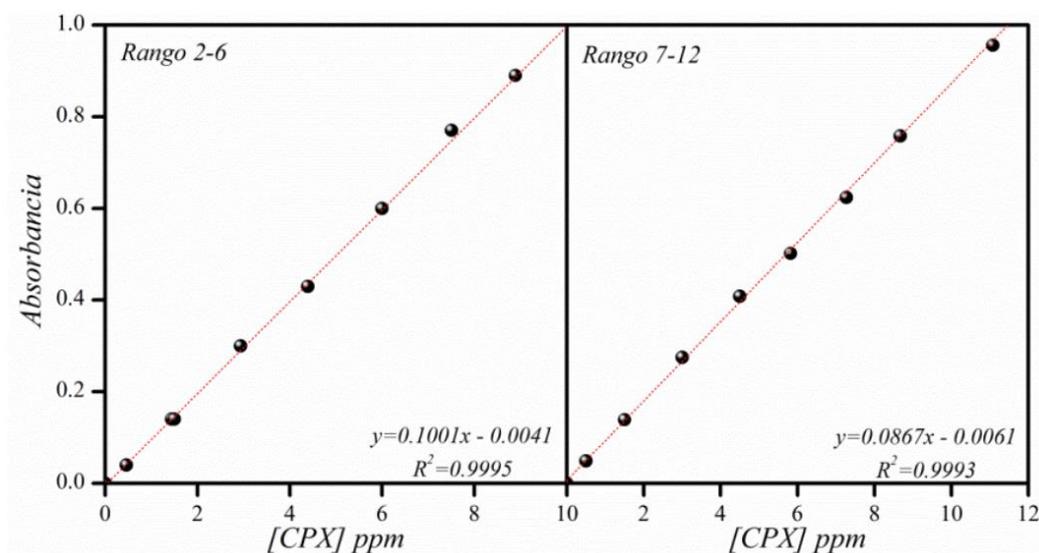


Figura 7. Curvas de calibrado para los dos rangos de trabajo de CPX.

CAPITULO 4



ADSORCIÓN

En este capítulo se presentarán los estudios de adsorción realizados con la CPX, estos buscarán evaluar a las arcillas pilareadas como posibles adsorbentes de este compuesto desde medios acuosos y cómo sus propiedades superficiales y texturales pueden afectar su capacidad de adsorción.

1.0. Estudios de adsorción de ciprofloxacina.

La adsorción de CPX ha sido reportada sobre diferentes sólidos, entre los que se incluyen oxihidróxidos de aluminio y hierro (Gu y Karthileyen, 2005a), materiales de carbón como carbonos activados y nanotubos de carbono (Carabineiro et al., 2011; El Safey et al., 2012; Li et al., 2014), caolinita (Li et al., 2011), birnessita (Jiang et al., 2013), montmorillonita (Wu et al., 2010; Wang et al., 2010; Genç et al., 2013), arcillas pilareadas (Roca Jalil, 2015; Roca Jalil et al., 2017, 2018), además se han realizado estudios de biosorción de CPX utilizando bagazo de caña y mazorca de maíz (Coronel Iñiguez, 2017).

Los sólidos que han mostrado mayor capacidad de adsorción de CPX desde medios acuosos han sido las montmorillonitas (Wang, et al., 2010; Genç et al., 2013; Roca Jalil et al., 2015). Para realizar los estudios de adsorción es necesario definir los parámetros que serán utilizados, tales como la relación arcilla-solución, la concentración de las soluciones de contacto, el pH de trabajo, la temperatura, la fuerza iónica y el tiempo de contacto. La evaluación de cada uno de estos parámetros es parte del estudio del comportamiento de la adsorción del sistema.

1.1. Estudios de adsorción de CPX sobre AN y Fe-PILC a diferentes pH

1.1.1. Materiales y métodos

La determinación de la cantidad adsorbida en estudios de adsorción en solución es un poco más compleja que en el caso de gases sobre sólidos dado que en este caso, cuando se mezcla un adsorbente con una solución binaria, ocurre tanto la adsorción del soluto como del disolvente. Debido a esto, la adsorción total no se puede medir directamente y por lo tanto en su lugar se determina la adsorción aparente. La determinación de esta adsorción aparente se realiza a partir de la [Ecuación 1](#) en la que se consideran la concentración inicial de adsorbible (C_i , ppm), la concentración en el sobrenadante después de la adsorción (C_{eq} , ppm), el volumen utilizado en la adsorción

(V , L) y la cantidad de adsorbente en contacto con el adsorbible (m , g) y donde q (mg/g) es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente.

$$q_{ads} = \frac{V \cdot (C_i - C_{eq})}{m} \quad (1)$$

En este trabajo, las experiencias realizadas para definir los parámetros de adsorción se llevaron a cabo con las arcillas pilareadas y, a modo comparativo, con la arcilla natural (AN).

El estudio de adsorción en función del pH, se realizó con AN y las Fe-PILC con el fin de determinar el comportamiento de la adsorción de CPX sobre los materiales en estudio. Para este procedimiento, en tubos de ensayo de 10 ml se pesaron 20 mg de arcilla y se agregaron 8 mL de solución de 110 ppm de CPX ajustada a valores de pH entre 3 y 11 utilizando soluciones de HCl o NaOH. Las muestras se mantuvieron a 20 °C, con un tiempo de contacto de 24 h y con agitación constante para favorecer el contacto entre el adsorbente y adsorbible. Finalmente los sólidos se separaron del medio de adsorción mediante filtración con membranas de 0,45 μm de tamaño de poro. La concentración inicial de CPX fue elegida con el fin de mantener una relación arcilla-antibiótico tal que la cantidad de antibiótico agregado fuera como mínimo proporcional a la capacidad de intercambio catiónico del material y no se supere su solubilidad al pH del zwitterión (Roca Jalil et al., 2014). Los valores de pH se seleccionaron considerando las dos constantes de disociación del antibiótico y buscando tener las diferentes especies presentes en la solución. La cantidad adsorbida de antibiótico se calculó a partir de la Ecuación 1 y la concentración inicial y final de CPX en el sobrenadante fueron determinadas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis T60, según lo descrito en el capítulo 3.

1.1.2. Resultados y discusión

Los estudios de adsorción de CPX en AN y Fe-PILC a diferentes valores de pH se muestran en la Figura 1. Los resultados obtenidos para la AN muestran que la mayor adsorción de CPX se obtiene a valores de pH por debajo de 7,5, disminuyendo a medida que el pH aumenta. Esto puede explicarse considerando que a valores de pH por debajo de 5,9 la especie preponderante de CPX es la catiónica (CPXH_2^+) favoreciendo el intercambio catiónico característico y ampliamente reportado para la adsorción de

montmorillonitas naturales, en el cual los cationes del compuesto orgánico desplazan los cationes de interlámina propios del material natural (Parolo et al., 2008; Wang et al., 2011; Lagaly et al., 2013; Roca Jalil et al., 2015). El hecho de que la especie catiónica sea la preponderante además favorece la interacción electrostática con la superficie de la AN que presenta una carga estructural negativa permanente generada por las sustituciones isomórficas. Por encima de pH 5,9 la especie que comienza a ser mayoritaria es la zwitteriónica (CPXH^{\pm}) hasta un pH de 7,5 que alcanza su máxima concentración (pero todavía la estructura presenta su grupo amino protonado). A partir de este valor comienza a disminuir la proporción de zwitterión, dando lugar a la formación de la especie aniónica (CPX^-) en solución que es preponderante a cualquier valor superior de pH. Ante esto, es de esperar que el intercambio catiónico sea menos efectivo cuando el zwitterión es la especie mayoritaria y que la afinidad superficial arcilla-antibiótico disminuya a medida que el pH del medio aumenta. La presencia de una carga negativa en la estructura CPX tanto en el zwitterión como en la especie aniónica puede generar interacciones repulsivas con la superficie mineral negativa, lo que resulta en otros mecanismos de adsorción (Roca Jalil et al., 2015). La máxima cantidad adsorbida para la AN se obtuvo a un pH de 5, probablemente porque a valores de pH menores puede ocurrir la adsorción competitiva del H^+ contra la especie CPXH_2^+ hacia los mismos sitios en la superficie de la arcilla (Roca Jalil et al., 2015).

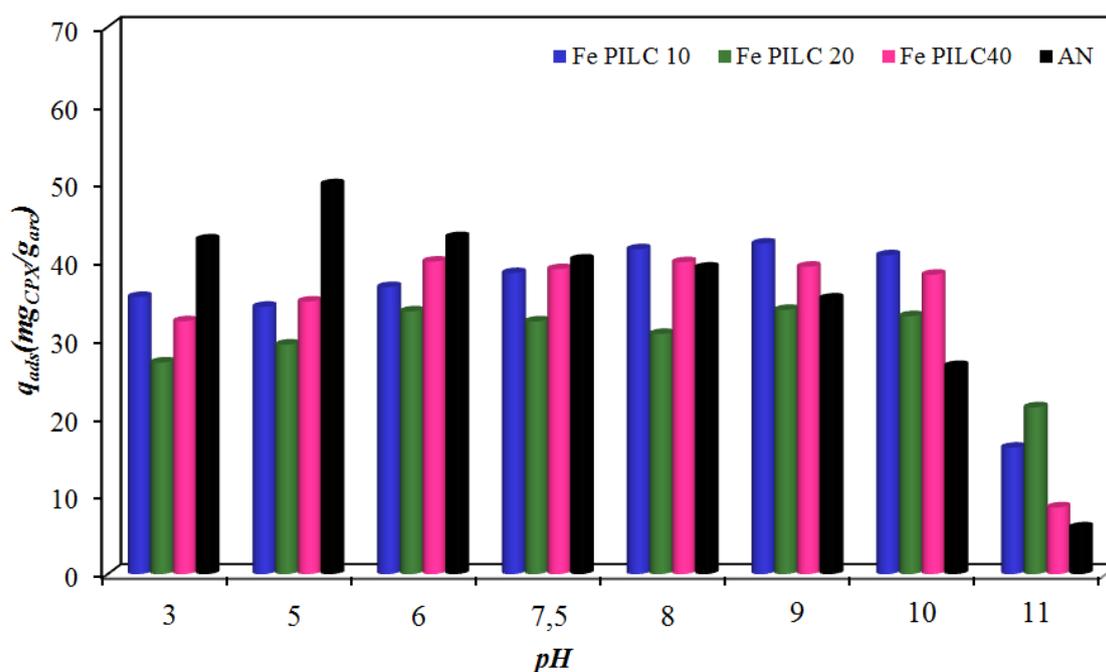


Figura 1. Cantidad adsorbida de CPX vs pH con Ci de 110 ppm a $0,25\% \text{ m.v}^{-1}$ para los cuatro materiales.

Los resultados obtenidos para las Fe-PILC mostraron comportamientos diferentes frente al material natural según la cantidad de agente pilareante agregado en su síntesis. Las Fe PILC 10 y 40 presentaron comportamientos similares para la adsorción en todo el intervalo de pH. Mientras que la Fe-PILC 20 mostró adsorciones por debajo prácticamente en todo el rango estudiado. Esto podría explicarse considerando la estructura porosa de los materiales. Trabajos previos han demostrado que la adsorción sobre arcillas pilareadas se ve afectada por dos factores: inicialmente su estructura porosa, que regula el acceso de la molécula a los sitios de adsorción y la presencia de pilares en la interlámina como nuevos sitios de adsorción disponibles (Gil et al., 2011; Roca Jalil et al., 2017, 2018). Considerando esto, si se analiza la estructura porosa de cada arcilla pilareada, la Fe-PILC 10 fue el material con menor cantidad de hierro agregado durante la síntesis, resultando un material micro-mesoporoso con aporte de microporos de menor tamaño. Sin embargo, en este material la densidad de pilares es menor, favoreciendo el acceso de la CPX^- a la interlámina de forma tal que pueda interactuar con los átomos de metal presentes en los pilares. La Fe-PILC 40 fue el material con mayor cantidad de hierro agregado, obteniéndose un material con una estructura principalmente mesoporosa con poros de tamaños muy variados. En este caso, si bien fue comprobado que el exceso de hierro podría estar bloqueando el acceso de la molécula a estructura porosa, la presencia de mesoporos de tamaños pequeños podrían ser los sitios de adsorción disponible en este material. Y finalmente la Fe-PILC 20 que resultó ser un material con una estructura más ordenada donde probablemente exista una mayor densidad de pilares. Si consideramos esto, la menor adsorción mostrada por la Fe-PILC 20 puede estar asociada, en primer lugar, a que la mayor densidad de pilares dificulta el acceso de la molécula de CPX a la estructura porosa. En este mismo sentido, si se observa que a partir de un pH 8 las Fe-PILC muestran mayor adsorción de CPX respecto de la AN, esto puede deberse a que, en la medida que la especie aniónica aumenta su proporción, la interacción de la misma con los sitios superficiales de las PILC es mayor dado que los pilares son nuevos sitios superficiales de adsorción disponibles. Esto es concordante con lo reportado por otros autores que sostienen que los átomos de hierro presentes en los pilares de este tipo de materiales pueden funcionar como sitios para la adsorción de especies aniónicas con formación de complejos de esfera interna en su superficie (Marco-Brown et al., 2012; Roca Jalil et al., 2017).

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

1.2. Estudios cinéticos de adsorción de CPX sobre AN y Fe-PILC

1.2.1. Materiales y Métodos

En los procesos químicos es una práctica habitual realizar estudios cinéticos a fin de determinar los mecanismos de adsorción y las etapas controlantes que incluyen el transporte de masa y reacción química, estos sirven para evaluar el tiempo de contacto óptimo necesario para que el sistema alcance el equilibrio, como así también dar información importante acerca de la etapa controlante de la adsorción.

Existe un gran número de modelos que son utilizados para la descripción del comportamiento cinético de diferentes sistemas dentro de los cuales se incluyen los que se consideran modelos difusionales y aquellos que fueron planteados en función de la capacidad de adsorción o concentración del adsorbible. Los primeros de ellos se basan en la idea que la cinética de adsorción es gobernada por la difusión de la molécula hacia el sólido y por tanto es consecuencia de diferentes etapas: *i*) la difusión del adsorbible desde el seno del líquido y después a través de la “película” que rodea el sólido, estas se asumen muy rápidas, por lo tanto no son etapas controlantes para la velocidad. *ii*) la difusión intra-partícula. *iii*) la adsorción del adsorbato sobre la superficie. Otro importante modelo ha descrito la cinética de adsorción en función de la concentración de las soluciones y finalmente se plantearon los que se basan fundamentalmente en la capacidad de adsorción del adsorbente (Ho, 2006). En este trabajo se seleccionaron tres modelos que se incluyen dentro de este último grupo denominados los Modelos de pseudo-primero, pseudo-segundo orden y modelo intraparticular (Ho and Mc Kay, 1998; Azizian, 2004).

El *Modelo de pseudo-primero* orden es denominado también la ecuación Lagergren que puede ser expresada como (Ecuación 2):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (2)$$

Si integramos esta ecuación para la condiciones de borde en las que el tiempo de adsorción varía entre $t=0$ y $t=t$ y la cantidad adsorbida será $q=0$ y $q=q_t$, la ecuación se transforma en (Ecuación 3):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida de CPX en el equilibrio a tiempo infinito (mg/g de arcilla), q_t es la cantidad de CPX adsorbida (mg/g de arcilla) a un tiempo t (min) y k_1 es la constante de velocidad de primer orden de la adsorción (min^{-1}).

De manera similar el *Modelo de pseudo-segundo orden* se puede expresar como (Ecuación 4):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4)$$

Si nuevamente, integramos esta ecuación para las mismas condiciones de borde la ecuación se transformará en (Ecuación 5):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (5)$$

Donde q_t es la cantidad adsorbida en un tiempo t (mg/g), q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente (mg/g) y k_2 es la constante asociada a la velocidad de adsorción del modelo de pseudo-segundo orden ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$). También podemos definir el parámetro h ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}$) que representa la velocidad inicial de adsorción siendo, $h=k_2 \cdot q_e^2$.

El *modelo de pseudo-segundo orden* no infiere sobre los mecanismos de difusión, por lo que se recurre al *modelo de difusión intra-particular*, el cual desprecia la difusión en la película y considera la difusión intra-particular como el paso controlante. La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intra-particular en el interior de los poros de la partícula de adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea (Pinzón-Bedoya et al., 2009).

Weber y Morris (1963) concluyeron en que en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto. La difusión intra-particular se caracteriza por la dependencia

entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la velocidad de difusión intra-particular. Sobre estas bases, la ecuación que define la difusión intra-particular viene dada por (Ecuación 6):

$$q_t = k \cdot \sqrt{t} + C \quad (6)$$

Donde q_t (mg/g) es la capacidad de adsorción en el tiempo t , k ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) es la constante de velocidad de difusión intra-particular y C (mg/g) es una constante proporcional al espesor de la capa límite.

Si al graficar q_t en función de \sqrt{t} se obtiene una recta que pasa por el origen ($C = 0$), entonces la difusión intra-partícula es la etapa controlante. Si en cambio la gráfica puede ajustarse mediante múltiples rectas, habrá dos o más pasos involucrados en el proceso de adsorción (Al-Asheh et al., 2003; Malik, 2002). La primera porción de la curva es atribuida a la rápida difusión externa o en el film que rodea al sólido, y una segunda porción atribuida a la adsorción superficial. Asimismo, durante la adsorción superficial existirá una etapa de adsorción gradual debida a la difusión intra-partícula, seguida por un plateau de equilibrio donde la difusión intra-particular comienza a disminuir debido a la baja concentración en la solución, así como del menor número de sitios de adsorción disponibles. La primera porción lineal es atribuida a la difusión en los macroporos (etapa I) y la segunda porción lineal a la difusión en los microporos (etapa II). Las constantes de la difusión intra-particular para cada etapa son k_1 y k_2 (Hind et al., 2011; Guibal et al., 2003; Allen et al., 1989).

A partir de la ecuación 6 puede obtenerse el factor de adsorción inicial, R_i , expresado como (ecuación 7):

$$R_i = 1 - \frac{C}{q_{ref}} \quad (7)$$

Donde C es la ordenada al origen y q_{ref} es la cantidad adsorbida al mayor tiempo de contacto, expresando una relación entre la cantidad adsorbida inicial y final. A partir del valor de R_i se pueden distinguir cuatro zonas. Cuando $1 > R_i > 0,9$ la adsorción inicial es débil; $0,9 > R_i > 0,5$ la adsorción inicial es intermedia; $0,5 > R_i > 0,1$ hay una fuerte adsorción inicial; y para $R_i < 0,1$, la adsorción inicial se aproxima a ser completa.

En este trabajo se realizaron los estudios cinéticos de adsorción de CPX sobre la montmorillonita natural y las Fe-PILC, con la misma relación arcilla-solución reportada para el estudio de adsorción vs pH (0,25 % m/v) en contacto con una solución de CPX de 110 ppm ajustada a pH 10. Los tiempos de contacto fueron entre 0,5 y 24 h, el sistema se mantuvo a 20 °C y los sólidos se separaron mediante filtración.

1.2.2. Resultados y Discusiones

Las cinéticas de adsorción, a pH 10 y 20°C, obtenidas para la AN y las Fe-PILC con sus correspondientes mejores ajustes (cuando correspondan) a los modelos aplicados se muestran en la Figura 2. Los resultados obtenidos muestran que, en las condiciones estudiadas, el equilibrio se alcanza muy rápidamente para el caso de las AN y Fe-PILC 40, alrededor de las 5 h de contacto mientras que las Fe-PILC 10 y 20 tardan entre 10 y 15 h.

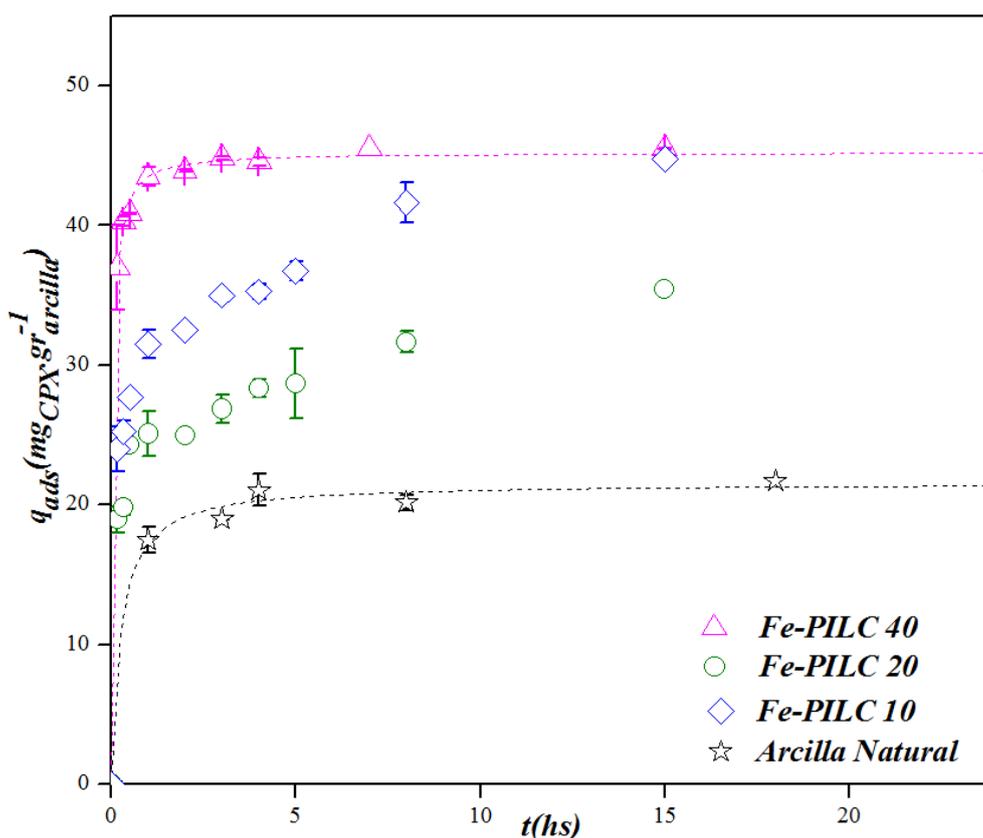


Figura 2. Cinéticas de adsorción para los materiales utilizados con su mejor ajuste (líneas punteadas).

Estas observaciones son concordantes con los resultados obtenidos para los ajustes de los datos experimentales a los modelos de *pseudo-primer* y *pseudo-segundo orden*, donde los parámetros fueron estimados mediante regresiones no lineales y se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros obtenidos para las cinéticas de adsorción de CPX sobre Fe-PILC y AN para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

		AN	Fe-PILC		
			10	20	40
Pseudo-primer orden	$q_e(\text{mg/g})$	20,7	37,6	29,6	44,1
	$k_1(\text{min}^{-1})$	1,81	3,71	4,09	9,79
	R^2	0,98	0,83	0,83	0,99
Pseudo-segundo orden	$q_e(\text{mg/g})$	21,5	39,9	31,4	45,2
	$k_2(\text{gr}/(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$	0,18	0,14	0,19	0,54
	R^2	0,99	0,92	0,90	1,00

En primer lugar es interesante destacar que los valores obtenidos para la cantidad adsorbida en el punto de equilibrio son similares a los valores obtenidos en los ensayos de adsorción en función del pH para todas las muestras. Se puede decir además que los ajustes de pseudo-primer y pseudo-segundo orden son buenos modelos de ajuste para la AN y la Fe-PILC 40, ya que el coeficiente de correlación (R^2) es superior a 0,98 en ambos casos. Sin embargo, el modelo de pseudo-segundo orden sería el más apropiado al momento de describir los estudios cinéticos de estas muestras dado que se basa en la capacidad de adsorción del sólido permitiendo predecir el comportamiento en todo el rango de estudio y sugiriendo además que la etapa controlante del proceso de adsorción es el cambio generado en el sistema ya sea por algún proceso químico o electrostático. Esto último es interesante dado que en el caso de la AN la especie aniónica de CPX se adsorbe sobre la superficie del material por interacciones que son del tipo hidrofóbicas y en este sentido, a medida que la molécula se adsorbe, el cambio químico ocurre sobre la superficie de la misma volviéndola más hidrofóbica (Roca Jalil et al., 2015). En cuanto a la Fe-PILC 40, los resultados sugieren que el equilibrio se alcanza cuando la CPX se adsorbe mediante la interacción con los átomos de metal presentes en los pilares expuestos. No obstante, debido al gran agregado de hierro en la síntesis de este material durante el proceso de pilarización hay formación de aglomerados de óxido férrico en la superficie del material pilareado, lo que genera que la disposición de sitios de adsorción se vea limitada por esto generando que el equilibrio se alcance rápidamente.

Por otro lado, en el caso de las Fe-PILC 10 y 20, el mayor tiempo requerido para alcanzar el equilibrio sugiere un comportamiento cinético diferente. En primer lugar, según lo que se muestra en la [Tabla 1](#), los coeficientes de correlación obtenidos de estos dos modelos son considerablemente menores. Debido a esto y con el fin de evaluar

mejor el comportamiento que propone el modelo de difusión intraparticular, se realizaron los ajustes lineales correspondientes a estos todos los materiales. Los ajustes demostraron que la AN y la Fe-PILC 40 no pueden ser ajustadas a este modelo (resultados no mostrados). En la **Figura 3** se muestran los ajustes lineales obtenidos al graficar q_t en función de \sqrt{t} para las Fe-PILC 10 y 20 y sus correspondientes ecuaciones asociadas.

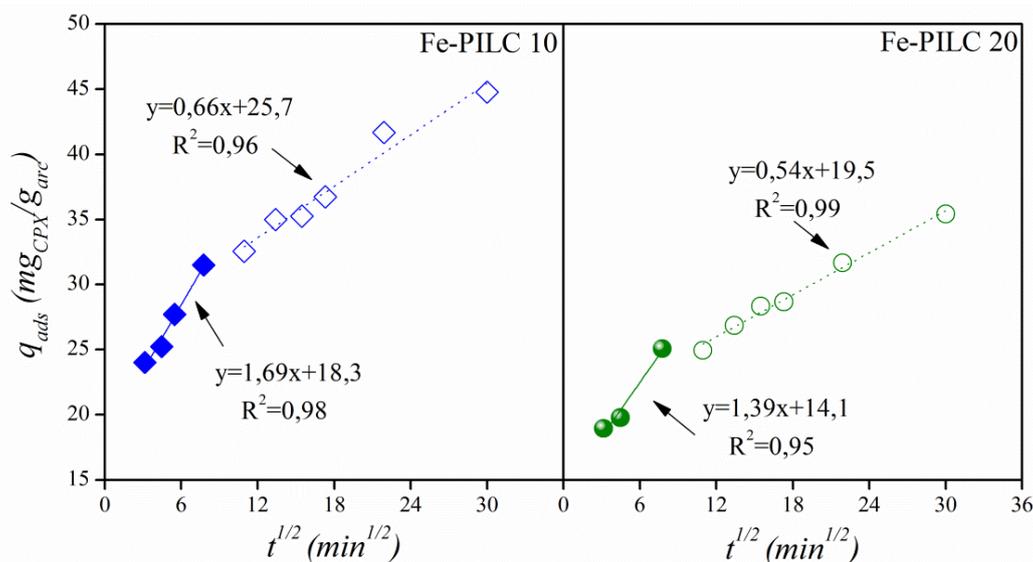


Figura 3. Ajuste lineal al Modelo de Difusión Intra-particular para la adsorción de CPX sobre Fe-PILC 10 y Fe-PILC 20.

Como puede observarse en la misma, los mejores ajustes se obtuvieron considerando dos rectas. Los resultados sugieren que para los dos se pueden proponer dos etapas de adsorción. La *Etapa I* donde los valores de R_i fueron de 0,61 y 0,58 ($0,9 > R_i > 0,5$), indicando que el proceso de adsorción está gobernado por una adsorción inicial intermedia y la posterior difusión de la molécula de antibiótico en el material poroso. Esto puede explicarse si se considera que ambos materiales presentan mayor cantidad de microporos en su estructura y en este caso la molécula de antibiótico inicialmente tiene que alcanzar el efecto de la capa límite para luego difundir desde la película de la capa límite sobre la superficie del adsorbente y finalmente difundir hacia la estructura porosa del adsorbente, estos factores generan que el tiempo de adsorción sea relativamente largo, ya que retrasan la accesibilidad de la molécula.

La diferencia en el tiempo de adsorción entre las arcillas pilareadas, puede radicar nuevamente en las diferencias de su estructura porosa. Es posible que el antibiótico una vez adsorbido en la superficie de la Fe-PILC 40 no siga difundiendo

hacia la superficie porosa debido al bloqueo generado por el exceso de agente pilareante agregado durante la síntesis. De esta manera, la molécula encontrará menor acceso a la estructura porosa y su interacción sería fundamentalmente con los sitios superficiales expuestos del sólido.

Analizando los resultados obtenidos y el tiempo operativo en el laboratorio, se decidió realizar los contactos a un tiempo de 24 h, garantizando de esta manera que el sistema en estudio alcanzó el equilibrio.

1.3. Estudios de adsorción de CPX sobre AN y Fe-PILC

1.3.1. Materiales y Métodos

Se obtiene una *isoterma de adsorción* cuando la cantidad adsorbida (expresada en masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente) se representa en función a la concentración del soluto en la solución, a una temperatura constante y una vez que se ha alcanzado el equilibrio (Giles et al., 1974a). Las isotermas de adsorción describen cómo el adsorbente interactúa con el adsorbato (Figura 4). La correlación de los resultados experimentales con el modelo de adsorción puede ayudar a explicar el mecanismo de adsorción y la heterogeneidad de la superficie del adsorbente (Gil et al., 2011).

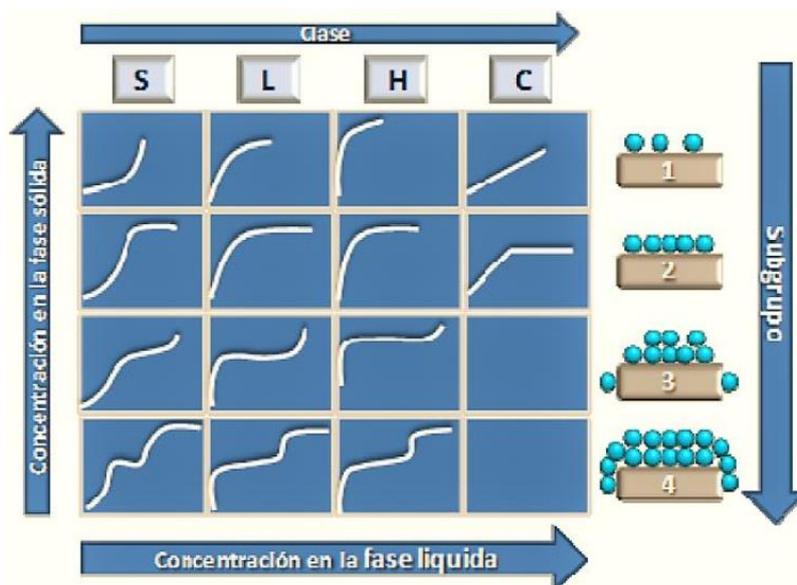


Figura 4. Isotermas de adsorción de acuerdo a la clasificación de Giles et al., (1974)

Las isotermas pueden ser clasificadas dentro de cuatro tipos fundamentales:

❖ *Isotermas tipo L* (tipo *Langmuir*, similar a la tipo I gas-sólido) son asociadas a sistemas en los cuales existe una afinidad considerable entre el adsorbato y el adsorbente con baja competencia entre el primero y el solvente por la superficie. Estas isotermas se caracterizan por alcanzar un “*plateau*” o una meseta definidos como consecuencia de la disminución gradual de los sitios disponibles y por tanto la saturación progresiva de la superficie durante la adsorción. El valor de adsorción alcanzado en esta meseta, se considera la capacidad máxima de adsorción del sólido en las condiciones de estudio.

❖ *Isotermas tipo S* (tipo *sigmoidal*, similar a la tipo II gas-sólido) asociadas a un proceso en el que la afinidad adsorbato-adsorbente es baja pero existen interacciones adsorbato-adsorbato considerables. En este caso se considera que existe una adsorción cooperativa donde inicialmente la molécula presenta baja afinidad por la superficie pero en la medida que ésta se cubre, las moléculas adsorbidas pueden funcionar como sitios de adsorción de nuevas moléculas.

❖ *Isotermas tipo H* (alta afinidad): estas isotermas pueden considerarse como un caso particular de las isotermas tipo L donde existe una alta afinidad del adsorbato por el adsorbente y en tanto se observa un aumento abrupto de la adsorción a bajas concentraciones.

❖ *Isotermas tipo C* (constante de partición): Este tipo de isotermas son denominadas también isotermas lineales dado que su comportamiento es una línea recta. En este caso el número de sitios disponibles (no necesariamente de igual energía) permanece constante en todo el rango de concentración hasta la saturación del adsorbente. Esto significaría que la superficie disponible para la adsorción se expande proporcionalmente en la medida que la molécula se adsorbe y por tanto la cantidad de sitios de adsorción es constante.

Una vez obtenida la isoterma de adsorción experimental hay diferentes modelos matemáticos que permiten representarlas y a partir de estos se pueden proponer y suponer diferentes mecanismos de adsorción. En este trabajo se seleccionaron tres modelos para evaluar el comportamiento de los sistemas: *Modelo de Langmuir*, *Modelo de Freundlich*, y el *Método de Scatchard* los cuales son ampliamente utilizados en sistemas de adsorción líquido-sólido. El *Modelo de Langmuir* es un modelo que, como todos, se desarrolló inicialmente para sistemas gas-sólido y en base a las siguientes suposiciones: la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre

la superficie del adsorbente; cada sitio puede adsorber una única molécula de adsorbato; no existen interacciones entre moléculas adsorbidas adyacentes y el calor de la adsorción es idéntico para todos los sitios. Matemáticamente este modelo se representa por la [Ecuación 8](#):

$$q = \frac{q_m k C_{eq}}{1 + k C_{eq}} \quad (8)$$

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

Por otra parte, el *Modelo de Freundlich* es en realidad un modelo obtenido empíricamente y basado en la [Ecuación 9](#). Se ha demostrado que este modelo puede ser aplicado en sistemas líquido-sólido en los que los adsorbentes poseen superficies energéticamente heterogéneas y por tanto se considera una adsorción en multi-sitios. De esta manera se supone que la superficie no se satura a una determinada concentración C_{eq} sino que q se incrementa continuamente con el aumento de la concentración (con lo cual la isoterma no se vuelve asintótica), así mismo la energía de adsorción en los sitios activos no es homogénea sino que varía de forma exponencial.

$$q = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (9)$$

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

El *Método de Scatchard* es aplicado a los datos de adsorción con el fin de obtener información complementaria acerca del fenómeno de adsorción. Este método se basa en obtener una curva que permita representar la fracción de moléculas que ocupan un sitio sobre la superficie respecto la fracción de moléculas “libres” versus la cantidad de moléculas adsorbidas. En este sentido consiste en la transformación de los datos de la isoterma de adsorción para obtener una gráfica de q/C_{eq} versus q según la [Ecuación 11](#).

$$q/C_{eq} = q_m \cdot k_d - q \cdot k_d \quad (11)$$

Las isotermas de adsorción de CPX sobre las arcillas en estudio AN y las Fe-PILC (10, 20 y 40) fueron obtenidas pesando 20 mg de arcilla que se colocaron en contacto con 8 mL de solución de CPX de concentraciones entre 20 y 600 ppm ajustadas a pH 10, cada ensayo se realizó a 20 °C con un tiempo de contacto de 24 h. Finalmente se separó el sólido mediante filtración a y se determinó la cantidad de CPX en el sobrenadante.

1.3.2. Resultados y Discusiones

Se midió la concentración de la fase líquida de equilibrio (C_e) para los adsorbentes, se calculó su capacidad de adsorción (q_e), luego los datos de adsorción obtenidos se ajustaron a los modelos de Freundlich y Langmuir para todos los materiales, los resultados se observan en la [Figura 5](#) con su mejor ajuste en cada caso y sus parámetros de ajuste se resumen en la [Tabla 2](#).

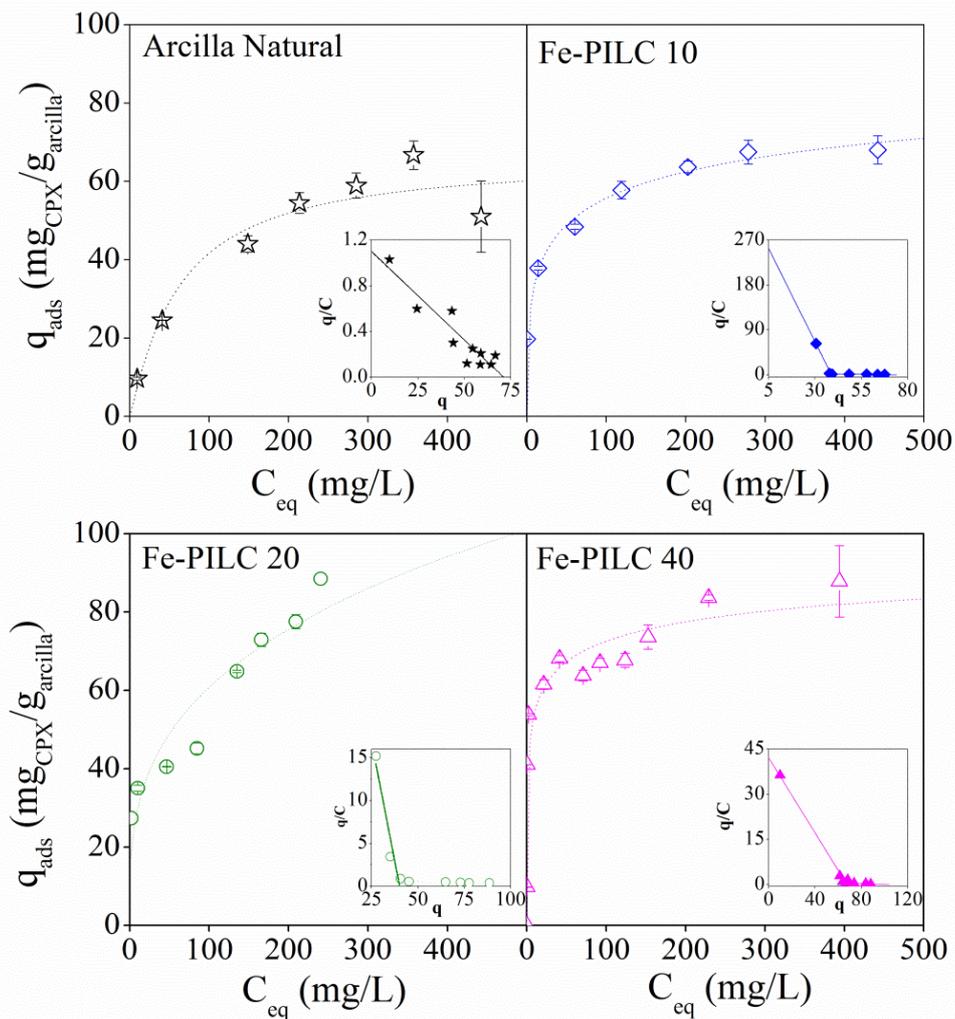


Figura 5. Isotermas de adsorción de CPX sobre AN y Fe-PILC, junto a las representaciones de Scatchard.

En todos los casos se observa que los materiales sintetizados aumentan su adsorción respecto al material natural, lo que indica que la especie en solución presenta una mayor afinidad por la superficie de estos minerales. Según la clasificación de Giles et al. (1974a, 1974b) las isothermas de adsorción para CPX en las Fe-PILC pueden clasificarse como de alta afinidad (tipo H) y la obtenida para la AN como una isoterma de tipo Langmuir (tipo L). En ambos casos, la forma de la isoterma está relacionada con una saturación progresiva de la superficie sólida debido a la ocupación de los sitios de la superficie del adsorbente, sugiriendo que la especie en solución presenta una alta afinidad por la superficie sólida. La isoterma tipo H se asocia generalmente a la adsorción de soluto iónico donde no hay una fuerte competencia entre las moléculas adsorbente y solvente hacia la superficie del sólido (Giles et al., 1974; Limousin et al., 2007). Esto podría ocurrir como resultado de que las Fe-PILC muestran una mayor hidrofobicidad con respecto a la AN y además presentan nuevos sitios de adsorción asociados a los pilares. La isoterma tipo L para la AN indica que esta presenta una afinidad más baja para la especie aniónica de CPX en comparación con lo observado para las Fe-PILC, lo cual es consistente con la carga negativa estructural que posee.

Como puede observarse en la Tabla 2, para el caso particular de la AN se obtuvo el mejor ajuste con el modelo de Langmuir, sugiriendo para este sistema una mayor homogeneidad. En los casos de las Fe-PILC los mejores ajustes se obtuvieron para el modelo Freundlich, sugiriendo heterogeneidad en los sistemas, que podría resultar de la presencia sitios de adsorción diferentes en la superficie sólida, de las especies adsorbibles o de ambas, esto indica que la molécula de antibiótico se adsorbe en diferentes sitios o bien que la superficie es más heterogénea (Roca Jalil et al., 2017).

Tabla 2. Parámetros calculados mediante los modelos de Langmuir y Freundlich para las isothermas de adsorción de CPX sobre AN y las Fe-PILC.

		AN	Fe-PILC		
			10	20	40
Modelo de Freundlich	$kf(mg/(g.(l/mg)^n))$	8,02	24,2	14,4	37,4
	n	3,00	5,64	3,19	7,17
	R^2	0,82	0,86	0,86	0,87
Modelo de Langmuir	$qm(mg/g)$	68,5	67,7	95,0	73,0
	$k(l/mg)$	0,01	0,07	0,02	1,55
	R^2	0,88	0,84	0,57	0,84

La mayor capacidad de adsorción que presentan las Fe-PILC respecto de la AN en las condiciones de estudio es concordante con los resultados obtenidos previamente. Este comportamiento puede explicarse nuevamente si se considera que la adsorción sobre los materiales pilareados tiene el aporte de dos efectos la estructura porosa de los materiales y la presencia de nuevos sitios de adsorción asociados a los pilares formados. En este sentido es interesante destacar que el material que presentó mayor adsorción fue la Fe-PILC 40 sugiriendo que, para este tipo de materiales, el acceso de la molécula a los átomos de metal disponibles es determinante para facilitar la adsorción. Así mismo, podría ocurrir que incluso el exceso de metal agregado durante la síntesis puede haber formado aglomerados de óxido en la superficie más externa del material como ya se mencionó y estos también representen sitios de adsorción para la CPX. Por otra parte, el comportamiento observado para la Fe-PILC 20 parecería indicar que la isoterma requiere de algún otro tipo de análisis o modelado dado que, en las condiciones estudiadas el ajuste a los modelos evaluados es pobre. Esto puede estar asociado a la diferencia en la estructura porosa del material. Estudios adicionales serían necesarios para interpretar de manera más profunda estos resultados. Los resultados de adsorción obtenidos son consistentes con los reportados por [Roca Jalil et al., 2017](#).

En la [Figura 5](#) se muestran también las representaciones de Scatchard obtenidas para cada uno de los materiales en estudio. Como se mencionó, la forma de las curvas obtenidas mediante este método puede relacionarse con el tipo de interacciones presentes en el sistema. Cuando la representación de Scatchard muestra una línea recta, esto sugiere que el adsorbente presenta un mismo tipo de sitios de adsorción mientras que una curva no lineal sería un indicio de la existencia de interacciones no específicas o bien de diferentes tipos de interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Si la curva es no lineal, la forma que represente puede asociarse a dos posibles tipos de fenómeno un mecanismo de adsorción cooperativo positivo o negativo. Como puede observarse en la [Figura 5](#), en el caso de la AN los datos pueden ajustarse a una línea recta lo que es consistente con los resultados obtenidos previamente y que sugiere que la adsorción ocurre en un mismo tipo de sitios hasta saturar la superficie. En el caso de las representaciones obtenidas para las PILC, las desviaciones pueden ser consideradas como curvas cóncavas. Este tipo de curvas es asociado a un fenómeno de adsorción cooperativo negativo ó bien a la presencia de heterogeneidad superficial. Que el mecanismo de adsorción sea cooperativo negativo indicaría que en la medida que los sitios de adsorción son ocupados por la CPX⁻ estos sitios quedan inhabilitados para la

adsorción de nuevas moléculas. En este mismo sentido, el hecho que las gráficas de las Fe-PILC se ajusten a dos rectas con valores de R^2 aceptables, sugiere que existen dos tipos de sitios con distinta energía, donde la molécula de CPX es adsorbida. Estos dos sitios pueden considerarse sitios de alta y baja afinidad, sugiriendo que en este caso puede que inicialmente las moléculas ingresen a la estructura porosa e interactúen con los pilares generando una alta afinidad. Sin embargo dado que este acceso estará restringido a unos pocos poros que rápidamente serán saturados generando que las especies que se adsorban luego de esto lo hagan a partir de otro tipo de interacciones de menor afinidad como se mencionó anteriormente.

1.4. Evidencias de la interacción entre CPX-Arcillas: Complejos de adsorción.

Con el fin de corroborar la existencia de la interacción entre la CPX y las Fe-PILC, se obtuvieron los complejos de adsorción para los puntos saturados en las isotermas de adsorción. En cada caso se realizó el mismo procedimiento llevado a cabo para la realización de las isotermas donde la concentración inicial de antibiótico fue de 150 y 450 ppm, luego del contacto se separaron los sólidos del medio de adsorción, se secaron y se realizaron los correspondientes FTIR. Las muestras fueron examinadas siguiendo la técnica en pastillas soportadas sobre KBr en una relación del 1 % m/m (3 mg muestra/300 mg KBr) (Roca Jalil, 2010).

En la [Figura 6](#) se muestran los resultados obtenidos para los complejos de adsorción, junto a los FTIR de la CPX pura y de cada una de las Fe-PILC antes de la adsorción, a modo comparativo. Se puede observar en cada caso que para ambas concentraciones los FTIR muestran bandas de adsorción similares, así mismo se marcaron las bandas más significativas en cada caso, para facilitar la interpretación de posibles interacciones que existen.

Se observa en todos los FTIR que los complejos de adsorción muestran bandas que ni el adsorbato ni el adsorbente muestran por sí mismos. Las bandas que se observan fueron reportadas por [Roca Jalil \(2017\)](#) y evidencian la interacción entre la molécula de antibiótico y las Fe-PILC. Las bandas que se observan para la CPX pura son consistentes con las obtenidas por [Roca Jalil et al., 2015](#) y las bandas que se asocian a la interacción entre las especies CPX y diferentes sólidos y metales se ha informado anteriormente ([Al-Mustafa et al., 2003](#); [Gu et al., 2005](#)).

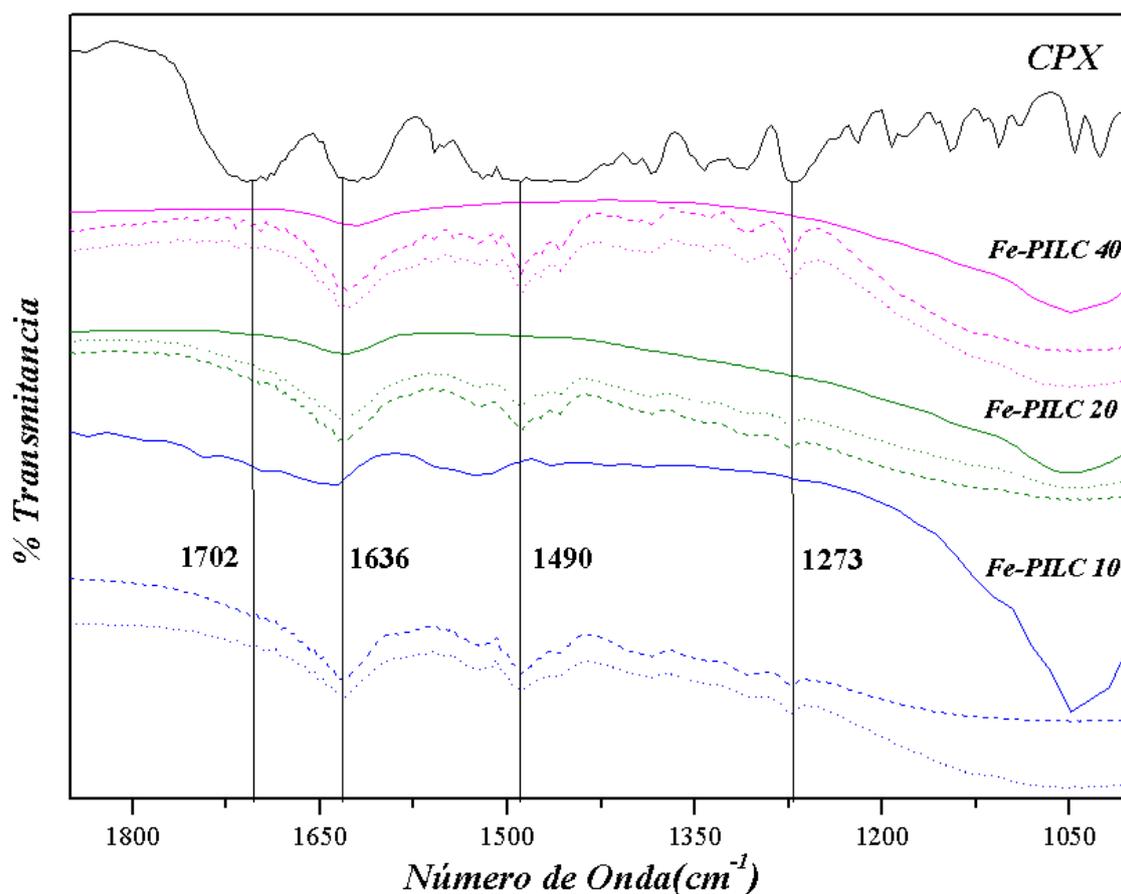


Figura 6. FTIR obtenidos para CPX, Fe-PILC y a los complejos de adsorción correspondientes a un C_i de 150ppm (líneas punteadas cortas) y de 450ppm de CPX (líneas punteadas largas).

Considerando lo anterior las bandas de 1264 y 1702 cm^{-1} observadas en el espectro CPX se asignan a la protonación del grupo carboxilo y al estiramiento de su grupo carbonilo, respectivamente. Después de la adsorción, la primera banda cambió aproximadamente a 1273 cm^{-1} para todos los complejos de adsorción, esto sugiere que el grupo carboxilato está involucrado en el proceso de adsorción y que ocurre por las interacciones ácido-base de Lewis entre sus electrones y los átomos metálicos que están disponibles en la superficie sólida. La banda de 1702 cm^{-1} de la CPX asociada al grupo carbonilo perteneciente al carboxilo protonado desaparece en los complejos, lo que se relaciona a la interacción del grupo carboxilato con átomos metálicos disponibles en la superficie sólida (Gu y Karthileyán, 2005a). Las bandas que aparecen cerca de los 1636 y 1490 cm^{-1} para los complejos de adsorción están asociadas a la asimetría y el estiramiento simétrico del grupo carboxilato coordinado de la molécula CPX, mientras que para esta la segunda banda desaparece, esto puede estar asociado a que la CPX actúa como un ligando bidentado mononuclear en los complejos de adsorción, donde el

oxígeno del grupo carbonilo, perteneciente a la porción quinolona, y uno de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato interactúan con los átomos metálicos disponibles en la superficie de las arcillas pilareadas. Además, el corrimiento de la banda asociada al grupo carbonilo de la quinolona, que aparece alrededor entre los $1605\text{-}1621\text{ cm}^{-1}$, en todos los complejos sufre un corrimiento hacia valores mayores de número de onda (1636 cm^{-1}), sugiriendo que este grupo también podría estar interaccionando con la superficie.

Los datos experimentales sugerirían que la molécula de CPX interacciona con las Fe-PILC mediante los sitios disponibles en los pilares a través del carboxilato y el carbonilo del anillo de quinolona formando un complejo de esfera interna de forma similar a como lo hace al formar un complejo mononuclear bidentado, esto es concordante con lo propuesto por [Gu y Karthileyán \(2005a\)](#) en el caso de la adsorción de CPX sobre los oxihiróxidos. La [Figura 7](#) muestra un esquema de cómo interaccionaría la CPX con los átomos de metal (sitios) en los pilares de las PILC, estructuras similares han sido propuestas para la adsorción de picloram sobre arcillas pilareadas de hierro ([Marco-Brown et al., 2012](#)).

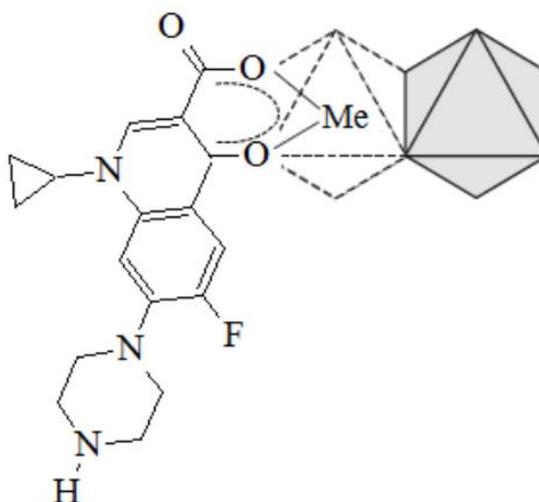


Figura 7. Esquema interacción de la especie aniónica de CPX con los átomos de metal expuestos en los pilares ó la superficie de las PILC (extraído de [Roca Jalil, 2015](#)).

CAPITULO 5



CONCLUSIONES GENERALES

Conclusiones generales

En la presente tesis se trabajó con un material natural proveniente del Lago Pellegrini de la provincia de Río Negro, Argentina. Este material es muy abundante en la región del Alto Valle de Río Negro, de bajo costo y amigable con el ambiente. El material natural seleccionado fue una bentonita con una pureza del 99 % de montmorillonita sódica con una CIC del 1,23 meq/g. Su caracterización permitió dilucidar que este material poseía las características necesarias para ser utilizado como material de partida en la síntesis de arcillas pilareadas (PILC) cuya porosidad y estabilidad térmica podrían mejorar sus propiedades como adsorbente, mientras que un aumento de su hidrofobicidad podría facilitar su posterior separación del medio acuoso.

En este trabajo se utilizaron particularmente tres arcillas pilareadas de hierro (Fe-PILC) cuya síntesis se diferenció en la cantidad de hierro agregado y con el fin de evaluar cómo influyen las variaciones de sus propiedades texturales y fisicoquímicas en sus propiedades adsorbentes. Las Fe-PILC mostraron, tanto por FTIR como por DRX, mantener parte de las propiedades del material de partida. Mientras que los análisis de las propiedades texturales evidenciaron que estos presentan estructuras micro-mesoporosas, con un aumento de hasta 4 veces de la superficie específica aparente y hasta un 50% de aumento en la microporosidad (este último dato correspondiente a la Fe-PILC 20). Estos resultados, en su conjunto, permitieron asegurar que hay evidencia de la presencia de pilares en los materiales utilizados.

El material natural (AN), junto a los tres materiales sintetizados fueron evaluados posteriormente para la remoción de CPX desde soluciones acuosas a 20°C y a un pH 10. Los resultados de adsorción, bajo las condiciones mencionadas, mostraron que:

- La adsorción de CPX sobre el material natural ocurre, en las condiciones de estudio, mediante interacciones no específicas del tipo de van der Waals o interacciones hidrofóbicas.
- Las Fe-PILC poseen mayor capacidad de adsorción respecto de la arcilla natural. Este resultado es sumamente positivo, ya que estudios previos evidenciaron que los cursos de agua en la región de trabajo poseen valores de pH alcalinos con lo cual los materiales estudiados serían sumamente útiles.

- La cinética de adsorción de CPX en las condiciones de estudio sobre las Fe-PILC se encuentra regulada principalmente por su estructura porosa.
- La adsorción de las Fe-PILC se encuentra regulada fundamentalmente por dos factores, la estructura porosa de los materiales y los nuevos sitios superficiales que los pilares representan.
- La Fe-PILC 40 fue el material que presentó mayor adsorción sugiriendo que, para este tipo de materiales, el acceso de la molécula a los átomos de metal disponibles podría estar regulando el mecanismo de adsorción. En este caso en particular además podría pensarse que el exceso de metal agregado queda expuesto y podría representar también sitios de adsorción para la CPX.
- Las Fe-PILC presentan mayor facilidad para ser separadas posteriormente del medio acuoso, debido al aumento en su hidrofobicidad. Este hecho es de gran importancia cuando se piensa en la posible aplicación a mayor escala de este tipo de sistemas.
- Los FTIR de los complejos de adsorción PILC-CPX indicaron que un posible mecanismo de adsorción de CPX sobre las Fe-PILC parecería involucrar la formación de complejos de esfera interna entre la especie aniónica del antibiótico y los átomos del metal que quedan expuestos en la superficie o en los pilares.

Entonces, bajo estas condiciones, se puede decir que las Fe-PILC pueden ser efectivamente utilizadas como adsorbentes de CPX en las condiciones evaluadas. No obstante, el estudio de estos materiales como adsorbentes se puede seguir ampliando si se considera:

- ❖ Variar de forma simultánea o no, el pH, el dosaje de arcilla, la temperatura y la molécula a adsorber.
- ❖ Reutilizar el sólido remanente luego del contacto, es decir, realizar un tratamiento térmico para eliminar la molécula orgánica y luego realizar los estudios correspondientes de adsorción.
- ❖ Determinar sus propiedades magnéticas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADISSON A. W., RAO T. N., REEDIJK J., VAN RIJN J., G. C. VERSCHOOR, J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1349.

AGUIAR J.E., BEZERRA B.T.C., SIQUEIRA A.C.A., BARRERA D., SAPAG K., AZEVEDO D.C.S., LUCENA S.M.P., SILVA Jr. I.J. “*Improvement in the adsorption of anionic and cationic dyes from aqueous solutions: A comparative study using aluminum pillared clays and activated carbon*”. *Separation Science and Technology* 49 (2014) 741 751.

AHMED, M.B.; ZHOU, J.L.; NGO, H.H.; GUO, W. *Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. Sci. Total Environ.* **2015**, 532, 112, 126.

AL-MUSTAFA, J.; TASHTOUSH, B. Iron (II) and iron (III) perchlorate complexes of ciprofloxacin and norfloxacin. *J. Coord. Chem.* **2003**, 56, 113–124

AL-OMAR, M.A., 2004. Ciprofloxacin: physical profile. In: Brittain, H. (Ed.), vol. 31. Elsevier, Amsterdam, pp. 163–178.

AVENA M.J., CABROL R. y DE PAULI C.P. (1990) “*Study of some physicochemical properties of pillared montmorillonites: Acid-Base potentiometric titrations and electrophoretic measurements, Clays and Clay Minerals, 38 356*”.

AZIZIAN, S. *Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. J. Colloid Interface Sci.* 2004, 276, 47–52.

BARCELÓ D. *Emerging pollutants in water analysis. Trends in Analytical Chemistry* 22 (10) (2003) 14-16.

BARCELÓ, L. DAMIÀ; AND DE ALDA, MARÍA JOSÉ LÓPEZ. *Contaminación Y Calidad Química Del Agua: El Problema De Los Contaminantes Emergentes*, 2011.

BERGAYA F. Y LAGALY G. *Chapter 1: General Introduction: Clays, clay minerals and clay science.* En *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol. 1.* Eds. Bergaya F., Bergaya B.K.G y Lagaly G. Elsevier Ltd (2006).

BERGAYA F., *The Meaning of Surface Area and Porosity Measurements of Clays and Pillared Clays*, 1995, 2, 91-96.

BODO A., CIAVARDINI A., GIARDINI A., PALADINI A., PICCIRILLO S., SCUDERI D. *Infrared multiple photon dissociation spectroscopy of ciprofloxacin: Investigation of the protonation site*. Chemical Physics 398 (2012) 124-128.

BRIGATTI M.F., GALAN E., THENG B.K.G. *Chapter 2: Structure and mineralogy of Clay minerals*. En: Handbook of clay science. Bergaya F. & Lagaly G. (Eds.). Vol. 5A. (2013) 21-81.

BRUNAUER S., EMMETT P.H. y TELLER E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 309-319.

CARABINEIRO S.A.C., THAVORN-AMORNSRI T., PEREIRA M.F.R., FIGUEIREDO J.L. *Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials*. Water Research 45 (2011) 4583-4591.

CHANG P.H., LI Z., JEAN J-S., JIANG W-T., WANG C-J., LIN K-H. *Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling Clay mineral illite*. Applied Clay Science 67-68 (2012) 158-163.

CHHABRA R., PLEYSIER J., CREMERS A. *The measurement of the cation exchange capacity and exchangeable cations in soils: a new method*. In: Proceedings of the International Clay Conference, Illinois. USA, 1975, pp. 319-333.

CORONEL IÑIGUEZ; Tesis de grado: “*Biosorción de ciprofloxacina con bagazo de caña y mazorca de maíz en tanque agitado*”, Ecuador, 2017.

DAVRANCHE M., LACOURS., BORDAS, F. y BOLLINGER J.C. (2003). “*An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids*. Journal of Chemical Education 80-76”.

DE SOUZA SANTOS P. *Ciência e tecnologia de argilas*. Vol 1. Primera Edición Ed. Edgard Blücher Ltda, Brasil (1989).

DE SOUZA SANTOS P. *Ciência e tecnologia de argilas*. Vol. 3. Segunda Edición Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, Brasil (1992).

DEL PIERO S., MELCHIOR A., POLESE P., PORTANOVA R., TOLAZZI M. A novel multipurpose Excel tool for equilibrium speciation based on newton-raphson method and on a hybrid genetic algorithm. *Annali di Chimica*. 96 (2006) 29-49.

FALLATI C.S., AHUMADA A.A., MANZO R.H. *El perfil de solubilidad de la ciprofloxacina en función del pH*. *Acta Farmacéutica Bonaerense* 13 (2) (1994) 73-77.

FERNANEZ F.; Tesis de Grado, “*Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas*”. Neuquén (2015).

GENÇ, N.; DOGAN, E.C.; YURTSEVER, M. *Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution*. *Water Sci. Technol.* 2013, 68, 848–855.

GIL A., ASSIS F.C.C., ALBENIZ S., KORILI S.A. *Removal of dyes from waste waters by adsorption on Pillared clays*. *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 1032-1040.

GIL A., KORILI S.A., VICENTE M.A. *Recent Advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts*. *Catalysis Reviews* 50 (2008) 153-221.

GIL M. J., ET AL., SOTO A., USMA J. Y GUTIERREZ O. *Contaminantes Emergentes En Aguas, Efectos Y Posibles Tratamientos*. *Producción Limpia*, 2012, vol. 7, no. 2

GILES C.H., SMITH D., D´SILVA A.P., EASTON I.A. *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental Interpretation*. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974b) 766–778.

GILES C.H., SMITH D., HUITSON A. *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974a) 755–765.

GOYNE K.W., ZIMMERMAN A.R., NEWALKAR B.L., KOMARNENI S., BRANTLEY S.L. *Surface Charge of Variable Porosity Al₂O₃(s) and SiO₂(s) adsorbents*. *Journal of Porous Materials* 9 (2002) 243-256.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. *Removal of Emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. In Emerging Compounds Removal from Wastewater. Natural and Solar Based Treatments*; Lofrano, G., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2012; pp. 15–37.

GREGG S.J. y SING K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2ª Edition, Ed. Academia Press. (1982).

GU C., KARTHIKEYAN K.G. *Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides*. *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 2660-2667.

GU, C.; KARTHILEYAN, G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 9166–9173.

GUGGENHEIM S. Y MARTIN R.Y. Definition of Clay and Clay Minerals, Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, Clays and Clay Minerals 43 (1995) 255- 256.

HALLING-SØRENSEN B., HOLTEN LÜTZHØFT H.C., ANDERSEN H.R., INGERSLEV F. *Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin*. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 46 (2000) 53-58.

HERNANDO M.D , MEZCUA M., FERNÁNDEZ-ALBA A.R , BARCELÓ D. “*Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments*”, 2006, Vol 12, 334-342.

HO, Y.S.; MCKAY, G. *A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents*. *Process Saf. Environ. Protect.* **1998**, 76, 332–340.

KANFER, I., SKINNER, M.F., WALKER, R.B., 1998. *Analysis of macrolide antibiotics*. *J. Chromatogr. A* 812, 25–286.

KLOPROGGE J. T. *Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review*. *Journal of Porous Materials* 5(1) (1998) 5-41.

KÜMMERER K. *Significance of antibiotics in the environment*. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 52 (2003) 5-7.

KÜMMERER K., “*Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I*”, *Chemosphere* 75 (2009).

- KÜMMERER, K. *The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use-present knowledge and future challenges*. *J. Environ. Manag.* 2009, 90, 2354–2366.
- LAGALY, G., OGAWA, M., DÉKÁNY, I., 2006. *Clay mineral organic interactions*. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science - Developments in Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 309–377.
- LAMBERT J.F. y PONCELET G. *Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations*, *Topics in Catalysis* 4 (1997) 43.
- LANGMUIR D. *Aqueous Environmental Geo chemistry*. 1º Edition. Editorial Prentice Hall, New Jersey, (1997).
- LI H., ZHANG D., HAN X., XING B. *Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes:pH dependence and thermodynamics*. *Chemosphere* 95 (2014) 150-155
- LI, Z.; HONG, H.; LIAO, L.; ACKLEY, C.J.; SCHULZ, L.A.; MACDONALD, R.A.; EMARD, S.M. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloid Surface B* 2011, 88, 339–344.
- LIMOUSIN G., GAUDET J.P., CHARLET L., SZENLNECT S., BARTHES V., KRIMISSA M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22 (2007) 249-275
- LOMBARDI B., DAPINO M. A., MONTARDIT P. R. Y TORRES SÁNCHEZ. *Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple*. 2001, 251 256.
- MABROUKI H. y AKRETCHE D.E. *Diclofenac potassium removal from water by adsorption on natural and Pillared Clay*. *Desalination and water treatment* (2015) 1-11.
- MABROUKI, H.; AKRETCHE, D.E. Diclofenac potassium removal from water by adsorption on natural and Pillared Clay. *Desalin. Water Treat.* 2016, 57, 6033–6043.
- MADEJOVÁ J. *FTIR Techniques in clay mineral Studies*. *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003) 1-10.
- MADEJOVÁ J. y KOMADEL P. *Baseline Studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods*. *Clays and Clay Minerals* 49 (2001) 410-432.

MALIK P.K., *Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36*, Science direct, 56 (2003) 239–249.

MANOHAR D.M., NOELITE B.F. y ANIRUDHAN T.S. *Removal of Vanadium (IV) from aqueous solutions by adsorption process with aluminum-pillared bentonite*. Industrial and Engineering Chemistry Research 44 (2005) 6676.

MARCO-BROWN J.L., BARBOSA-LEMA C.M., TORRES SANCHEZ R.M., MERCADER R.C., dos SANTOS AFONSO M. *Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite*. Applied Clay Science 58 (2012) 25-33.

MEDINA M.V.; Tesis de Grado, “*Remoción de tiabendazol de soluciones acuosas por arcillas modificadas químicamente*”. Neuquén (2012).

MEI-FANG H., CAI-XIA M., WEI-DE Z., XIAO-YAN T., YAN-NING F., HONG-FU W., 2011. *Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite* (2011) 1118–1123.

MELO M.J.P., VARANDA F. R., DOHRN R., MARRUCHO I.M. *Solubility of Ciprofloxacin and Moxifloxacin in Different Solvents: The effect of the HCl group*. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. (2007).

MELO M.J.P., VARANDA F. R., DOHRN R., MARRUCHO I.M. *Solubility of Ciprofloxacin and Moxifloxacin in Different Solvents: The effect of the HCl group*. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. (2007).

MOLU Z.B. y YURDAKOÇ K. *Preparation and characterization of aluminum Pillared K10 and KSF for adsorption of thimethoprim*. Microporous and Mesoporous Materials 127 (2010) 50-60

MONDAL S. y SINHA A. *Treatment of pharmaceutical waste with special emphasis to treatment processes- A review*. International Journal of Environmental Research and Development 4(2) (2014) 171-176.

NEAMAN A, PELLETIER M., VILLIERAS F. *The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite*. Applied Clay Science 22 (2003) 153– 168.

NEUGEBAUER U., SZEGHALMI A., SCHMITT M., KIEFER W., POPP J., HOLZGRABE U. *Vibrational spectroscopic characterization of fluoroquinolones*. Spectrochimica Acta Part A 61 (2005) 1505-1517.

PANSU M. y GAUTHEYRON J. *Chapter 20: Isoelectric and Zero Charge Points*. En: Handbook of Soil Analysis Mineralogical, organic and Inorganic Methods, Ed. Springer, Países Bajos (2006) 645-656.

PAROLO M.E. *Minerales arcillosos de NorPatagonia Argentina en la retención de compuestos orgánicos que impactan sobre la salud humana y el medio ambiente*. Tesis para el título de doctor en Química. Universidad Nacional del Sur (2010).

PAROLO, M.E.; SAVINI, M.; VALLES, J.; BASCHINI, M.; AVENA, M. *Tetracycline adsorption on montmorillonite: Effects of pH and ionic strength*. Appl. Clay Sci. 2008, 40, 179–186.

PERGHER S.B.C., CORMA A., FORNES V. *Materiales Laminares Pilareados: Preparación y Propiedades*. Química Nova, 22 (1999) 693.

PETROVIC M, GONZALEZ S, BARCELO D (2003) TRAC-Trends Anal. Chem. 22, 685.

ROCA JALIL M.E; BASCHINI M.; SAPAG K. *Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions Using Pillared Clays*, 2017, 10, 1345, 7-13.

ROCA JALIL, M.E., VIEIRA, R., AZEVEDO, D., BASCHINI, M., SAPAG, K., 2013. *Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays*. Appl. Clay Sci. 71, 55–63.

ROCA JALIL, M.E.; BASCHINI, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; INFANTES-MOLINA, E.; SAPAG, K. *Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazole removal by aluminum pillared clays*. Appl. Clay Sci. 2014, 87, 245–263.

ROCA JALIL, M.E.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. *Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite*. Appl. Clay Sci. 2015, 114, 69–76.

ROCA JALIL, M.E.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. *Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions Using Pillared Clays*. Materials **2017**, 10, 1345.

ROCA JALIL, M.E.; TOSCHI, F., BASCHINI, M.; SAPAG, K. *Silica Pillared Montmorillonites as Possible Adsorbents of Antibiotics from Water Media* . Apply sciences, 2018, 8, 1403.

ROSS D.L., RILEY C.M. *Aqueous solubilities of some variously substituted quinolone antimicrobials*. Internation Journal of pharmacuetics 63 (1990) 237-250.

ROSSNER, S.A. SNYDER, D.R.U. KNAPPE, “*Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents*”, Water Res. 43 (2009).

ROTHLIN R.P. *Quinolonas*. Medicina 59 (1999) 3-7.

ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., SING K. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*, Academic Press (1999).

ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., SING K., LLEWELLYN P., MAURIN, G. *Adsorption by powders and porous solids. Principles Methodology and Applications*. Second edition. Elsevier (2014)

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. Adsorption by powders and porous solids. In *Principles Methodology and Applications*, 2nd ed.; Elsevier Academic Press: Amsterdam, The Netherlands, 2013; ISBN 978-0-08-097035-6.

SCHOONHEYDT R.A. y JOHNSTON C.T. *Surface and interface chemistry of clay minerals*. En: Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol. 1, Elsevier Ltd (2006).

SCHOONHEYDT R.A., PINNAVAIA T., LAGALY G. y GANGAS N. *Pillared Clays and Pillared layer solids, Technical Report*, Pure and Applied Chemistry, 71 (1999) 2367.

SERRA H.A. *Quinolonas*. Separata Vol 16-N°3 (2008) 1-40.

SING K.S., EVERETT D.H., HAUL R.A.W., MOSCOU L., PIEROTTI R.A., ROUQUEROL J., SIEMIENIEWSKA T. *Reporting physisorption data for gas/solid systems*. Handbook of Heterogeneous Catalysis (2008) 1217-1230.

SKOOG D.A., HOLLER F.J. y NIEMAN T.A. *Principios de Análisis Instrumental*. 5ª Edición, Editorial McGraw-Hill, Madrid (2001).

SNYDER, SHANE A. *Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water*. *Ozone: Science and Engineering*, 2008, vol. 30, no. 1, pp. 65-69.

TEIXEIRA-NETO E. y TEIXEIRA-NETO A.A. *Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado*. *Química Nova* 32 (2009) 809-817.

TIAN S., JIANG P., NING P. y SU Y. *Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite*. *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 141.

TUBERT I. y TALANQUER V. *Sobre adsorción*, Vol 8, cap 4, 1997.

VICENTE M.A., GIL A., BERGAYA F. *Chapter 10.5: Pillared Clays and Clay Minerals*. En *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science, Part A: Fundamentals*. Second Ed. Vol. 5A. Eds. Bergaya and Lagaly G., Elsevier Ltd (2013).

VILLARROEL-ROCHA J., BARRERAD., GARCIA BLANCO A.A., ROCA JALIL M.E., SAPAG K. *Importance of the α -plot method in the characterization of nanoporous materials*. *Adsorption Science and Technology* 31 (2-3) (2013) 165-184.

WANG C-J, LI Z., JIANG W-T., JEAN J-S., LIU C-C. *Cation Exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite*. *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 309-314.

WANG, C.-J., LI, Z., JIANG, W.-T., 2011. *Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals*. *Appl. Clay Sci.* 53, 723–728.

WANG, C.-J.; LI, Z.; JIANG, W.-T.; JEAN, J.-S.; LIU, C.-C. *Cation Exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite*. *J. Hazard. Mater.* 2010, 183, 309–314.

WU Q., LI Z., HONG H., YIN K., TIE L. *Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite*. *Applied Clay Science* 50 (2010) 204-211.

YAMANAKA S., DOI T., SAKO S., HATTORI, M. *High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite*. Materials Research Bulletin 19 (1984) 161-168.

YUAN P., BERGAYA F.A., TAO Q., FAN M., LIU Z., ZHU J., HE H., CHEN T. *A combined study by XRS, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay*. Journal of Colloid and Interface Science 324 (2008) 142-149.

ZUPANČIČ M., ARČON I., BUKOVEC P., KODRE A. *A physicochemical study of the interaction of Cobalt (II) ion with ciprofloxacin*. Croatica Chemica Acta 75 (1) (2002) 1-12.