



Universidad Nacional del Comahue

Facultad de Ingeniería

Proyecto integrador profesional

APORTES PARA EL PROCESAMIENTO DE PELOIDES MADURADOS EN COPAHUE

Autor: Salinas, Federico

Directora: Baschini, Miria

Co-Directora: Sanchez, Micaela

Resumen

Se caracterizaron presentaciones comerciales de fangos y arcillas, los cuales cuentan con algún tipo de mineral arcilloso en su composición, con el fin de comparar dichas formulaciones comerciales con peloides naturales y madurados procedentes de Copahue.

Para llevar a cabo dicha comparación, se realizaron múltiples ensayos con el fin de medir propiedades relacionadas a sus aplicaciones terapéuticas, tales como capacidad de intercambio catiónico, cinética de enfriamiento, espectroscopia infrarroja, pH y determinación de humedad relativa, entre otros.

Finalmente, se presentó una propuesta de extracción, deshidratación y molienda de fangos madurados, la cual ofrece un alto grado de viabilidad para la realización de una planta de deshidratación de peloides en Copahue o localidades aledañas, con el objetivo de comercializar fangos de dicha región.

Abstract

Commercial presentation of clays and muds which contains clay mineral in their composition were characterized, in order to compare them with natural and matured peloids from Copahue.

For comparison, multiple tests have been performed to measure properties related to their therapeutic applications, such as cation exchange capacity (CEC), cooling kinetics, infrared spectroscopy, pH, and relative humidity determination, etc.

Finally, a proposal for the extraction, dehydration and milling of mature sludge was presented, which offers a high degree of viability for the realization of a peloid dehydration plant in Copahue or neighboring towns, with the aim of commercializing sludge from said region.

Contenido

Resumen.....	1
Capítulo I: Fundamentos teóricos.....	4
Objetivos.....	4
Introducción.....	4
Clasificación.....	5
Peloides Artificiales.....	5
Fangoterapia.....	6
Efectos de los peloides.....	6
Aguas mineromedicinales de uso terapéutico y cosmético.....	7
Lagos y lagunas salobres productores de materiales de aplicación terapéutica.....	9
Capítulo II: Caracterización de Fangos.....	11
Minerales Arcillosos.....	15
Clasificación estructural.....	15
Propiedades de las arcillas.....	18
Capacidad de Intercambio Catiónico.....	19
Colorimetría.....	24
Cinética de enfriamiento.....	27
Espectroscopia Infrarrojo (FTIR).....	34
Determinación de humedad relativa: Adsorción de Agua.....	41
Potencial de hidrógeno.....	43
Capítulo III: Deshidratación.....	47
Proceso Liofilizado.....	47
Fundamentos del proceso de liofilización.....	49
Equipo de Liofilizado.....	53
Tipos de liofilizadores.....	54
Pileta de maduración.....	56
Dimensiones.....	57
Propuesta del procesado.....	58
Almacenamiento.....	59
Acondicionamiento.....	60
Precongelado y congelado.....	61
Liofilizado.....	61
Molienda.....	64
Control de humedad.....	66

Propuestas de selección de equipos.....	66
Capítulo IV: Conclusión General	68
Anexo.....	69
Referencias	70

Capítulo I: Fundamentos teóricos

Objetivos

- Analizar productos comerciales que contengan minerales arcillosos en su composición, y sean de uso dérmico con fines cosméticos o terapéuticos, de forma similar a los peloides de Copahue.
- Determinar propiedades de dichas formulaciones comerciales asociadas a su composición.
- Establecer comparaciones entre estas formulaciones y los peloides madurados en Copahue (trabajo llevado a cabo en conjunto entre el grupo del Laboratorios de Aguas y Arcillas y el Ente Provincial de Termas del Neuquén)
- Proponer un posible método de extracción y secado por liofilización de peloides madurados en Copahue para su posterior distribución y comercialización.

Introducción

El termalismo consiste en el uso de aguas mineromedicinales y de mar con fines terapéuticos y preventivos; este tipo de aplicaciones, es tan antiguo como el ser humano, que utiliza tal recurso en forma empírica a lo largo de su historia, junto con otros tratamientos naturales.

La palabra peloide no está reconocida en el diccionario de la Real Academia Española; etimológicamente el término proviene del griego pelos “pelòs” que significa fango o lodo y del sufijo del latín “(o)ides” que significa “con forma o aspecto de...”, por lo que etimológicamente designa un material con aspecto de fango o lodo.

Según la sociedad internacional de medicina hidrológica, se denominan peloides todos aquellos productos naturales formados por la mezcla de un agua mineral, comprendidas el agua de mar y la de lagos salados, con materias orgánicas o inorgánicas, resultantes de procesos geológicos y/o biológicos o ambos, que son empleados para uso terapéutico en forma de envolturas o baños (Gomes et al., 2013).

El término fue aceptado para designar genéricamente los sedimentos naturales de uso terapéutico y así englobar la gran variedad de productos y nombres existentes (barro, boue, fango, gyttja, limo, lutum, moor, mud, peat, sapropel, schlick, seaweed, torf, etc.) (Rosino, 2015).

En consecuencia, definen Peloterapia como la aplicación externa de peloides con fines terapéuticos y/o cuidado de la piel. La propuesta conserva los requerimientos del tipo de agua utilizada: agua mineromedicinal, de mar o de laguna o lago salado, pero además contemplan la posibilidad de adicionar sustancias naturales que puedan proporcionar al peloide propiedades antioxidantes, antiinflamatorias o anticelulíticas, distinguiendo procesos de maduración artificial o inducida, de los que se producen de forma natural.

Clasificación

Dada la vasta diversidad de orígenes, componentes, formas y tiempos de maduración que pueden tener los fangos terapéuticos, es muy difícil establecer una clasificación adecuada. Por este motivo, se presenta la siguiente clasificación general según (Maraver F. &.-T., 2015):

- ✓ El origen del sustrato sólido (orgánico o inorgánico).
- ✓ La composición química del agua mineral medicinal (aguas de mar o lago salado).
- ✓ La temperatura y condiciones de maduración.
- ✓ Por su aplicación (Cosmético o Medicinal).

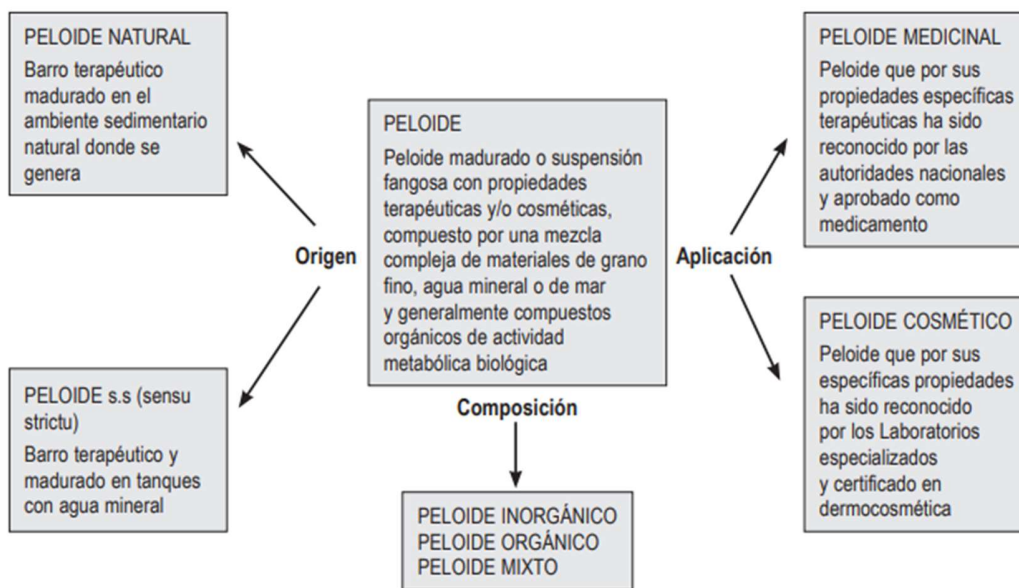


Figura 1. Definición y clasificación de peloides (Gomes, y otros, 2013).

Peloides Artificiales

La preparación artificial se realiza mediante la mezcla de minerales arcillosos, sustancias orgánicas y aguas, mineromedicinales o de mar, seguida por un proceso más o menos largo de maduración en el que se intenta que el producto final alcance unas propiedades y características adecuadas para su aplicación terapéutica o dermocosmética.

Los peloides madurados artificialmente, se suelen preparar en grandes piscinas o tanques, con agitaciones periódicas durante su proceso de maduración. Este proceso suele realizarse de dos modos:

- ✓ Al aire libre, en grandes piscinas, bajo la acción de las condiciones ambientales del lugar, con radiación solar, y en ocasiones remoción periódica del peloide. Este procedimiento al no tener controladas las condiciones experimentales, no permite garantizar la constancia en los resultados y el tiempo de maduración suele ser largo, generalmente superior a seis meses.
- ✓ En tanques, con agitaciones periódicas que permiten acelerar y controlar el proceso de maduración, que suele tener una duración variable, la cual puede ser de semanas

o meses. Este método de maduración permite controlar y analizar todo el proceso y poder reproducir fielmente los peloides resultantes.

El tiempo de maduración puede oscilar desde dos semanas a dos años, aunque la maduración óptima del peloide, dependerá de las características logradas, por ejemplo, desde el punto de vista de la microestructura y porosidad, algunos autores lograron un exitoso proceso en tres o cuatro meses desde el inicio del proceso (Baschini, Monasterio, Valles, & Pettinari, 2015).

Fangoterapia

La peloterapia o fangoterapia es un tratamiento tópico que se utiliza hace más de 25 siglos y el mismo consiste en la aplicación local o generalizada de fangos termales que se utiliza para la recuperación de diversas enfermedades originadas en huesos y músculos, para tratar afecciones de la piel, en cosmética y estética, además de la obtención de efectos de bienestar y relajación. Los efectos producidos en el paciente dependerán de la naturaleza de los componentes, tanto orgánicos como minerales, implicados en la fase sólida, como así también de la composición química del agua mineromedicinal en la que se ha llevado a cabo el proceso de maduración.

Muchos centros médicos spa, utilizan los fangos que se producen in situ (peloides de origen natural), pero debido al agotamiento de estas reservas naturales, se comenzaron a preparar fangos madurados a partir de la mezcla de materiales arcillosos vírgenes con aguas mineromedicinales. La geoquímica de estas aguas (como la temperatura, pH, iones predominantes, sales solubles y residuo sólido) tienen una fuerte influencia en las características y en el comportamiento del peloide. Para obtener características apropiadas en el fango madurado es importante la relación arcilla-agua de la mezcla y el tiempo de maduración, para que se produzcan las transformaciones físico-químicas adecuadas y el crecimiento microbiológico.

Efectos de los peloides

Las principales acciones y efectos terapéuticos de los peloides derivan de sus propiedades termofísicas: cinética de enfriamiento (elevado calor específico y retención del calor), capacidad de intercambio de iones, retención de agua, consistencia, facilidad de manejo, así como sensación placentera mientras es aplicado sobre la piel.

Una buena cinética de enfriamiento permite que el calor se transmita del peloide a la zona de aplicación de forma intensa, lenta y prolongada, lo que hace que los pacientes puedan tolerar temperaturas de aplicación más elevadas que con otras técnicas termoterápicas.

Por su parte contar con una alta capacidad de intercambio a través de interfaz lodo/piel, implica una buena interrelación entre elementos químicos solubles móviles y sustancias orgánicas generadas por el metabolismo.

Otra propiedad a considerar está relacionada con la granulometría, mineralogía y química del material arcilloso con el que se formuló. La granulometría determina la superficie reactiva, influyendo consecuentemente en las interacciones entre partículas minerales, agua salada y microorganismos en crecimiento, así como en el tamaño y la forma de los huecos entre granos.

La aplicación del peloide produce cambios significativos en la piel del paciente que dependen en gran medida del tipo de agua utilizado en su preparación. Por este motivo nos centramos en la geoquímica de las aguas que influye fuertemente en las características y

comportamiento de los peloides. Por ejemplo, la diferente movilidad de sales solubles contribuye a propiedades peculiares: retención de agua, índice de hinchazón, consistencia, adhesividad, actividad y parámetros reológicos (Veniale, Bettero, Pier, & Setti, 2007).

Existen además otras acciones terapéuticas específicas debidas a la presencia, en la fase líquida, de sustancias bioactivas o susceptibles de ser transferidas al organismo, en las que las sustancias sólidas intervienen exclusivamente como modificadoras o coadyuvantes para conseguir una aplicación determinada.

La migración de los elementos del peloide al sudor de la piel y por tanto su biodisponibilidad, varía en función de la composición mineralógica del peloide y del tipo de agua empleada en su maduración. Algunos elementos pueden ser adsorbidos del sudor por el peloide, y otros lixiviados hacia el sudor.

Es de destacar la importancia de los oligoelementos presentes en la fase líquida de los peloides, como azufre, selenio, cinc y hierro, entre otros, por sus acciones y efectos sobre la piel, por lo que son utilizadas en tratamientos dermocosméticos, como así también, otras sustancias naturales que se puedan incluir en la preparación del peloide.

El sulfuro de hidrógeno, en concentraciones por debajo de su nivel de toxicidad, es un compuesto muy valorado en las aguas mineromedicinales y los peloides con ellas preparados, que junto con las algas y microorganismos típicos de este tipo de aguas comunican al mismo acciones antiinflamatorias, descongestionantes, bacteriostáticas, desinfectantes y cicatrizantes (Maraver et al., 2021).

Por todo ello, los peloides pueden considerarse como agentes utilizados para el intercambio de energía y componentes con el cuerpo humano a través de la piel en las zonas de aplicación (Maraver, Carretero Leon, Pozo, Martin Rubi, & Pozo, 2010).

Aguas mineromedicinales de uso terapéutico y cosmético

Podemos definir la Medicina Termal, como el estudio de las aguas mineromedicinales, marinas y potables ordinarias, y sus acciones sobre el organismo humano en estado de salud y enfermedad. De aquí la importancia de las mismas y sus aplicaciones. Se tratan de un tipo de agua, de origen profundo, con gran dinamismo físico-químico, resultado de muchos años de interacción de agua pura con materiales rocosos de los acuíferos en los que se encuentra contenida, así como de las condiciones de pH, potencial de óxido reducción, solubilidad y el tiempo de contacto, que condicionan la disolución de los minerales que dan lugar a su contenido iónico, a los gases y a los materiales suspendidos que deben permanecer constantes.

Las que tienen mayor interés desde el punto de vista terapéutico y son ampliamente utilizadas a nivel mundial son: las aguas sulfatadas, las cloruradas, las bicarbonatadas sódicas, cálcicas o mixtas, junto con las que muestran la presencia de determinados gases, como el anhídrido carbónico o el sulfuro de hidrógeno en determinadas cantidades (Fig. 2). Las aguas minerales también poseen una microbiota variable dependiente en gran medida de las características físico-químicas. El tiempo medio de permanencia del agua en un acuífero es de 100 años, aunque existen acuíferos que se llenaron con agua hace unos cinco mil millones de años (Maraver F, 2010).

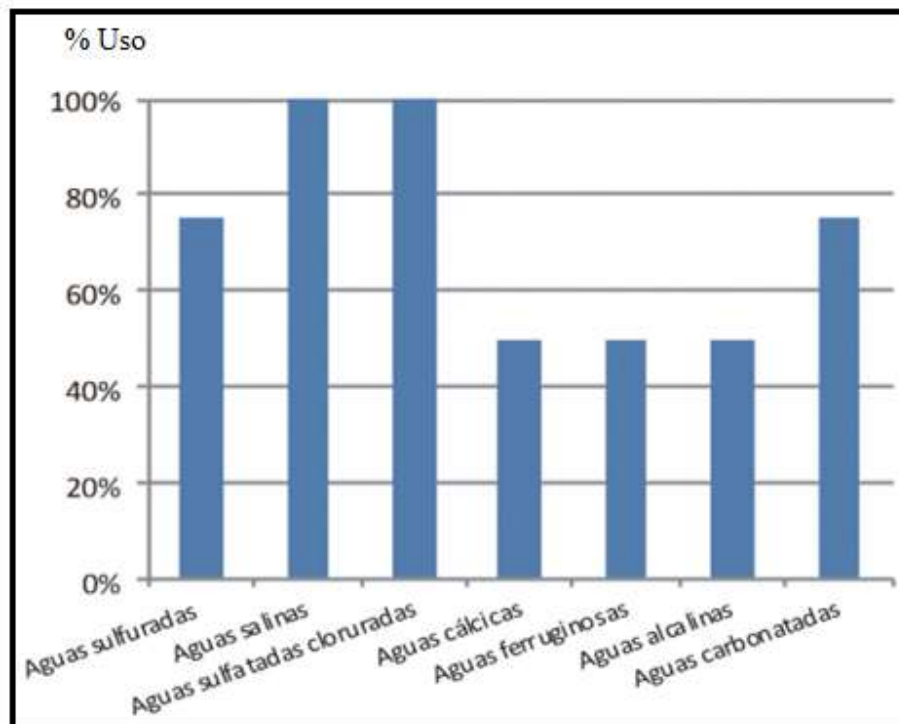


Figura 2. Características de aguas mineromedicinales con mayor consumo a nivel mundial. Adaptado de (Maraver, Vázquez, & Armijo, Vademécum III de aguas mineromedicinales españolas, 2020)

El uso del agua mineromedicinal, está arraigado en la cultura occidental desde hace mucho tiempo, y aún persiste hasta la actualidad como una modalidad terapéutica tradicional complementaria en diversas enfermedades crónicas. A finales del siglo pasado, la hidrología médica comienza a adquirir una nueva dimensión y reconocimiento debido a los avances en la investigación clínica orientada a demostrar su eficacia terapéutica. En la actualidad, se calcula que en el mundo los tratamientos termales son utilizados por cinco millones de pacientes cada año con tres principales objetivos (Maraver F, 2010):

- ✓ Enfermedades crónicas: siendo las más frecuentes las patologías músculo-esquelética y respiratorias.
- ✓ Prevención de enfermedades comunes.
- ✓ Recuperación y rehabilitación después de procesos agudos, este último ha tomado una importancia central en los temas de rehabilitación para personas recuperadas de COVID-19.

La cura termal es una terapia con escasas contraindicaciones y efectos secundarios, que actúa sobre el individuo de forma integrada con un mecanismo de acción multifactorial actuando como un agente estresante complejo. Mediante diversos estímulos, térmicos, mecánicos, químicos y psíquicos, se inducen en el organismo respuestas adaptativas al estrés reactivando, mejorando y regulando el funcionamiento del organismo (San Martín Bacaicoa, Curas balnearias como agentes terapéuticos, 2006).

Con una diversidad geológica importante, las aguas minerales emergen con temperaturas y composiciones muy diferentes, no existiendo dos aguas minerales iguales.

Las temperaturas de emergencia oscilan desde frías (menos de 20 °C) hasta hipertermales por encima de 40 °C. Su mineralización varía de una fuente a otra desde algunos miligramos por litro a varias centenas de gramos por litro, clasificándolas según su residuo seco. De esta manera, es posible clasificar las aguas mineromedicinales según (Hernández Torres, Ramón., Casado., Giralde., & M.M. Polo de Santos, 2009):

Temperatura en el punto de surgencia

- ✓ Frías (<20 °C)
- ✓ Hipotermas (20–30 °C)
- ✓ Mesotermas (30–40 °C)
- ✓ Hipertermas (>40 °C)

Temperatura de aplicación terapéutica

- ✓ Hipotermas (<35 °C)
- ✓ Mesotermas (35–37 °C)
- ✓ Hipertermas (>37 °C)

Residuo seco a 110°C

- ✓ Oligometálicas: no superior a 100 mg L⁻¹
- ✓ De mineralización muy débil: entre 100 y 250 mg L⁻¹
- ✓ De mineralización débil: entre 250 y 500 mg L⁻¹
- ✓ De mineralización media: entre 500 y 1000 mg L⁻¹
- ✓ De mineralización fuerte: superior a 1000 mg L⁻¹

Composición química (Maraver Eyzaguirre, Importancia de la medicina termal, 2008):

- ✓ Con mineralización mayor a 1 g L⁻¹. Según sean los iones predominantes: bicarbonatadas, sulfatadas, cloruradas, sódicas, cálcicas, magnésicas.
- ✓ Con elementos mineralizantes especiales: carbogaseosas, sulfuradas, ferruginosas, radiactivas.
- ✓ Con mineralización inferior a 1 g L⁻¹.

La mineralización le confiere al agua un efecto específico derivado especialmente de sus elementos mayoritarios, pero también de muchos otros elementos que la componen, elementos trazas u oligoelementos. Las acciones que se pueden derivar de esa mineralización van a depender, principalmente, de su absorción y distribución, de la vía de administración y del tiempo de aplicación, si es a través de la vía tópica. Es más fácil aceptar los efectos de las aguas mediante vía oral que por vía tópica, sin embargo, muchas investigaciones han demostrado los efectos positivos de esta última. La piel se comporta como una barrera selectiva, permitiendo el paso con más facilidad a las sustancias tanto hidrófilas como lipófilas (San Martín Bacaicoa, 2006).

Lagos y lagunas salobres productores de materiales de aplicación terapéutica

Los lagos salados son también conocidos como lagos atalásicos, palabra que surge del griego “no marino”. Aunque originalmente el término atalásico se refería a los cuerpos

de agua no conectados con el mar, la tendencia actual es restringir esta denominación a aquellos con un grado de salinidad suficiente como para diferenciarlos de los lagos y las lagunas de agua dulce. Se considera que un cuerpo de agua es salino cuando su salinidad es superior a 3‰ (3 g L⁻¹). El criterio más difundido para clasificar el grado de salinidad de las aguas es el propuesto por (Hammer, 1986), que incluye las siguientes categorías:

- ✓ Hiposalina: 3 - 20 g L⁻¹
- ✓ Mesosalina: 20 - 50 g L⁻¹ (el agua de mar tiene ~35 g L⁻¹)
- ✓ Hipersalina: 50 - 100 g L⁻¹
- ✓ Hipersalina extrema: > 100 g L⁻¹

En general, la mayoría de los lagos salinos son receptores finales de sus cuencas de drenaje endorreico, es decir, sin salida al mar. Dado que el flujo de agua que ingresa contiene sales, pero no así el agua que se evapora, la sal se acumula en el lago. Los lagos salados suelen ser muy diversos en cuanto a profundidad, tamaño y forma, lo que a su vez, produce variaciones marcadas en la salinidad del agua (Hammer, 1986). Los lagos salados son económicamente importantes como fuente de minerales (especialmente halita, uranio, zeolita, litio y bórax, entre otros), de agua, de peces y de productos bioquímicos (glicerina, beta caroteno y proteínas de algas de los géneros *Dunaliella* y *Spirulina*).

Entre los sistemas salinos más destacados del mundo se encuentra el Mar Muerto, ubicado en una gran depresión bajo el nivel del mar entre Israel y Jordania; presenta la máxima cantidad de sales posibles 360 g L⁻¹, correspondiente al valor de una solución salina saturada. Los sedimentos minerales o depósitos del Mar Muerto han sido utilizados desde la antigüedad en el lugar en su forma natural para fines terapéuticos y cosméticos, pero también ha pasado a formar parte de muchas formulaciones farmacéuticas utilizadas para el tratamiento de afecciones dérmicas y estéticas (Nissenbaum, 1999).

En Argentina podemos encontrar diversas lagunas de aguas salobres, distribuidas por todo el territorio nacional, entre las que se encuentran Mar Chiquita, Epecuén, Guatraché, Melincué, El Gualicho, entre otras. De todas estas, la laguna de Mar Chiquita, ubicada al noreste de la provincia de Córdoba, es el más extenso de los lagos salinos de América del sur y es el quinto más grande del mundo. El agua de la Laguna de Mar Chiquita, es conocida por sus propiedades terapéuticas dada la mineralización fuerte que posee, con una densidad similar al agua de mar, por lo que los factores mecánicos son responsables de muchos de los beneficios que estas aguas provocan en el organismo humano. A continuación, detallamos algunos de ellos.

- ✓ Flotabilidad otorgada por esta agua salada, nuestro cuerpo pesará menos, se elevará el centro de gravedad, facilitará los equilibrios estático y dinámico, podremos movernos mejor y disminuir el estrés de carga que sufren nuestras articulaciones al soportar un menor peso.
- ✓ El aumento de la circulación sanguínea y, por tanto, una mejora en la oxigenación muscular, junto con la disminución de la sensibilidad de los nociceptores, que son las terminaciones de las células que detectan las sensaciones de dolor y las transmiten a otras áreas del sistema nervioso central, proporcionan un efecto analgésico favoreciendo la relajación muscular (Soria, y otros, 2016).

Capítulo II: Caracterización de Fangos

Copahue es, en la provincia del Neuquén, el sitio que tiene sulfopeloides que se forman naturalmente por la actividad volcánica, con elevado potencial terapéutico, lo cual representa un recurso natural no renovable de enorme valor ambiental. Con el propósito de lograr peloides que pudieran ser tomados de las piletas y utilizados, dentro y fuera del complejo termal, se llevó a cabo un proceso de maduración in situ, a través del trabajo conjunto entre el grupo de investigación de la Universidad Nacional del Comahue y Termas del Neuquén, mediante la mezcla de arcillas bentoníticas y caoliníticas regionales, con aguas mineromedicinales del lugar. Mediante el burbujeo natural constante que se produce por emisión de gases, las altas temperaturas del agua (60 °C) y su elevada acidez (pH alrededor de 2), se logró obtener un peloide madurado con propiedades similares a los naturales de Copahue.

El sistema termal Copahue se cubre durante todo el invierno con metros de nieve, de tal manera que una de las propuestas centrales en referencia a los peloides madurados, consiste en poder considerar opciones de procesamiento, que permita extraerlos, distribuirlos, reconstituirlos y utilizarlos fuera del sitio de origen.

Las Termas de Copahue son la principal fuente de trabajo en dos localidades aledañas, Caviahue y Loncopué. En forma continua, se formulan políticas y estrategias que permitan guiar la generación de procesos de crecimiento, en post de lograrlo se prevé convertir al fango en un recurso natural renovable a través de procesos de maduración, con aguas del lugar y arcillas regionales similares a las naturales de los fangos. De este modo, se intenta conseguir que el fango madurado sea un recurso económico sustentable (Baschini, Monasterio, Valles, & Pettinari, 2015). Para poder avanzar en esta propuesta, se tomaron como modelos formulaciones comerciales de diferentes orígenes, a las cuales se les estudiaron algunas de sus propiedades más destacadas. Tales materiales sirven como referencia para proponer opciones en cuanto al procesamiento de peloides de Copahue, especialmente para lograr un producto en forma de polvo seco que pueda distribuirse fácilmente fuera del ámbito donde se madura.

Descripción

A continuación, se describen los minerales y fangos comerciales utilizados en el presente trabajo.

- ✓ **MC1:** Arcilla “El Naturalista”: Caolín extraído de la provincia de Mendoza, apto para uso facial y/o corporal. Producto fabricado y distribuido por Cullar S.A.

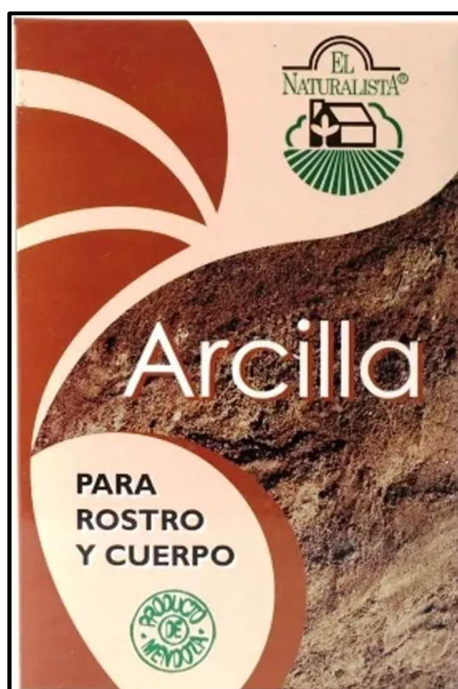


Figura 3. Presentación arcilla “El Naturalista”.

- ✓ **MC2:** Fango mineromedicinal procedente de termas de Carhué (Fig. 4). Dicho lugar es considerado como el mayor centro termal de la provincia de Buenos Aires y está situado a 520 kilómetros de la capital estatal. Los fangos se extraen en cercanías del lago Epecuén, en cuya orilla hoy pueden visitarse los vestigios de la Villa Lago Epecuén. (Maraver, Armijo , Ubogui, & Gasparri, 2014) (Dietrich, 2014).



Figura 4. Presentación Fango mineromedicinal Acua Med.

- ✓ **MC3 – MC4:** Fango verde volcánico en sus dos presentaciones, crema y máscara facial (Fig. 5). Dicho producto proviene de una laguna volcánica de la Patagonia, una zona pura, sin contaminación, según informa el rótulo, aunque no precisa la localización exacta. Se extrae durante los meses de verano, cuando la cantidad de luz y la fuerza del sol que absorbe son más fuertes e intensas.



Figura 5. Fango verde volcánico en sus dos presentaciones, crema y máscara.

- ✓ **MC6:** Peloide Natural Antioxidante “Platea Cosmetics” (Fig. 6). Los Peloides Naturales Antioxidantes son el resultado de la mezcla de compuestos arcillosos seleccionados, con aguas mineromedicinales sulfuradas del Manantial Platea. Dichos peloides son sometidos, en condiciones originales, a un proceso de maduración que les enriquece biológica y terapéuticamente. El manantial Platea, se ubica en Calatayud, región de Zaragoza. Estos peloides son formulados macerando ciertas arcillas con las aguas sulfuradas naturales, de esta manera se logra una composición óptima para obtener un producto con las características fisico-químicas (plasticidad, capacidad calorífica, viscosidad, aroma y color) ideales para su utilización (Peloides Naturales, s.f.) (Hern & Iii, 2017).



Figura 6. Presentación del peloide natural antioxidante “Platea Cosmetics”.

- ✓ **MC7:** Fango termal “Caviahue” del complejo Copahue (Fig. 7). Peloide de color gris que proviene de la “laguna sulfurosa madre”, el mismo está compuesto principalmente por azufre, silicio, oxígeno y aluminio. Este fango permite las condiciones necesarias para alcanzar un producto de tales características y a la altura de las primeras líneas internacionales. El Complejo Termal de Copahue se sitúa a unos 1980 m sobre el nivel del mar, a 18 Km del volcán, sobre la cordillera de los Andes y opera desde 1983. Allí se encuentra la "Laguna sulfurosa madre" cuya temperatura oscila entre 70 y 90 °C. (Infobae, 2018)



Figura 7. Presentación Fango termal Caviahue (Infobae, 2018).

A continuación, se describirán una selección de fangos estudiados previamente en el grupo de laboratorio (Maggio, 2016), a partir de los cuales se realizará una comparación de sus propiedades con respecto a los estudiados en este trabajo:

- ✓ **Fango comercializado (CH1):** se extrae a unos 400 m de la costa argentina; es preparado por una farmacia de la localidad de Miramar sin aditivos, sólo se deja estacionar por un periodo variable (desde uno a varios meses según la demanda) sin contacto con el aire ni luz.
- ✓ **Fango natural (CH2):** extraído a una distancia de 400 m de la costa de la laguna Mar Chiquita, de la misma zona que el fango comercializado, pero no tiene tiempo de estacionamiento.
- ✓ **Fango madurado (M6):** es producto de una mezcla en proporciones 75:25 de APM y CATAE, madurado en una pileta construida para tal propósito en la localidad de Copahue.
- ✓ **Fango de la laguna sulfurosa madre (LSM):** laguna principal de la cual se extrae todo el fango que se utiliza para tratamientos terapéuticos en el interior del complejo del Ente Provincial de Termas del Neuquén (EPROTEN).
- ✓ **CATAE:** montmorillonita de elevada pureza, procedente de los yacimientos localizados en el Lago Pellegrini, provincia de Río Negro.
- ✓ **APM:** caolinita obtenida de los yacimientos ubicados en las cercanías de Zapala, Provincia de Neuquén.

Minerales Arcillosos

Clasificación estructural

Las arcillas están constituidas por una clase particular de mineral denominado silicatos. Podemos considerar que los silicatos son, el conjunto de minerales de mayor importancia de la naturaleza puesto que constituyen el 25 % de los minerales conocidos y cerca del 40 % de los más corrientes. Es posible determinar el promedio del porcentaje en peso de los principales elementos de la corteza terrestre, tal como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Abundancia (%) de los elementos en la Tierra (Erika , Vivas, & Sun, 2005)

Porcentaje (%)	Elemento
46,60	Oxígeno
27,72	Silicio
8,13	Aluminio
5,00	Hierro
3,63	Calcio
2,83	Sodio
2,59	Potasio
2,09	Magnesio

Aquí podemos observar que las arcillas están hechas de los mismos elementos químicos que la propia corteza terrestre. Esto es lógico pues las arcillas no son más que una de las etapas en el devenir de los elementos a lo largo de los ciclos geológicos.

Algo que caracteriza a los silicatos es su unidad estructural fundamental, cuya forma idealizada es un tetraedro. Este tetraedro está constituido por 4 átomos de oxígeno rodeando 1 átomo de silicio. Sabiendo que la valencia de los átomos de silicio en los silicatos es +4 y la del oxígeno -2, cada unidad estructural tetraédrica posee un déficit de carga negativo de 4 cargas: $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Las diferentes formas de combinación de estos tetraedros entre sí y con otros iones da lugar a la formación de los seis grupos de silicatos existentes: nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos.

Los minerales de la arcilla son aluminosilicatos hidratados que pertenecen al grupo de los filosilicatos, o silicatos en hojas, dada la morfología característica que suelen presentar estos minerales: hábitos tabulares y una exfoliación basal perfecta (Ramos Jacobo, 2010). La estructura de todos los filosilicatos puede entenderse a partir de la combinación de hojas tetraédricas (T) y octaédricas (O). Tanto los tetraedros como los octaedros que constituyen estas capas son poliedros idealizados. Sin embargo, los átomos de silicio y oxígeno, así como los respectivos cationes y aniones en las hojas tetraédricas y octaédricas sí están unidos (coordinados) mediante enlaces covalentes, energéticamente muy fuertes. La hoja tetraédrica (T), tiene una composición química representada por TO_4 , siendo T el catión tetraédrico (Si^{4+} , Al^{3+} o Fe^{3+}). Los tetraedros de sílice que contienen un átomo de Si^{4+} , ocupa el intersticio del centro, rodeado de cuatro átomos de oxígeno, la carga de tal unidad es -4 y los tetraedros se unen entre sí compartiendo tres oxígenos basales conformando así la hoja tetraédrica. El cuarto oxígeno apical apunta en dirección normal a la hoja y al mismo tiempo forma parte de una hoja octaédrica inmediatamente adyacente.

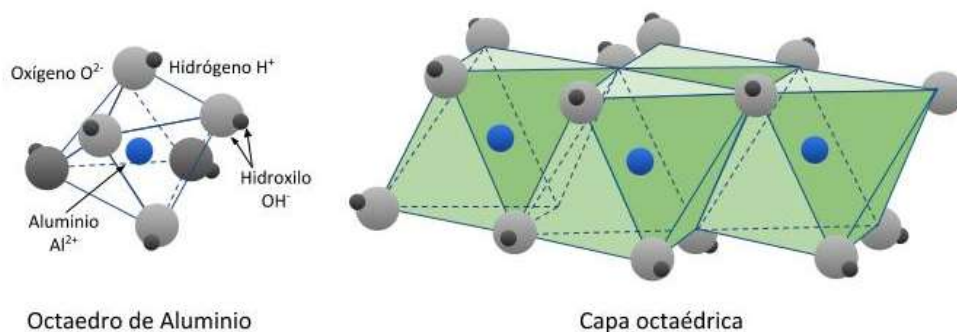


Figura 8. Estructura octaédrica de un filosilicato.

La hoja octaédrica (O), se forma cuando un catión (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+}) que ocupa el centro y coordina a su alrededor seis oxígenos u hidroxilos, conforma un octaedro y estos comparten lateralmente los hidroxilos formando una hoja octaédrica extendiéndose en forma bidimensional (Fig. 8). Cuando en la celda unitaria de esta hoja, todos los sitios octaédricos están ocupados, se denominan trioctaédricas, si en cambio cuatro de los seis octaedros están ocupados, serán dioctaédricas.

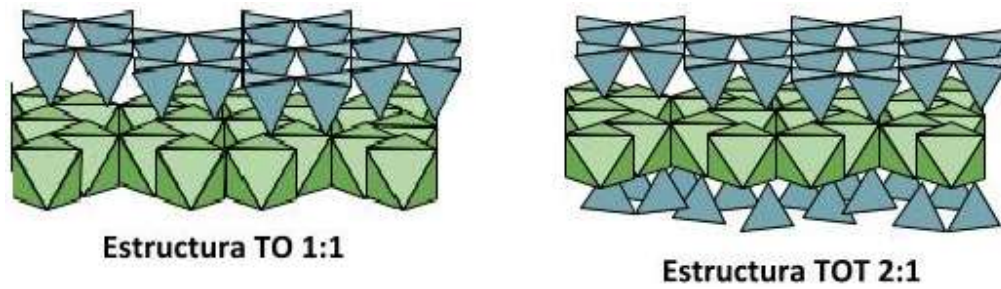


Figura 9. Estructuras de filosilicatos 1:1 y 2:1.

El vértice no compartido de la hoja tetraédrica también forma parte de un lado de la hoja octaédrica, pero se localiza un átomo adicional de oxígeno arriba en la hoja tetraédrica, al centro del sexto tetraedro. Ese átomo de oxígeno, se une al átomo de hidrógeno formando un grupo OH en la estructura. La unión entre la hoja tetraédrica (T) y octaédrica (O), da lugar a dos tipos de estructuras que se llaman capa TO o tipo 1:1 y TOT o tipo 2:1, tal como se muestra en las Fig. 9 y 10. En la sucesión o apilamiento de capas, queda un espacio que se denomina espacio intercapa o interlaminar.

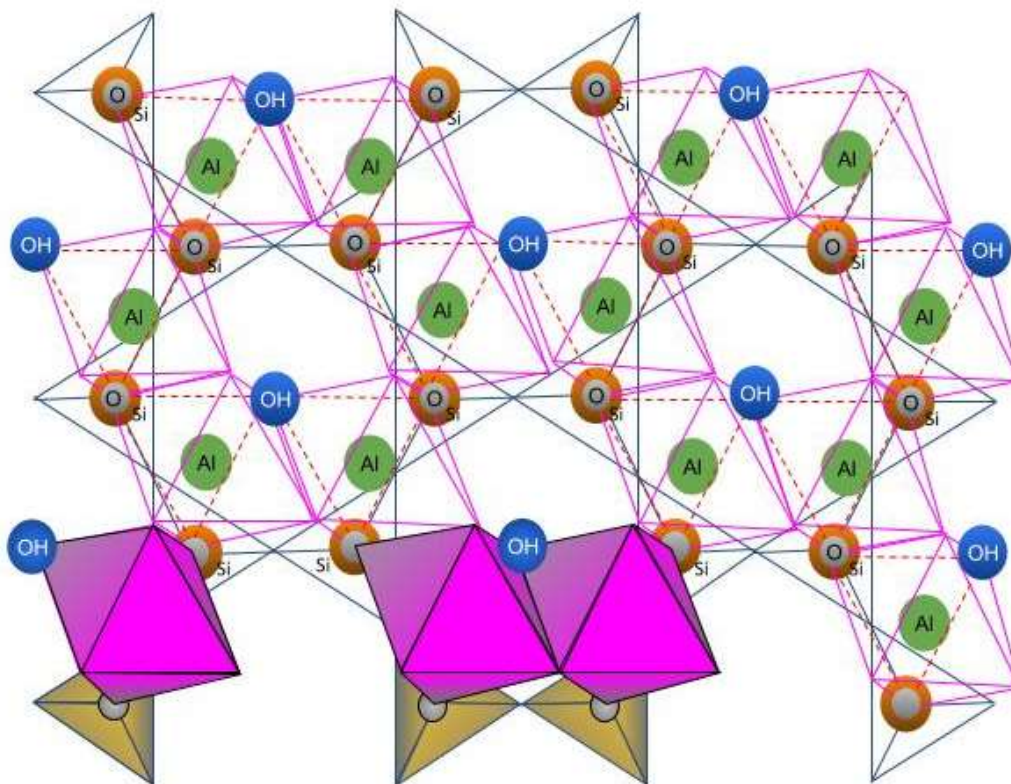


Figura 10. Representación azimutal de una capa octaédrica que se enlaza con una capa tetraédrica.

Propiedades de las arcillas

Las esmectitas tienen una carga superficial que es fundamentalmente del tipo permanente y negativa (aproximadamente de -0,2 a -0,6 por unidad estructural) para valores de pH superiores a 2,5 (Stumm & Morgan, 1995). Son varios los cationes que pueden ocupar los sitios en las hojas tetraédricas, octaédrica o espacio intercapa, y como se indicó anteriormente, estas sustituciones isomórficas determinarán las propiedades fisicoquímicas de estos minerales arcillosos, entre las que se destacan:

- ✓ Superficie específica
- ✓ Capacidad de intercambio catiónico (CIC)
- ✓ Hinchamiento
- ✓ Plasticidad
- ✓ Tixotropía

La superficie específica de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. En los materiales constituidos por minerales expansibles (esmectita), pueden ser determinadas dos tipos de superficies específicas: superficie específica total y superficie específica externa. La superficie específica total está conformada por el área interlaminaar más la superficie externa de los “cuasi-cristales” de arcilla (Aylmore, Quirk, & Sills, 1969); mientras que la superficie externa sólo está conformada por esta última. El propósito de las mediciones de superficie es comúnmente determinar la accesibilidad del complejo mineral de arcilla a las moléculas o iones que pueden ser adsorbidos sobre el mismo.

La capacidad de intercambio de cationes (CIC) es una medida de la cantidad de cationes intercambiables que balancean la carga negativa en las estructuras de minerales. La CIC tiene dos orígenes: (1) la presencia de cargas permanentes resultantes de sustituciones isomórficas en las hojas octaédricas y tetraédricas de minerales de arcilla, y (2) la formación de cargas negativas en los bordes. Como las cargas permanentes son independientes del pH (siempre que los protones en medio ácido no ataquen las hojas), la CIC es constante debido a las cargas permanentes. Dichos conceptos serán abordados más adelante.

En una dispersión acuosa de esmectitas, esta carga negativa está naturalmente compensada por cationes intercambiables (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) localizados en el espacio de la intercapa (Bergaya, Theng, & Lagaly, 2006). Estos cationes hidratados forman dos tipos de complejos, de esfera interna y de esfera externa.

- ✓ Complejo de esfera interna: los cationes deben perder agua de la primera esfera de solvatación.
- ✓ Complejo esfera externa: el catión está separado de la superficie al menos por una molécula de agua.

Esta hidratación le otorga a las esmectitas su naturaleza hidrofílica y su capacidad de hinchamiento o expansión. El hinchamiento, es un ensayo que mide la expansión volumétrica de una masa de bentonita (en ausencia de fuerzas de agitación) que ocupa un volumen conocido en seco. El índice de hinchamiento de una bentonita es una de las propiedades que

define su aptitud para los diferentes tipos de uso. Por ejemplo, las esmectitas sódicas tienen la capacidad de hincharse considerablemente (10- 20 veces su volumen), mientras que las cálcicas no poseen esta propiedad (Moreira Toja, 2016).

Capacidad de Intercambio Catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la capacidad que tienen las arcillas de adsorber y desorber cationes que se encuentran disponibles en la solución de contacto. Este proceso por el cual las partículas sólidas del fango adsorben cationes de la fase acuosa liberando al mismo tiempo otros iones en cantidades equivalentes, establece un equilibrio químico entre ambas fases.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) estima los sitios de carga de las arcillas, tanto las cargas permanentes, como las cargas dependientes de pH. Estos sitios de intercambio retienen por fuerzas electrostáticas a los cationes. La CIC es un indicador indirecto de la capacidad amortiguadora de los fangos y es función de la cantidad y tipo de arcilla (Yong, Warkentin, & Phadungchewit, 1990). Los métodos empleados para estimar la CIC se basan en la saturación del suelo con un catión índice.

Las arcillas se caracterizan por tener actividad química debido a que ellas tienen cargas negativas en su superficie. Las arcillas minerales se llaman cristalinas por su estructura ordenada; además, ellas provienen del magma que se solidificó dentro de la corteza terrestre lentamente. La estructura cristalina de las arcillas minerales está formada por aluminosilicatos (óxidos de aluminio y sílice) con cantidades pequeñas de iones metálicos del cristal (K, Na, Mg) y oxígeno que forman láminas y capas a la vez (Fig. 11).

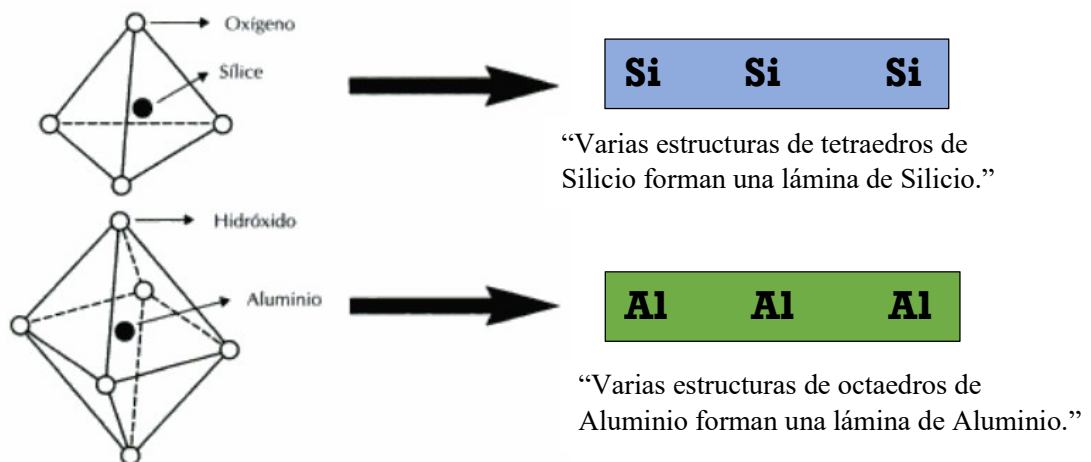


Figura 11. Representación gráfica de una lámina de silicio y una de aluminio.

Las láminas de silicio y las láminas de aluminio o magnesio se unen entre sí por átomos de oxígeno y forman capas. Las arcillas que tienen dos capas formadas por una lámina de silicio y una lámina de aluminio se llaman arcillas del **grupo 1:1**, tales como la caolinita y la halloysita, y se caracterizan por tener menor cantidad de cargas negativas; por lo tanto, adsorben menos cationes.

Las arcillas que forman tres capas: una lámina de aluminio entre dos capas de silicio se llaman arcillas del **grupo 2:1**, tales como la montmorillonita, illita y la vermiculita,

contienen gran cantidad de cargas negativas que le aportan una gran capacidad de adsorción de cationes.

Las arcillas formadas por una lámina de aluminio entre dos láminas de silicio, seguidas de una lámina de hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ se llaman arcillas del **grupo 2:2**, como la clorita y son las proveedoras de magnesio al suelo (Arias Jimenez, 2001).

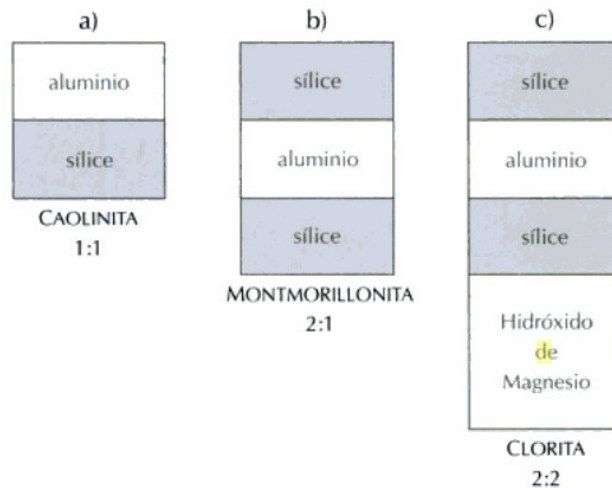
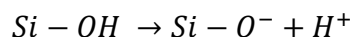


Figura 12. Representación gráfica de la composición de diferentes arcillas.

En consecuencia a lo expuesto anteriormente, es posible establecer que algunas arcillas como las del grupo 1:1 (Caolinita) poseen valores de CIC bajos y de manera contraria, las del grupo 2:1 (Montmorillonita) valores más altos. Si bien otros tipos minerales, como la arena, presentan capacidad de intercambio, esta es muy baja si se compara con la que presentan dichos minerales arcillosos o componentes orgánicos.

En las estructuras cristalinas de las arcillas (octaedros y tetraedros), cuando un ion de radio iónico similar y de menor valencia desplaza a otro elemento iónico de su posición original en la lámina, se produce un desbalance de cargas que le confiere una carga negativa neta. Este fenómeno se denomina sustitución isomórfica. Un ejemplo es el caso del Mg^{2+} que sustituye al Al^{3+} en una capa de octaedros. También se producen rupturas de enlaces (Fig. 13) en los bordes de las láminas, ya que los iones H^+ se pueden disociar de los grupos OH^- quedando la estructura cristalina con una carga negativa:



Este mecanismo varía con el cambio de pH de la solución del fango. Los dos tipos de cargas adquiridas permiten a las arcillas adsorber cationes del medio.

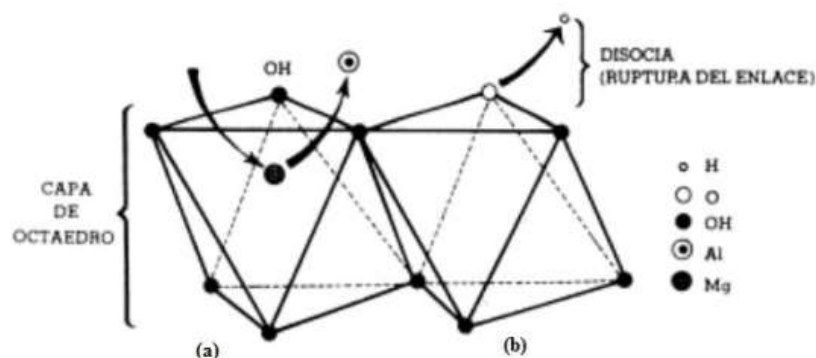
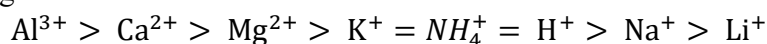


Figura 13. (a) Sustitución del ion Al^{3+} en la capa octaédrica de la estructura cristalina.
 (b) Disociación del H que formaba parte del grupo OH.

Las arcillas pueden retener cationes en su superficie externa, como la caolinita, cuya organización estructural y la unión de puentes de hidrógeno no permite su expansión y la captura interlamilar de cationes, (Pozo Rodríguez, González Yélamos, & Giner Robles, 2005) por lo que presenta una baja CIC. Este mecanismo de retención se llama adsorción y es un fenómeno de superficie. Otras arcillas pertenecientes al grupo de las esmectitas son capaces de retener cationes no sólo en su superficie sino también inter e intralaminarmente, lo cual les confiere un mayor valor de CIC.

El tipo de ion (catión) que es adsorbido por una arcilla dependerá de sus características. En general los iones divalente y trivalente (Al^{3+} , Mg^{2+}) son más fuertemente atraídos que los iones monovalentes (K^+ , Na^+). Un segundo factor que influye es el radio iónico y el grado de hidratación consecuente del ión: los iones de menor radio iónico se hidratan más (como el Ca^{2+}) y en consecuencia son adsorbidos conservando su esfera de hidratación, lo cual no sucede con aquellos de mayor radio iónico (K^+ , Na^+) que se hidratan menos. Por lo tanto, estos dos factores indican que la adsorción depende de la densidad de carga del catión, que es la carga dividida entre su volumen. Como regla general se puede establecer el siguiente orden de adsorción:



Un tercer factor es la concentración del ion en la solución del suelo o fango: como la adsorción se rige por principios de estequiometría química, a mayor concentración de un ion en el medio acuoso de la solución de suelo, mayor cantidad de él será retenido, hasta alcanzar su respectivo equilibrio químico.

La importancia de esta propiedad en fangos radica en la posibilidad de intercambiar iones, retirando los elementos tóxicos y nocivos de la interfase generada entre el fango y la piel (sudoración), y a la vez suministrar otros elementos que sean beneficiosos para el organismo (Pozo Rodríguez, 2015). Se han realizado diversas investigaciones estableciendo contacto entre fangos y una solución similar al sudor humano (compuesto principalmente por solución de NaCl), analizando posteriormente la composición de los lixiviados. En estos casos se han detectado sustancias procedentes de los fangos, asociadas a sus características y composición mineralógica, evidenciando así el intercambio que se produce entre estos materiales y las soluciones fisiológicas de contacto (Tateo & Summa, 2007). Por otra parte, se ha demostrado la incorporación de nutrientes desde las aguas de los sistemas de

maduración hacia el interior de las arcillas que pretenden usarse con propósitos terapéuticos. En ambas situaciones es un parámetro de relevancia la capacidad de intercambio de iones (Carretero , Pozo, Martín Rubi, Pozo, & Maraver, 2010).

Parte experimental

El método empleado para determinar CIC, se basa en el intercambio completo de los cationes originales por el complejo Cu (II) trietilentetramina, el cual es estable y de coloración azul (Meier , 1999). A continuación, se detalla el procedimiento.

- En sendos tubos de ensayo, se pesó 25 mg de cada muestra de fango previamente secado, a los cuales se adicionó 5 mL de agua destilada y se mezcló en vortex. Luego se añadió 3 mL de solución 0,01 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,01 M trietilentetramina disulfato (TEA), con posterior agitación en vortex
- Luego de 24 horas de contacto, se colocaron los tubos en centrífuga de alta velocidad (SORVALL RC 5C Plus Rotor SM-24) durante 15 min a 8000 rpm. Se separó el sobrenadante y se registró la absorbancia a 580 nm utilizando el espectrofotómetro UV – visible (T60) (Fig. 14).
- Para la cuantificación del complejo de cobre en el sobrenadante, se construyó una curva de calibración con soluciones de Cu-TEA en un intervalo de concentraciones de 0,001-0,008 M (Fig. 15).



Figura 14. Espectrofotómetro UV –Visible T60 *Quick Operation Guide*.

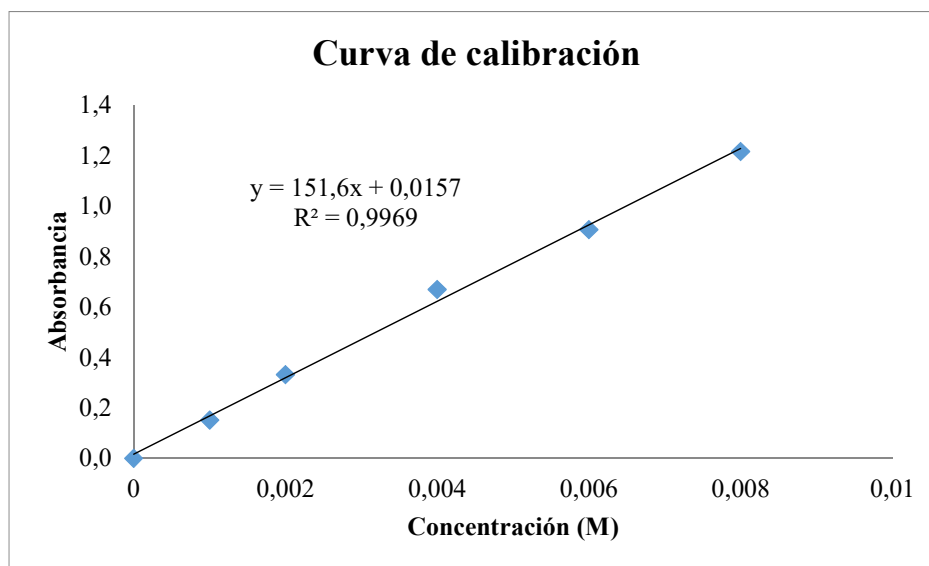


Figura 15. Curva de calibración de Cu-TED.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 16.

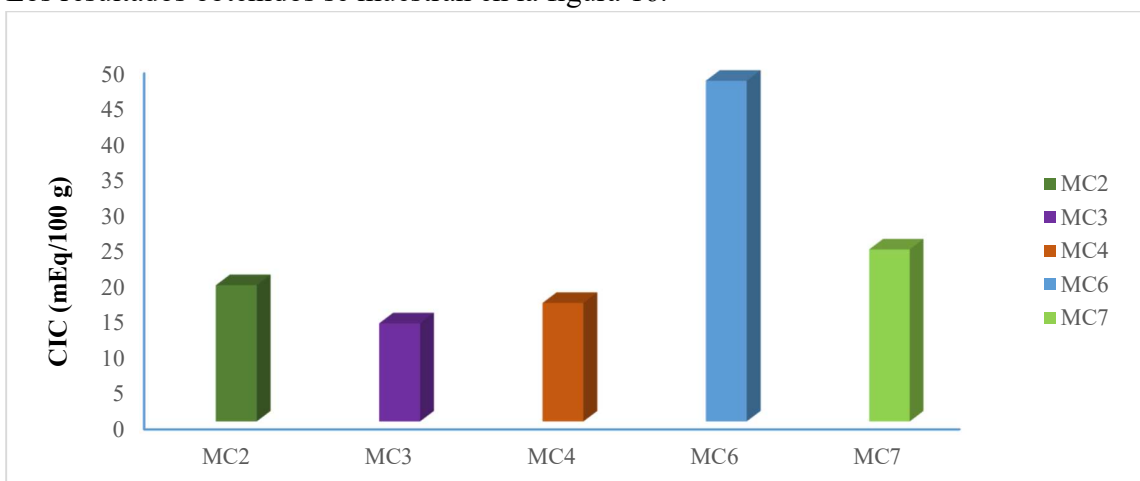


Figura 16. Capacidad de intercambio catiónico de las muestras de fangos.

Como consecuencia de la sustitución de cationes estructurales por otros cationes de diferente valencia se produce una carga residual en la superficie de las arcillas (sustitución isomórfica). La densidad de carga por unidad de superficie es una característica esencial a la hora de diferenciar entre los distintos tipos de arcillas. En este caso el gráfico muestra que la mayor capacidad de intercambio catiónico es de la muestra MC6. Dicho valor representa el doble del valor correspondiente a MC7, y más de tres veces el valor de MC3.

El valor de MC1 no fue detectado por el equipo de medición dado los bajos valores de la misma. Esta es otra propiedad pertinente a los caolines, algo que se logró visualizar en la espectroscopia IR de MC1. Por lo general los caolines poseen muy bajos valores de CIC dada su estructura perteneciente al grupo 1:1.

Se denominan arcillas con escasa actividad química (inertes) aquellas con bajo grado de sustituciones isomórficas. Entre ellas se encuentran el caolín, el talco y la sepiolita, cuya CIC es inferior a 15–20 meq/100 g. Las arcillas con mayor CIC son las esmectitas, también denominadas bentonitas o montmorillonitas. Cuando la carga superficial de una esmectita se compensa con cationes de Ca^{2+} se forman las esmectitas cálcicas (bentonitas cálcicas), mientras que cuando se compensa con cationes Na^+ , se forman las esmectitas sódicas (Castaing, 1998). A continuación, se presentan algunos valores de CIC de fangos y arcillas naturales determinados previamente en el grupo de trabajo (Maggio, 2016).

Tabla 2. Valores de capacidad de intercambio catiónico de fangos y arcillas naturales de análisis previos (Maggio, 2016)

Muestra	CIC (meq/100 g)
CH1	23,35
CH2	18,80
M6	12,34
LSM	5,79
CATAE	83,14
APM	6,50

MC2 posee un valor de CIC similar a las muestras obtenidas de laguna Mar chiquita. Este valor de CIC se puede explicar sabiendo que se han encontrado trazas de mica, compuesta por las arcillas illita y muscovita. La arcilla illita no es expandible, pero presenta alta sustitución isomórfica en tetraedros, lo cual le otorga un valor medio de CIC si la comparamos con las arcillas expandibles (esmectitas) y las no expandibles con baja sustitución isomórfica (caolinitas) (Conti, 2011). La CIC de MC3 es similar a la del fango M6, que es producto de una mezcla de APM y CATAE, madurados en una pileta de maduración de la ciudad de Copahue.

Colorimetría

Es habitual considerar el color como una propiedad de los objetos, mediante él se puede conocer la composición de una disolución y, comparando con patrones, se puede determinar la concentración de muchas sustancias. Sin embargo, los objetos pierden sus colores y se hacen invisibles si no reflejan, difunden o transmiten energía radiante lo que prueba que el color es una propiedad de la luz.

Como es posible medir, mediante un espectrofotómetro, la distribución espectral de la energía radiante, y como el color de una radiación está relacionado estrechamente con su composición espectral, algunos consideran el color como una propiedad física de la energía radiante.

La luz que viene del Sol es blanca y ambas radiaciones, visibles e invisibles, se clasifican en una sola escala de valores. Cualquier objeto golpeado por la luz actúa como espejo que refleja, en parte o totalmente absorbiendo la radiación. El color de los suelos y arcillas guarda una estrecha relación con los componentes sólidos: materia orgánica, textura,

composición mineralógica, morfología, presencia de carbonatos y sales, que dotan a los materiales de su color característico.

Parte experimental

La medición de color de las muestras se llevó a cabo con un fotolorímetro Minolta modelo CR 40 (Fig. 18), utilizando el iluminante C y 2° de ángulo de observador. El instrumento se estandarizó con una placa cerámica blanca. Cada muestra se colocó en un vial de vidrio en la misma cantidad y se realizó la medición de color sobre un fondo blanco. Se registraron los parámetros L^* , a^* , b^* del espacio CIELab, donde L^* indica luminosidad, y se define como la capacidad de reflejar la luz, que varía desde el color negro al blanco [0-100]. Luego la cromaticidad (a^*) sobre un eje que va del verde (-) al rojo (+) y b^* cromaticidad sobre un eje que va del azul (-) al amarillo (+), tal como se muestra en la Figura 17.

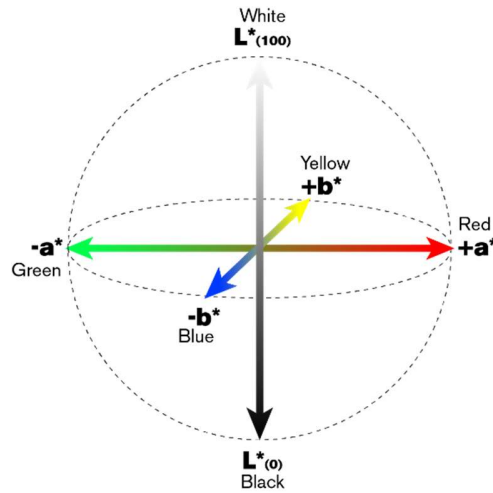


Figura 17. *Espacio de color CIELab.*

A partir de estos valores numéricos antes mencionados, se calcularon las funciones de color “croma” (C_{ab}^*) y el “ángulo de tono” (h_{ab}) usando las siguientes ecuaciones:

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

$$h_{ab} = \arctg \left(\frac{b^*}{a^*} \right)$$

El espacio CIELab, (también conocido como CIELab) fue establecido por la Comisión Internacional de L’Eclairage (CIE, 1978), donde se definen las magnitudes colorimétricas que se derivan matemáticamente de los valores triestímulo y pueden considerarse una respuesta de los observadores patrones a un estímulo luminoso. Tratando de imitar a los observadores reales, estas respuestas dependen del tipo de estímulo y del blanco de referencia (Domínguez Soto, Román Gutierrez, Prieto Garcia , & Acevedo Sandoval, 2012).



Figura 18. Fotocolorímetro Minolta CR 400.

Resultados y discusión

En la tabla 3, se exponen las medidas obtenidas por el fotocolorímetro y los valores calculados a partir de las expresiones antes mencionadas.

Tabla 3. Parámetros del espacio CIELab obtenidas para las muestras de fangos.

Muestra	L*	a*	b*	C*ab	h _{ab} (°)
MC1	87,04	-0,76	4,52	4,58	80,51
MC2	54,16	0,56	8,64	8,66	86,32
MC3	68,14	-1,30	8,05	8,15	80,83
MC4	69,52	-1,42	7,76	7,88	79,62
MC6	69,00	-1,97	11,15	11,32	80,01
MC7	46,09	1,26	4,10	4,29	72,92

Con base a los resultados, es posible observar que la luminosidad en las muestras varió en un rango desde 46,09 a 87,04; el mayor valor corresponde a MC1 y el menor a MC7 respectivamente. Esto puede deberse a la coloración de ambas muestras, dado que MC1 posee un color gris y MC7 un color más cercano al negro.

Los valores de a* y b* se sitúan en un rango de -60 a 60; en este caso los valores negativos de a* representan una leve desviación hacia el verde, según el espacio de color del CIELab. De las muestras analizadas hay dos de ellas que posee un valor de a* positivo, MC2 y MC7, esto indica una clara desviación hacia el rojo, por este motivo podemos decir que dicha muestra presenta un color más intenso que las demás. Como todos estos resultados se encuentran cercanos al cero, se tiene predominancia del color gris. Los valores de b* para las distintas muestras son positivos, con lo cual es posible establecer que se encuentran sobre la coordenada del amarillo. El menor valor de dicha variable corresponde a MC7 y el mayor a MC6.

La función croma (C*) también se conoce como saturación y expresa la separación al centro (eje de claridad L*) del sistema tridimensional de color. Esta función crece a medida

que disminuyen los grises. El mayor valor para las distintas muestras lo obtuvo MC7, y el valor más pequeño MC6.

El tono angular (h_{ab}) expresa el color básico de un objeto (rojo, violeta, azul, verde, amarillo, naranja, o púrpura). Para estímulos cromáticos varía entre 0° y 360° y para estímulos acromáticos es una magnitud no definida ($a^*=0$, $b^*=0$). En el estudio realizado, MC2 cuenta con el mayor valor de h_{ab} y por su parte MC7 con el menor. Con base en el análisis cualitativo en función de los datos obtenidos, es posible indicar que MC7 posee mayor capacidad de absorción de la radiación electromagnética, lo cual es sumamente positivo en un producto cosmético o terapéutico, dado que le otorga la posibilidad de absorber energía cuando se está expuesto a la radiación solar, para luego transferir dicha energía a la persona que se aplica este producto, por lo que es deseable para estas arcillas, que presenten valores altos de capacidad de absorción de la radiación. La absorción de luz se relaciona de forma inversa con la luminosidad. Las muestras que presentaron mayor luminosidad fueron MC1 y MC4 lo que indica una mayor tasa de reflexión de la radiación, y esto condice a simple vista con el color de las mismas, blanco y gris respectivamente.

Se observa que el fango MC7 presenta mayor capacidad de absorción de la luz (menor luminosidad) seguido por MC2, absorbiendo la mayor parte de las radiaciones electromagnéticas que inciden sobre la superficie, lo cual le otorga el color gris característico. Como conclusión se establece que MC7 posee mejores parámetros que el resto de las muestras analizadas, en base a que cuenta con los valores más bajos de C^* y L^* .

Con el fin de realizar una comparación con fangos naturales, se detallan en la Tabla 4, los valores obtenidos en trabajos previos (Maggio, 2016).

Tabla 4. Parámetros del espacio CIELAB obtenidos para fangos naturales y madurados (Maggio, 2016).

Muestra	L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	h_{ab} ($^\circ$)
CH1	58,41	-0,42	8,49	8,50	92,83
CH2	55,79	-0,06	8,13	8,13	90,46
M6	59,16	0,23	6,05	6,05	87,82
LSM	61,10	-0,53	6,56	6,58	94,62

Comparando los parámetros de color de las muestras estudiadas con el fango de la laguna sulfurosa madre (LSM), observamos que la muestra MC4 posee los valores más cercanos a LSM, a su vez posee buenos valores de luminosidad y croma. Por ende, es posible afirmar que cuenta con valores propicios para su aplicación. Por su parte, el fango madurado M6 posee parámetros de color similares a MC2 cuyo origen es el de laguna Epecuén.

Cinética de enfriamiento

Los peloides son empleados como agentes terapéuticos a nivel mundial. Por este motivo, para que un peloide o pasta de arcilla pueda usarse en peloterapia, se requiere que cumpla ciertas condiciones, como una cinética de enfriamiento lenta, alta capacidad de

intercambio catiónico, retención elevada, fácil manipulación y agradable al tacto (Veniale, 1999).

De todas estas propiedades, la cinética de enfriamiento es una de las más importantes, ya que el calor aportado por el peloide es también un agente terapéutico, y por tanto para muchas aplicaciones el peloide debe mantenerse a una temperatura superior a la temperatura corporal durante el tiempo de aplicación en el paciente.

Las tasas de enfriamiento de los peloides no solo dependen del tamaño de las partículas de la fase sólida, sino de la estructura interna de cada mineral que condiciona su capacidad de hidratación e hinchamiento; así las arcillas esmectíticas y dentro de ellas la saponita son las que presentan una menor tasa de enfriamiento, inferior a illitas, caolinitas y sepiolitas (Legido, Medina, Mourelle, Carretero, & Pozo, 2007).

La pérdida de calor se produce fundamentalmente por conducción, ya que la convección en los peloides es extremadamente baja, aunque directamente proporcional al contenido en agua, y la irradiación térmica es prácticamente despreciable (San Martín Bacaicoa & Armijo Valenzuela, Curas balnearias y climáticas: talasoterapia y helioterapia, 1994).

La evolución experimental del descenso térmico de un peloide recibe el nombre de cinética del enfriamiento; (Veniale, y otros, 2004) consideró el descenso térmico que experimentaba el peloide tras 20 minutos de aplicación, indicando que su valor depende de la capacidad de retención de agua del peloide.

En un peloide, se considera al agua como el principio activo responsable de su acción termoterápica debido a su gran calor específico, mientras que la fase sólida se la considera como el excipiente que le sirve de vehículo, mejorando su eficacia y tolerancia por el paciente, al moderar la transmisión de calor, con una textura y sensación agradable al aplicarlo sobre la piel (Maraver Eyzaguirre, Armijo Suarez, & Armijo Castro, 2008)

Con base a lo que establece (Armijo F., 2015), los excipientes son “aquellas materias que se añaden a los principios activos para servirles de vehículo, posibilitar su preparación y estabilidad, modificar sus propiedades organolépticas o determinadas propiedades fisicoquímicas y mejorar su biodisponibilidad” (p.147). Los excipientes mejoran la eficacia y la tolerancia de los principios activos.

El elevado calor específico del agua, 4,179 J/g °C a 25 °C, y también su elevado coeficiente de conductividad térmica, hace imposible aplicarla directamente a un paciente a una temperatura de 45 °C, que es una temperatura habitual de aplicación del fango. Por otro lado, los compuestos sólidos que entran a formar parte de los peloides (como la arcilla, el óxido de aluminio, el óxido de hierro, el óxido de magnesio, etc.) tienen un calor específico entre 4 y 6 veces menor que el agua. Por lo tanto, la capacidad calorífica en los peloides es tanto más baja cuanto mayor es el componente mineral y está directamente relacionada con la hidratación (Maraver Eyzaguirre, Armijo Suarez, & Armijo Castro, 2008).

El estudio del calor específico a diferentes temperaturas, muestra que cuanto más alto es el porcentaje de filosilicatos de la muestra, más alto es el calor específico, aspecto más que importante cuando se requieren efectos termoterápicos (Gómez, y otros, 2011).

De todas estas investigaciones se puede deducir que la caracterización del peloide es imprescindible para poder predecir su comportamiento térmico y que, tanto la arcilla o

sustrato inicial del que se parte, como el tipo y cantidad de agua utilizada en su preparación, son factores de gran relevancia que se deben tener siempre en cuenta.

La cesión de calor de los fangos se rige por la ley del enfriamiento de Newton, en la que la velocidad de pérdida de temperatura de un cuerpo caliente (fango) es proporcional a la diferencia entre su temperatura y la del foco frío, que es el paciente que mantiene fisiológicamente su temperatura a unos 36 °C. La ecuación de Newton se cumple cuando la diferencia de temperaturas entre el foco caliente y el foco frío no es demasiado grande tal como ocurre en los peloides-pacientes.

La ley de Newton sigue la ecuación diferencial:

$$\frac{dT}{dt} = -k \cdot (T - T_0)$$

Siendo,

- ✓ T la temperatura instantánea del cuerpo que se enfría, que en este caso es el fango.
- ✓ T₀ la temperatura del foco frío, en este caso el paciente.
- ✓ k es una constante que define el ritmo de enfriamiento del fango.

La solución a esta ecuación diferencial es:

$$T(t) = T_0 + A \cdot e^{-k(T-T_0)}$$

En la que:

- ✓ A es la amplitud térmica, diferencia entre la temperatura inicial del peloide (T_i) y la del paciente (T₀),

$$A = T_i - T_0$$

- ✓ k será igual a 1/tr, donde tr se denomina tiempo de relajación y se define como el tiempo necesario para que la magnitud en decrecimiento exponencial T(t), disminuya su valor inicial T_i, en un 63,22 % de la amplitud A. Un valor grande del tiempo de relajación, t_r, indica una menor velocidad de cesión de calor. Conociendo la velocidad de enfriamiento k, para un fango en particular, también es posible obtener el calor específico, tal como se describe a continuación.

Parte experimental

A continuación, se llevó a cabo la construcción de las curvas de enfriamiento de algunas de las muestras.

- ✓ En un tubo de ensayo de 50 mL, se pesó una determinada cantidad de material.
- ✓ Se tapó el tubo y se comenzó a aumentar la temperatura del mismo en un baño de agua caliente hasta los 60 °C aproximadamente, para ello se utilizó un sensor de temperatura en contacto con el fango.

- ✓ Se sumergió el tubo con la muestra en el baño termostático regulado a 35 °C (Fig. 19).
- ✓ Iniciar la lectura con el programa Testo.

Para graficar cada curva de enfriamiento se utilizó el rango de valores entre 45 y 34 °C.



Figura 19. Baño termostático y equipo de medición de temperatura (equipo Testo).

La curva temperatura vs tiempo, se obtiene gráficamente y de ella se halla la ecuación que mejor se ajusta a dicha curva experimental, que en este caso fue una linealización (Ferrand & Yvon, 1991). De esta manera resulta posible obtener la velocidad de enfriamiento para cada muestra (Fig. 20).

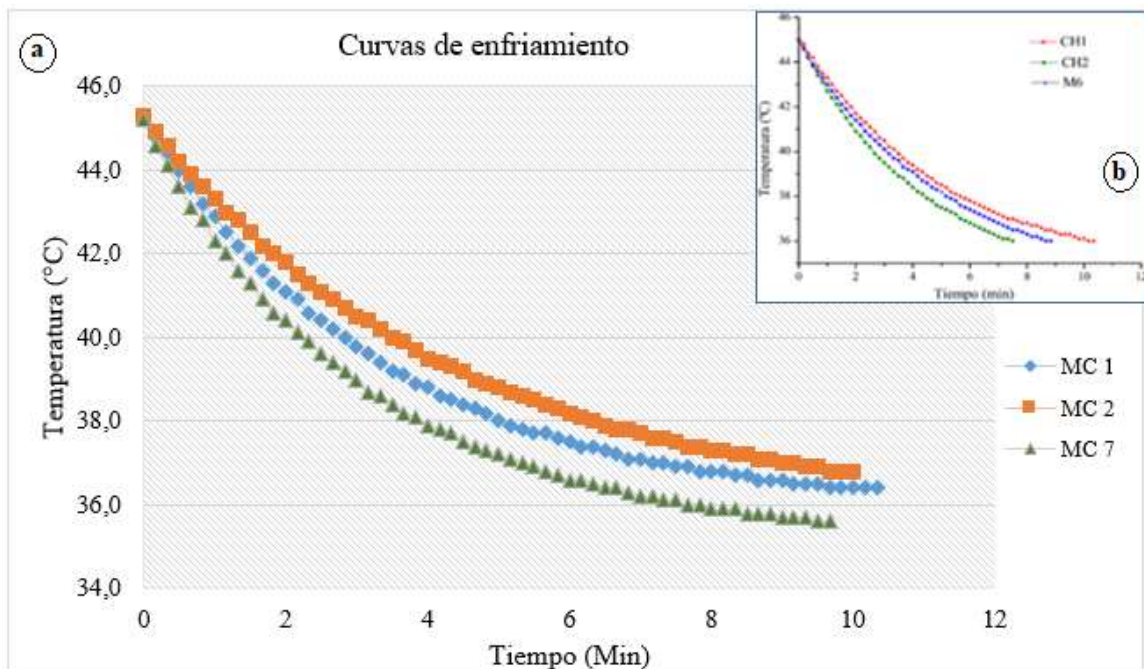


Figura 20. (a) Curvas de enfriamiento de las muestras comerciales MC1, MC2 y MC7.
(b) Curvas de enfriamiento de las muestras naturales CH1, CH2 y M6.

Determinación calor específico de los peloides

La ecuación que describe el intercambio de calor entre un cuerpo caliente en contacto con un cuerpo frío está dada por:

$$T - T_{min} = (T_{max} - T_{min}) \cdot e^{-kt}$$
$$\text{siendo } k = \frac{p}{C_k}$$

Donde T es la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) en un momento determinado en el tiempo t (minutos), T_{max} es la máxima temperatura alcanzada, T_{min} es la mínima temperatura, p es la constante del equipo, que debe ser determinada, y C_k ($\text{J}/^{\circ}\text{C g}$) la capacidad calorífica de la muestra.

Para linealizar esta ecuación y poder realizar su gráfica, se toma logaritmo natural a ambos lados:

$$\ln(T - T_{min}) = -kt + \ln(T_{max} - T_{min})$$

Al representar $\ln(T - T_{min})$ en función de t , se obtiene la pendiente de valor k , si se conoce el valor de C_k para la sustancia analizada, es posible calcular el valor de p , el cual es necesario averiguar para las determinaciones.

Curva de enfriamiento bentonita

La pasta de bentonita al 20% es utilizada como referencia para determinar la constante p característica del equipo utilizado

$$p = C_p \cdot m \cdot k \quad (1)$$

Siendo C_p ($\text{J/g } ^{\circ}\text{C}$) el calor específico de la pasta de bentonita, m es la masa (g) y k la constante de enfriamiento determinada a partir de su curva de enfriamiento. El calor específico de la pasta se puede calcular como:

$$p = X_b \cdot C_b + X_a \cdot C_a \quad (2)$$

Donde X_b es la fracción de bentonita y X_a es la del agua, C_b , es el calor específico de la bentonita y C_a el correspondiente al agua. Además, la capacidad calorífica (C_k) se define como

$$C_k = C_p \cdot m \quad (3)$$

Parte experimental de la curva de calibración de la Bentonita

Se preparó una mezcla de agua y bentonita al 20% en masa. Para lograr una mezcla homogénea, se lo dejó estacionar durante una semana, de manera tal que la bentonita se hidratara completamente. Luego, se pesó aproximadamente 40 g de la pasta (el valor se registra exactamente a la cuarta cifra decimal) en un tubo de plástico de 50 mL, utilizando

balanza analítica electrónica, y se llevó a cabo el procedimiento de la curva de enfriamiento detallada anteriormente. Esta experiencia se hizo por duplicado.

A partir de la expresión matemática de la curva se obtiene la pendiente k , siendo el calor específico del agua ($C_{pa} = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$) y calor específico de la bentonita ($C_{pben} = 0,77 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$), obtenidas de bibliografía, y los valores experimentales de temperatura, es posible determinar la capacidad calorífica y la constante p , del equipo.

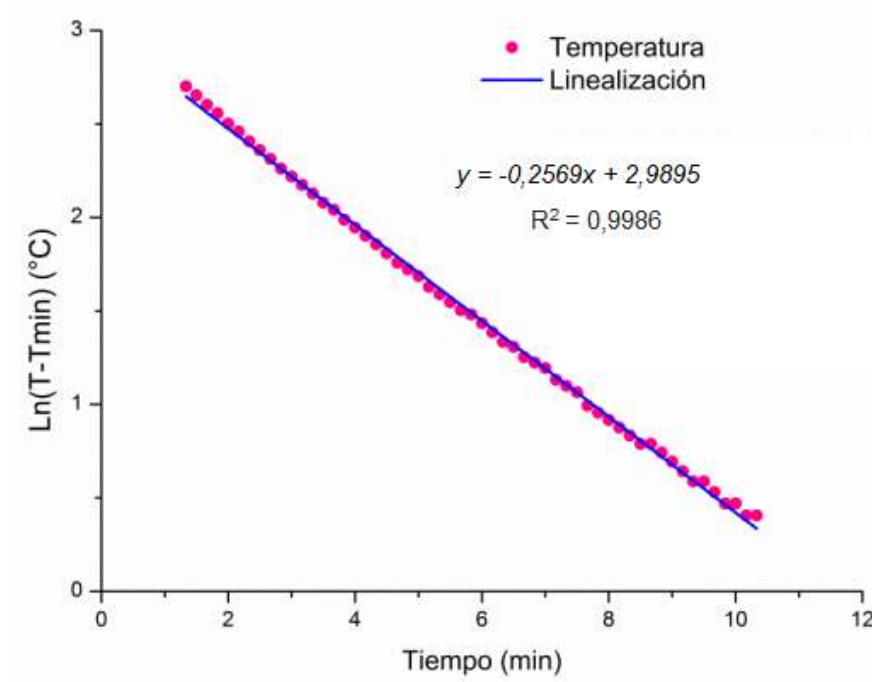


Figura 21. Linealización de la curva de enfriamiento de la Bentonita.

La muestra de bentonita presenta la siguiente recta:

$$y = -0,2569x + 2,98952$$

Teniendo el valor de $k = 0,2569$ y el valor del calor específico total $C_p = 3,498 \frac{\text{J}}{\text{g } ^\circ\text{C}}$.

La capacidad calorífica es: $C = \left(3,498 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}\cdot\text{g}}\right) \cdot 39,6471\text{g} = 138,68 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}}$ y de la ecuación anterior la constante del equipo, $p = 35,63 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}}$.

Obteniendo el dato de la constante del equipo que es $35,91 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$ se calcula el valor de calor específico de MC1. Los cálculos del calor específico de MC7 se encuentran en el anexo.

Calor específico MC1

Se pesó el peloide MC1 en un tubo de plástico, luego se llevó al baño termostático para el cálculo del calor específico, y finalmente se linealizó la curva obteniendo la siguiente recta:

$$y = -0,2055 x + 2,2115$$

Finalmente se realiza el siguiente cálculo:

$p = k \cdot C_{kf}$; donde "p" es la constante del equipo

$$C_{kf} = \frac{p}{k} \Rightarrow C_{kf} = \frac{35,63 \frac{J}{^{\circ}C}}{0,2055} = 173,38 \frac{J}{^{\circ}C}$$

Luego

$$C_{pf} = \frac{C_{kf}}{m} \Rightarrow C_{pf} = \frac{173,38 \frac{J}{^{\circ}C}}{45,20 g} = 3,84 \frac{J}{gr^{\circ}C}$$

Donde:

C_{pf} : Calor específico de MC1.

C_{kf} : Capacidad calorífica de la mezcla fango – agua.

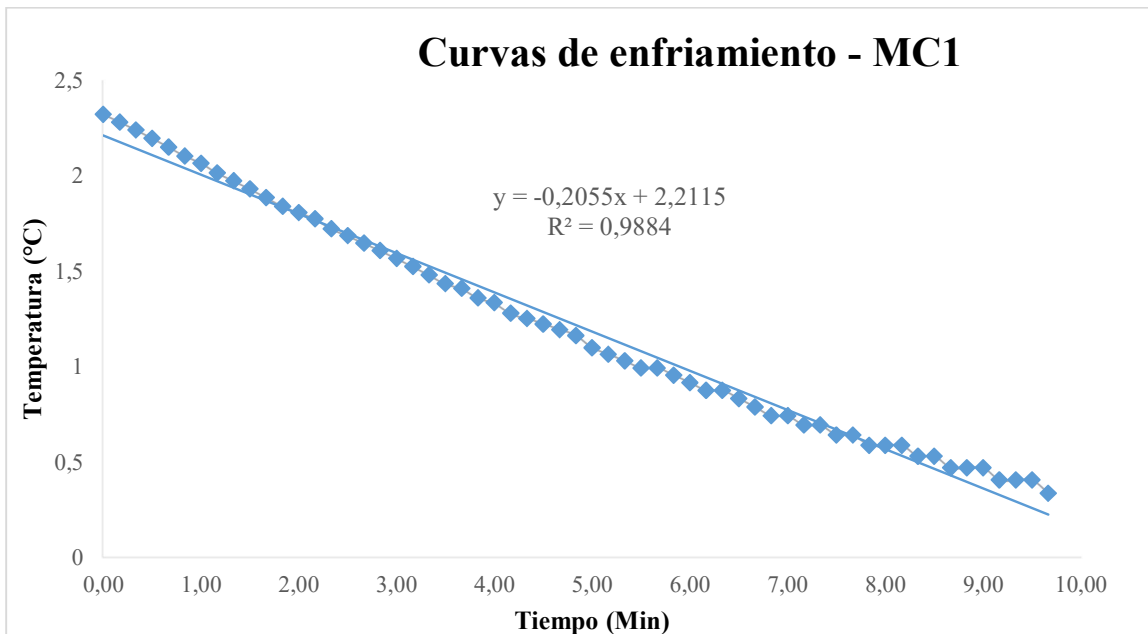


Figura 22. Linealización de la curva de enfriamiento para MC1.

Resultados y discusión

Con base en los resultados que se presentan en la Fig. 20, es posible concluir que la muestra con menor velocidad de enfriamiento es MC2, luego le sigue MC1 con una curva muy similar, y por último la muestra que presenta la mayor velocidad de enfriamiento es MC7. Por otra parte, las muestras analizadas presentan una curva de enfriamiento similar a las muestras naturales.

MC1 presenta el calor específico más elevado, esto probablemente se puede asociar a un mayor contenido de agua en la misma. Por otro lado, la muestra MC1 posee un valor de calor específico 1,5 veces más grande que la muestra MC7, siendo que ambas son caolines. Probablemente esto se deba a que la muestra MC7 no es un caolín puro dado que contiene sustancias agregadas que pueden modificar su calor específico.

Comparando las muestras M6 y MC7 podemos observar valores de calor específico similares, 3,11 y 2,70 respectivamente. Esto se debe probablemente a que ambos fangos, provienen del sistema termal Copahue.

Por otro lado, si se compara CH1, CH2 y MC7 se observa que las muestras poseen valores de calor específico similares (Tabla 5), lo cual nos hace concluir que el origen de cada fango (Sistema lacustre vs sistema volcánico) no influye de manera directa en el valor del calor específico.

Tabla 5. Calores específicos de fangos naturales y madurados (Maggio, 2016).

Muestra	Calor específico (J/g °C)
MC1	3,84
MC7	2,70
CH1	3,22
CH2	2,82
M6	3,02

Espectroscopia Infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia es la ciencia que estudia las interacciones que suceden entre la radiación y la materia. Los métodos espectroscópicos de análisis miden la cantidad de radiación producida o absorbida por las especies atómicas o moleculares que se analizan.

Los métodos espectroscópicos cubren todo el espectro electromagnético, y los mismos se clasifican de acuerdo con la región del espectro electromagnético que se utiliza para hacer la medición. Estas regiones incluyen los rayos γ , X, ultravioleta (UV), visible, infrarrojo (IR), microondas y radiofrecuencias (RF).

La interacción entre la radiación y la materia puede provocar tres fenómenos: absorción, transmisión y reflexión. Las técnicas convencionales de IR miden la absorbancia o transmitancia de la muestra cuando incide una radiación electromagnética.

Un espectrómetro infrarrojo emite un interferograma el cual representa la lectura de luz de “salida” en función de la posición del espejo, tal como se muestra en la Figura 23. El espectrofotómetro IR aplica el método de transformada de Fourier, el cual convierte los datos en bruto obtenidos por el equipo en un espectro de fácil lectura. Un ejemplo de un

interferograma transformado en un espectro infrarrojo se presenta en la Figura 24. (Lin, Rasco, Cavinato, & Al Holy, 2009)

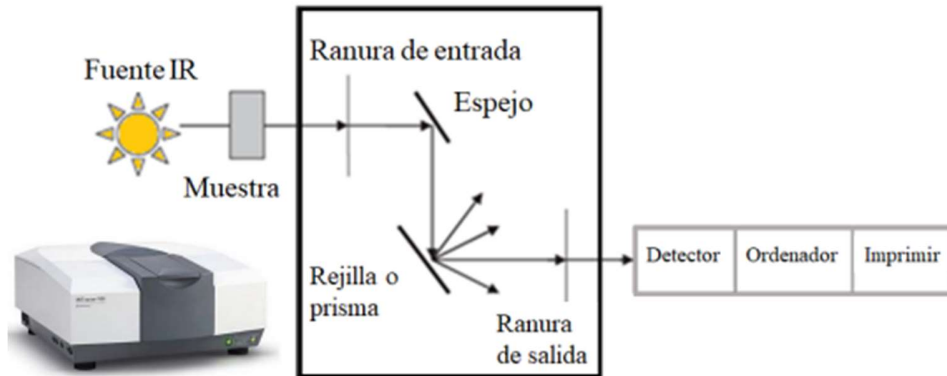


Figura 23. Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro infrarrojo.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utiliza para mejorar la resolución de bandas obtenidas en un espectro de FTIR. Se utilizan los procedimientos de la primera y segunda derivada. La primera derivada provoca en una banda un incremento mejorando su observación. La segunda derivada origina, para cada banda u hombro en el espectro de FTIR, bandas negativas, lo que mejora su resolución. La ventaja del ajuste por derivadas se puede apreciar de mejor manera en espectros complejos de FTIR en donde se dificulta su interpretación cualitativa o cuantitativa (Mendez, 2018).

La espectroscopia IR sirve para identificar un mineral, funciona de manera similar a una “huella digital” para poder clasificarlos. Sumado a esto dicho estudio brinda información acerca de la estructura y posibles sustituciones isomórficas presentes (Roca Jalil, 2015).

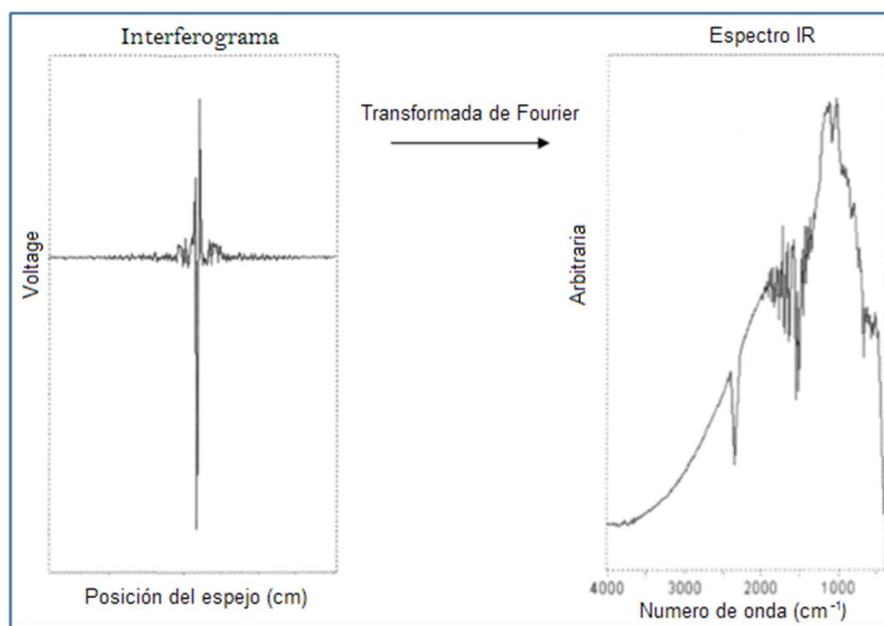


Figura 24. Interferograma convertido en un espectro infrarrojo mediante la transformada de Fourier.

Parte experimental

A diferencia de las lecturas tomadas con espectrofotómetro UV-Visible, las de IR se toman partiendo de una pastilla que se arma triturando y mezclando el material de interés en bromuro de potasio (KBr, transparente al infrarrojo) hasta conseguir una mezcla homogénea a una concentración de la muestra de 1% en masa. La mezcla obtenida se coloca entonces en un molde, y se la somete a una presión de 8 Ton cm^{-2} con ayuda de una prensa que permite obtener un disco translúcido: pastilla que posteriormente se coloca en el porta muestras propio del equipo, espectrofotómetro Infracum FT-08. Finalmente, la pastilla es irradiada por una fuente de radiación IR que utiliza 2 haces: uno pasa por la muestra, y el otro es el haz de referencia. La frecuencia absorbida por la muestra es medida mediante un detector.

Resultados y discusión

A continuación, se presentan los espectros IR de las seis muestras de fangos estudiadas (Fig. 25 a Fig. 30)

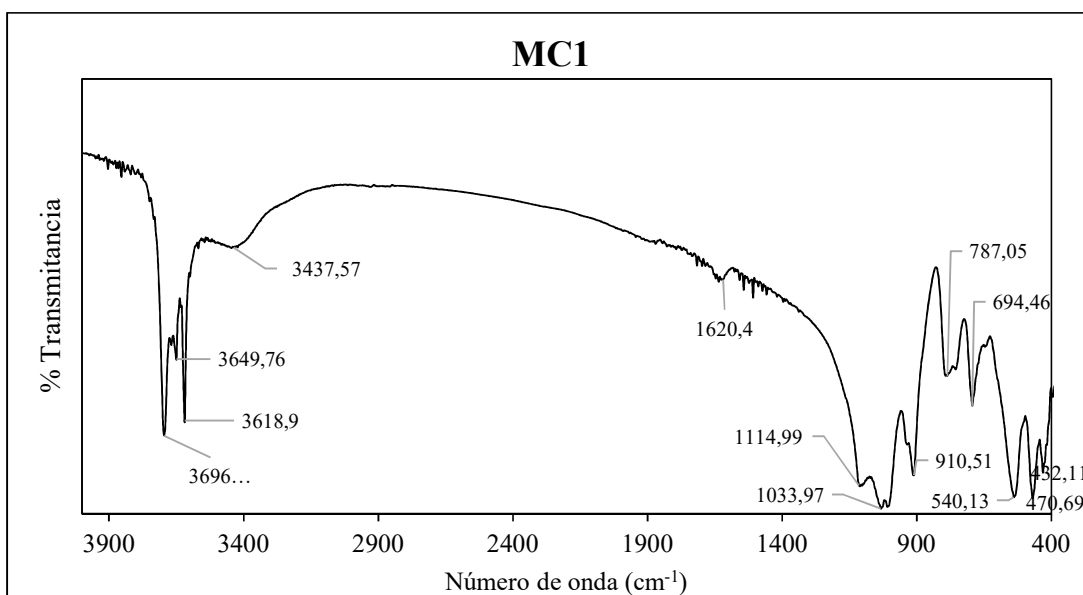


Figura 25. Espectro infrarrojo de MCI.

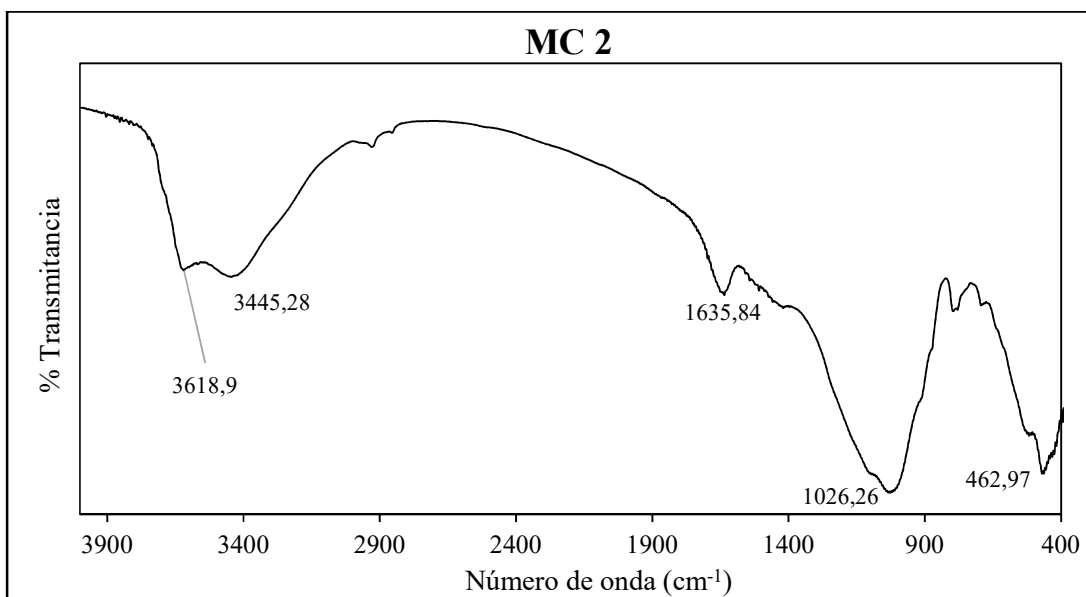


Figura 26. Espectro infrarrojo de MC2.

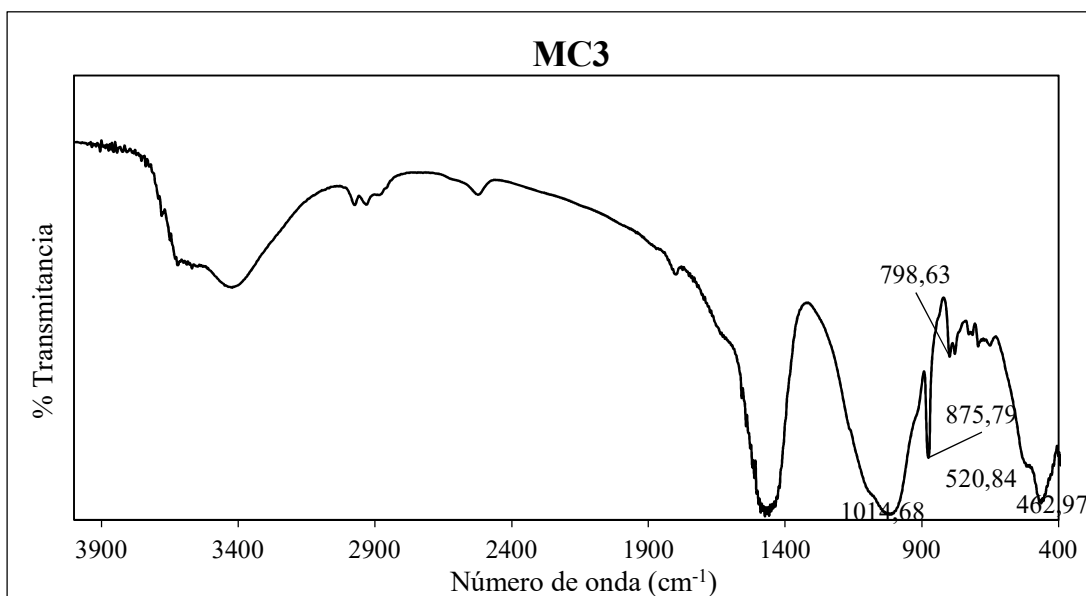


Figura 27. Espectro infrarrojo de MC3.

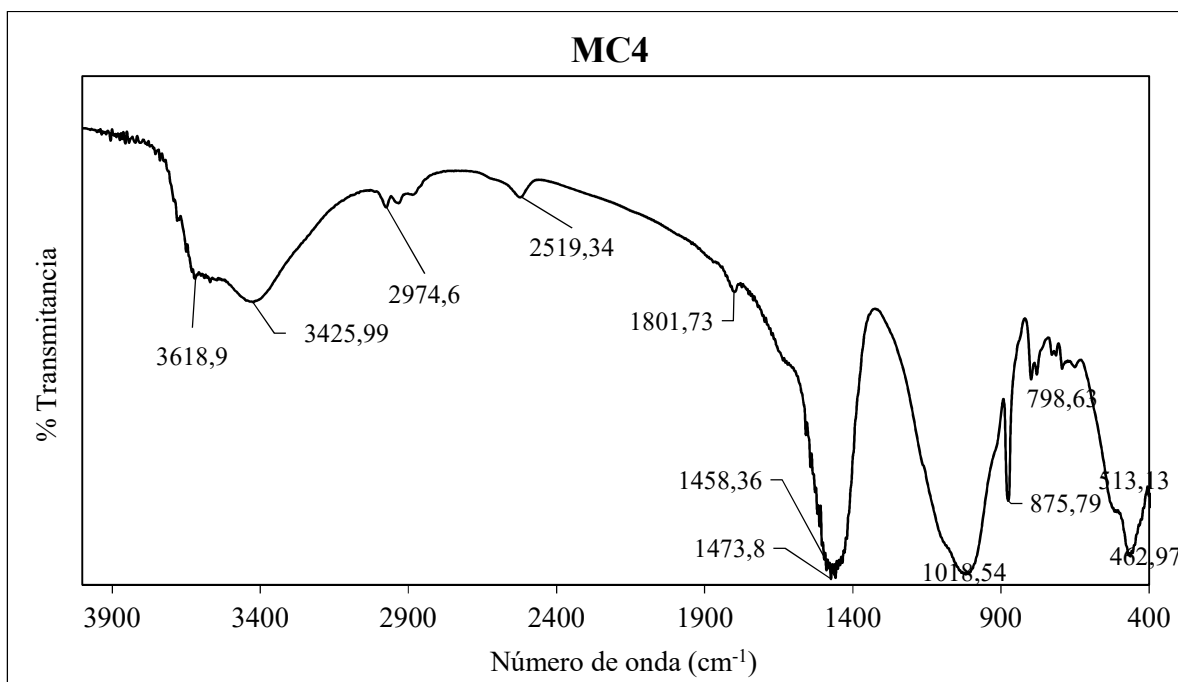


Figura 28. Espectro infrarrojo de MC4.

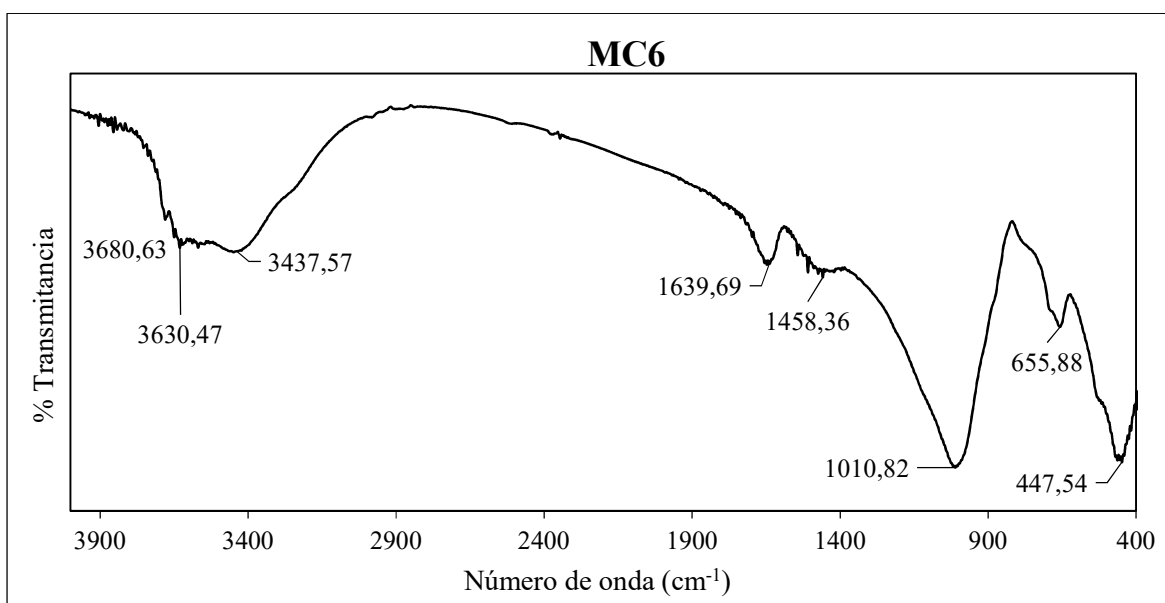


Figura 29. Espectro infrarrojo de MC6.

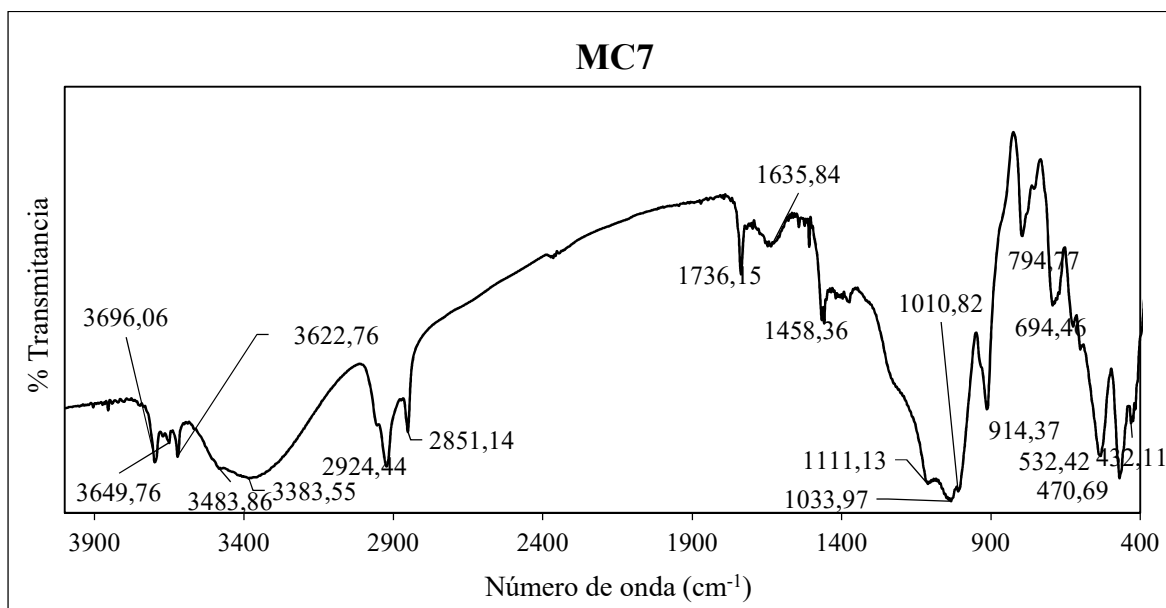


Figura 30. Espectro infrarrojo de MC7.

En la tabla 6, se presentan los valores de las principales señales para cada una de las muestras.

Tabla 6. Principales señales de las muestras de fangos estudiadas.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Enlace	Muestra
3696 - 3618	Estiramiento de los grupos oxidrilos (OH) internos	MC1, MC2, MC3, MC4, MC6, MC7
3630 - 3422	Tracción O - H del agua.	MC1, MC2, MC3, MC4, MC6, MC7
2975 – 2924	Banda de combinación de NH ₄	MC3, MC4, MC7
1800	Característico de CO ₃ ²⁻	MC3, MC4, MC7
1640	Deformación O – H	MC1, MC2, MC6, MC7
1400	Característico de grupos CO ₃ ²⁻	MC3, MC4, MC7
1034 – 1011	Estiramiento en el plano Si – O Cuarzo	MC1, MC2, MC3, MC4, MC6, MC7
915 – 876	Deformación Al-Al-OH	MC1, MC3, MC4, MC7
799 – 783	Estiramiento Si - O Cuarzo	MC1, MC3, MC4, MC7
694 – 650	Deformación Si – O	MC1, MC2, MC6, MC7
530 – 510	Deformación Al – O - Si	MC1, MC3, MC4, MC7
470 – 430	Flexión Si – O Cuarzo	MC1, MC3, MC4, MC6, MC7

Las muestras MC2, MC3 y MC4 muestran señales características propias de una esmectita, en este caso bentonitas con impurezas de cuarzo. En el caso de la muestra MC6 la misma presenta una primera zona de vibraciones entre 3700 y 3400 cm^{-1} que es característica de estiramientos del enlace O-H. La señal 3680 cm^{-1} pertenece al estiramiento del enlace O-H estructural en la red de caolinita, lo que confirma la presencia de este mineral como impureza (Torres, Carriazo, & Sanabria, 2013). En función de esto, es posible establecer que se trata de una esmectita con impurezas de cuarzo y caolinita.

Por otro lado, las muestras MC1 y MC7 presentan señales propias de un caolín. A continuación, algunas señales particulares de la caolinita (Blanco, Herrero, Mendioroz, & Pajares, 1988).

- Entre 3618 cm^{-1} y 3696 cm^{-1} atribuidas a la vibración de estiramiento OH de grupos hidroxilo estructurales.
- Entre 3422 cm^{-1} y 3630 cm^{-1} atribuidas a la tracción OH del agua.
- Entre 876 cm^{-1} y 915 cm^{-1} atribuidas a la deformación Al-Al-OH.
- Entre 510 cm^{-1} y 530 cm^{-1} atribuidas a la deformación Al-O-Si.
- Entre 430 cm^{-1} y 470 cm^{-1} atribuidas a la tensión Si-O.

Por otro lado, estas muestras presentan en promedio señales en $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ las cuales se asocian al estiramiento, flexión y balanceo de los enlaces Si – O. Los distintos modos vibracionales de los enlaces Si – O, fueron descritos por Farmer, indicando que correspondían al cuarzo (Farmer, 1974).

En las muestras MC3, MC4 y MC7 se presentan señales de estiramientos asimétricos y simétricos del grupo $-\text{CH}_2$ correspondiente a las bandas 2924 cm^{-1} y 2975 cm^{-1} respectivamente. Además, en estas muestras se registran señales en $\sim 1470 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ que se asocian a vibraciones de flexión (tijera) del $-\text{CH}_2$.

En dichas muestras también se aprecia una señal a la altura de $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ la cual es característica de la presencia de grupos CO_3^{2-} . En algunos casos se puede dar que aparezcan bandas de combinación como sucede en estas muestras $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$. Estas bandas surgen de la suma o diferencia de dos o más vibraciones fundamentales, por lo tanto, la energía de vibración y por ende su banda de absorción, pueden ser influidas por otras vibraciones de la molécula.

Para el caso de MC7 se detectan señales entre 2800 y 2950 cm^{-1} que podrían atribuirse a la presencia de amonio, en este caso la banda de combinación de NH_4^+ , aunque no se ha encontrado suficiente evidencia para aseverar esto.

Comparando los espectros M6 y MC7 deberíamos observar cierto grado de concordancia entre los espectros dado que ambos provienen del sistema termal Copahue, por el contrario, se observa que las señales concordantes son escasas, de hecho, podríamos citar dos señales similares: el estiramiento en el plano Si – O cuarzo en torno a los 1034 – 1011 cm^{-1} y la deformación Al-Al-OH en torno a los 915 – 876 cm^{-1} por lo que es posible concluir que ambos espectros son muy diferentes. Cabe aclarar que MC7 al ser una formulación comercial cuenta con productos agregados que modifican el espectro IR.

Determinación de humedad relativa: Adsorción de Agua

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

Para obtener este tipo de información se debe contar con las isothermas de adsorción – desorción para cada muestra en particular. A partir de dichas curvas se puede entonces conocer los sitios de adsorción característicos (porosidad), valor de p/p^0 de formación de la monocapa y el valor de superficie específica que le corresponde a cada una de ellas.

A partir de la existencia de cargas superficiales se produce captación de agua (adsorción) por parte del material, a través de los siguientes mecanismos (Prost, 1975):

- Hidratación de cationes de intercambio, que presentan fuerte afinidad ión – dipolo: agua de hidratación.
- Retención mediante interacciones puente hidrógeno sobre los oxígenos superficiales del agua de superficie.
- Ocupación de los espacios porales o cavidades presentes en la superficie del mineral, proceso similar a la licuefacción: agua de condensación capilar.

El objetivo de esta parte del trabajo fue analizar el proceso de captación y retención (adsorción-desorción) de agua desde la fase vapor, bajo diferentes condiciones de humedad relativa (isoterma de adsorción–desorción), para minerales arcillosos puros, tratando de establecer los factores y mecanismos que contribuyen a la captación de agua.

Parte experimental

Para la construcción de las isothermas de adsorción se secaron las muestras a 70 °C durante 24 horas y luego se expusieron a diferentes condiciones de humedad relativa (%HR) en un desecador (Método del desecador). La variación de humedad relativa, se logró utilizando soluciones de ácido sulfúrico de diferente concentración (expresado en % en masa y molaridad), cubriéndose el rango de p/p^0 de 0 a 1 (Lide, 2004), tal como se detalla en la Tabla 7.

Tabla 7. Densidad, humedad relativa y concentración de soluciones de H₂SO₄.

Densidad (g/mL)	%HR	%m/m	Concentración (mol/L)
1,84	0,0	98,0	18,40
1,70	3,2	78,0	13,53
1,60	8,5	69,0	11,26
1,50	18,8	60,0	9,18
1,40	37,1	50,5	7,21
1,35	47,2	45,0	6,20
1,30	58,3	40,0	5,31
1,25	70,4	34,0	4,34
1,20	80,5	28,0	3,43
1,15	88,8	21,4	2,51
1,10	93,9	15,0	1,68
1,05	97,5	8,0	0,86
1,00	100	0,0	0,00

Cada uno de los puntos de la isoterma, representa una posición de equilibrio para la cual se determinaron los gramos de agua adsorbidos sobre gramos de arcilla seca (g H₂O/g arcilla) para cada valor de HR al alcanzar peso constante.

Resultados y discusión

A partir de los pesos de las muestras, antes y después de estar en contacto con las distintas soluciones de ácido sulfúrico, se procedió a calcular la cantidad de agua retenida o adsorbida por los peloides, expresada en función del porcentaje de humedad (%HR). En general para cada condición de HR, se logró la posición de equilibrio dentro de las 48 horas de establecido el contacto.

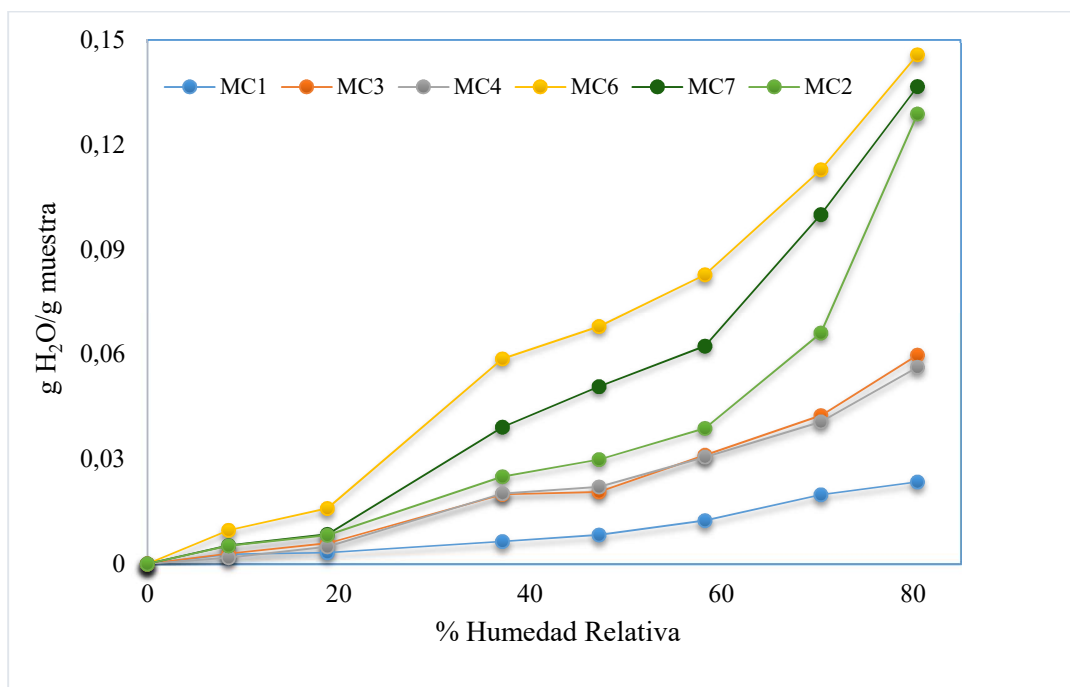


Figura 31. *Isotermas de Adsorción de agua para los peloides analizados.*

La Figura 31, muestra las isotermas de adsorción de vapor de las muestras estudiadas. Haciendo un análisis cualitativo del gráfico, es posible identificar que existen dos muestras (MC6 y MC7) con una buena capacidad de adsorción (mayor carácter hidrofílico), una muestra (MC1) que adsorbe muy poca agua (mayor carácter hidrofóbico) y por último tres muestras (MC2, MC3, MC4) con un carácter intermedio.

Por otro lado, se observa que inicialmente las muestras adsorben muy poca agua entre el 0 y el 20% de HR, lo cual se debe a la hidratación de superficies externas con una capa de moléculas de agua. Una vez superado el 20% de humedad relativa, se aprecia un incremento exponencial en la masa de material adsorbido, lo que denota que el agua entró en el espacio entre capas solvatando los cationes y, parcialmente, lo interno (Bérend, y otros, 1995). Cuando la muestra alcanza el 80% de HR, se considera que el relleno del espacio entre capas aumentó, esto se debe al aumento del volumen de los mesoporos, que a su vez se originaron por la subdivisión de partículas más grandes en partículas más pequeñas (Salles, y otros, 2010).

Potencial de hidrógeno

El pH de todo sistema depende de las concentraciones de hidronios y oxidrilos, comúnmente conocidos como H_3O^+ y OH^- . En los sistemas de fangos y arcillas que son muestras sólidas, se mide la acidez activa; esto se logra agregando una determinada cantidad de agua destilada a una porción de muestra seca. La acidez activa corresponde sólo a los iones H^+ que pasan a solución y están en equilibrio con los iones H^+ retenidos en la superficie de las arcillas, junto con las bases intercambiables en forma de “nube de cationes” (Nuñez Solís, 1985).

La intensidad del carácter ácido o básico de un sistema acuoso está indicada por el pH o la actividad de iones hidrógenos, teniendo esto una dependencia directa con la temperatura. El pH se lo define como:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

El valor de pH en un peloide es muy importante, ya que estos productos van a ser aplicados sobre la piel. La aplicación del peloide puede llegar a modificar el equilibrio fisiológico existente en la piel si su pH no es el adecuado. Dicho valor va a depender tanto de la composición de la fase líquida como de la fase sólida de la mezcla. La forma más usual de diagnosticar las condiciones de acidez o de basicidad de un fango, se basa en la medida de pH en una suspensión fango - agua. En sistemas naturales el intervalo de pH se extiende desde 3 a 12. La acidez y basicidad de un peloide viene determinada por los cationes adsorbidos sobre los minerales de arcilla y la materia orgánica. A pH menores a 5,5 se manifiestan los efectos perjudiciales, debido a la toxicidad del aluminio y la poca biodisponibilidad de los elementos nutrientes (Porta Casanellas, Lopez Acevedo , & Roquero , 1999).

Parte experimental

La determinación del pH se puede realizar de manera no muy precisa pero rápida, mediante el empleo de tiras reactivas, o de manera más exacta mediante el empleo de un potenciómetro, conocido como peachímetro (pH-metro) instrumento que permite medir la diferencia de potencial entre dos electrodos: uno de referencia (generalmente de plata/cloruro de plata) y un electrodo indicador de vidrio, que consiste en una delgada membrana de vidrio que tiene la particularidad de ser sensible a las variaciones del pH.

Para la determinación de pH se pesó $400 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$ de muestra seca a la cual se le agregó 4 mL de agua destilada, se homogeneizó en vortex y se realizó la medición luego de 20 segundos. Después de esta primera medición se tomaron cuatro mediciones sucesivas, en días posteriores.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 32. En el gráfico anterior podemos observar que hay tres muestras con pH alcalino (MC3, MC4 y MC6), dos muestras (MC2, MC1) con pH neutro y por último una muestra (MC7) con pH ácido. Las muestras MC3, MC4 y MC6 presentan valores de pH alcalinos, lo que indica una presencia elevada de sales. Esto se corresponde con el pH que presentan las arcillas de la familia de la montmorillonita, y en este caso puntualmente con el pH de la bentonita sódica. En concordancia con esto el ensayo espectroscópico indica la presencia de carbonatos para las muestras MC3 y MC4, de esta manera se justifica el valor alcalino. La muestra MC7 proviene del sistema geotermal Copahue por lo que presenta un pH fuertemente ácido y baja conductividad, lo cual es característico de estos sistemas de origen volcánico, como resultado de la actividad biológica y de la disociación de iones H^+ de los minerales arcillosos (Conti, 2011).

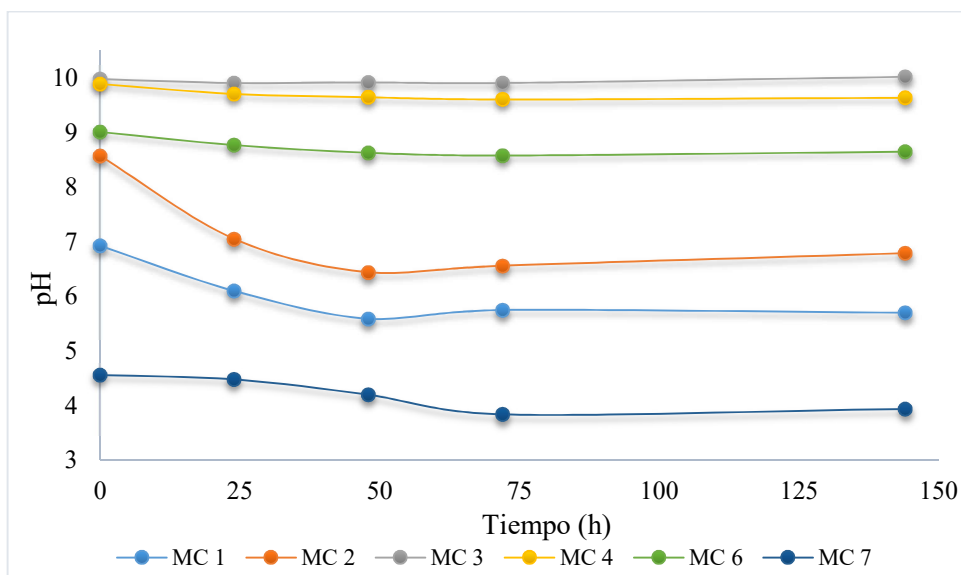


Figura 32. Valores de pH en función del tiempo correspondientes a las muestras de fangos.

Por otro lado, en los sistemas donde predomina el ion sulfato, que es el caso del sistema Copahue, la cantidad de sales solubles de los fangos es mucho menor comparado con fangos de otros ecosistemas, por lo que presenta bajos valores de conductividad (Tabla 8). Este hecho puede asociarse directamente a la solubilidad de las sales en las que participan los aniones cloruros (generalmente muy solubles) o los sulfatos (por lo general poco solubles).

Tabla 8. Valores de pH y conductividad de fangos naturales y minerales arcillosos (Maggio, 2016).

Muestra	pH	Conductividad (mS/cm)
CH1	8,09	25,8
CH2	8,20	10,1
M6	2,86	1,41
LSM	2,46	5,28
CATAE	6,66	3,02
APM	6,34	0,49

Se observa que MC7 es mucho menos ácida (pH 4) que las muestras M6 y LSM se observa (pH 2,5), lo que probablemente se debe a una cuestión de seguridad dado que el contacto con la piel de un fango fuertemente ácido por un tiempo determinado puede ser contraproducente a la salud. MC1 posee un rango de pH levemente ácido, esto es acorde a los valores de pH presentes en la caolinita (4,5 – 5,5) (Carretero & Lagali, 2007). Por otro lado, el valor de pH de la muestra APM (Caolinita procedente de Zapala) fue de 6,34 valor cercano al valor inicial de MC1.

Por último, la muestra MC2 posee un pH prácticamente neutro, aunque inicialmente el pH es aproximadamente 8,6 compatible con los sistemas lacustres, como lo es Epecuén. Esto se condice con otros sistemas como el de laguna Mar Chiquita en la provincia de Córdoba. En el caso de CH1 y CH2 presentan un medio básico y alta conductividad, lo que indica la elevada presencia de sales. Esto se debe a que, en este tipo de sistemas lacustres, la elevada presencia de sales tiende a generar medios alcalinos; no se encuentran casos documentados de ecosistemas con estas características que se comporten como medios ácidos. Se observa que la conductividad de la muestra CH1 es notablemente superior a la que presenta CH2, lo cual está asociado a la mayor proporción de sales presentes en CH1, lo cual podría asociarse al proceso de almacenamiento y maduración de la muestra.

Capítulo III: Deshidratación

La deshidratación es un método tradicionalmente usado en la industria de conservación de alimentos y materiales biológicos, puesto que permite reducir significativamente el contenido de humedad y la actividad de agua de los productos, aumentando consecuentemente su estabilidad química y microbiológica, facilitando de esta forma los procesos de transporte, almacenamiento, distribución y consumo (Fellows , 2006).

En el proceso de secado térmico se elimina el agua libre y parte del agua capilar que permanece en el fango tras la deshidratación mecánica. El agua molecular es más difícil de extraer, y requiere mucha más energía que el necesario en procesos convencionales de secado térmico. Por lo tanto, el producto final seco todavía contiene un cierto porcentaje de agua (típicamente del 1 al 3%). Durante el proceso de secado térmico el fango experimenta diversos cambios estructurales, distinguiéndose las siguientes etapas en función del porcentaje de agua extraída:

- Etapa de ebullición libre (hasta el 40%), durante la cual la estructura y la circulación del lodo siguen siendo estables.

- Etapa plástica (del 40 hasta el 60%), durante la cual el lodo llega a ser muy pegajoso y difícil de manejar, ya que se apelmaza y bloquea los sistemas de desplazamiento por el interior del secadero.

- Etapa granular (desde el 60 al 80%), durante la cual el lodo comienza espontáneamente a formar gránulos. Sin embargo, durante esta etapa el lodo puede seguir siendo algo pegajoso.

- Etapa de endurecimiento (a partir del 80%), durante la cual el lodo se va endureciendo alcanzando la dureza final del producto. En esta etapa, si el lodo no es conducido convenientemente, se produce polvo debido al desgaste.

Proceso Liofilizado

El nombre —liofilización fue utilizado por primera vez por Alexander Fleming en el año 1943, quien propuso — liofilización del griego — “luen” o solvente y ”phileo” amigo (Ceballos Peñaloza, 2008). El método por lo general es referenciado a la industria alimenticia o farmacéutica dada su vasta aplicación en dichas industrias. La liofilización es un proceso de conservación mediante sublimación, utilizado con el fin de reducir las pérdidas de los componentes volátiles o termo-sensibles. Es el más noble proceso de conservación de productos biológico conocido, porque aúna los dos métodos más fiables de conservación, la congelación y la deshidratación. Sin conservantes o productos químicos, es el proceso más adecuado para preservar células, enzimas, vacunas, virus, levaduras, sueros, derivados sanguíneos, algas, así como frutas, vegetales, carnes, peces y alimentos en general. En este proceso de secado los productos obtenidos no se ven alterados en sus propiedades y se rehidratan fácilmente (Alvarado, 1996).

El proceso de la liofilización consiste en desecar un producto previamente congelado, por medio de la sublimación del hielo a bajas presiones de vapor (vacío); lográndose por lo tanto el paso directo del hielo (sólido) a gas (vapor), sin pasar por el estado líquido. Se obtiene una masa seca, esponjosa de más o menos el mismo tamaño que la masa congelada original, mejorando su estabilidad y siendo fácilmente redisuelta o redispersable en agua.

Un producto liofilizado que ha sido adecuadamente empaquetado puede ser almacenado durante tiempos ilimitados, reteniendo la mayoría de propiedades físicas, químicas y biológicas. Las características fundamentales de un producto liofilizado son la retención de forma, la retención de actividad, la facilidad de reconstitución y el amplio tiempo de caducidad; en este último caso, cuando comparamos con la estabilidad de la solución original, que puede durar desde unas horas hasta unos pocos días.

Es fundamental el conocimiento de las propiedades térmicas de los sistemas a liofilizar, de esta manera quedarán determinados parámetros críticos del proceso, tanto en la congelación como en el secado primario (sublimación) y en el secado secundario (desorción). Los principales problemas en el desarrollo de liofilizados proceden de la falta de conocimiento del comportamiento físico-químico del producto al ser sometido a condiciones extremas de temperatura y vacío.

La deshidratación y conservación de productos agroindustriales y materiales biológicos es un procedimiento de gran importancia industrial debido a que de ella se obtienen diversos productos y subproductos de consumo masivo e impacto en la economía. Las industrias alimentaria, médica y farmacéutica, requieren de la utilización de métodos de conservación mucho más tecnificados que les permitan garantizar productos de alta calidad que cumplan con las normas de la alta competencia internacional.

Realizando un estudio comparativo entre los procesos de deshidratación convencionales y la liofilización se pueden destacar algunas ventajas y desventajas (Parzanese, 2014).

Ventajas de la Liofilización

- La temperatura a que es sometido el producto, está por debajo de aquella a la que muchas sustancias inestables sufren cambios químicos.
- Retiene las características originales del producto, incluyendo: Color, forma, tamaño, sabor, textura, nutrientes.
- La gran porosidad del producto facilita con rapidez la reconstitución por la adición de agua o el solvente adecuado.
- Estabilidad a temperatura ambiente.
- No es necesario el almacenamiento en frío.
- Al ser despreciable la humedad remanente, el producto puede ser almacenado por tiempo limitado, constituyendo productos de larga estabilidad.
- No se producen residuos.
- El producto final es liviano y fácil de manejar.
- El costo del transporte disminuye por bajo peso y ausencia de refrigeración.

- Ofrece óptima calidad en el producto seco comparado con otros métodos de secado.
- Debido a la baja temperatura que se opera, la pérdida de los constituyentes volátiles es mínima, se reduce el peligro de contaminación microbiana y los preparados enzimáticos no sufren alteraciones.
- Los productos liofilizados no presentan cambios estructurales ni retracción, su olor y aroma son normales y las pérdidas de nutrientes son mínimas.

Desventajas de la Liofilización

- Elevado costo de inversión de las instalaciones y equipos.
- Necesidad de instalaciones anexas con gran costo de manutención
- Necesidad de personal calificado en la operación y mantenimiento de los equipos.
- Proceso largo, normalmente de varios días.
- Requiere de numerosas etapas concertadas.
- Manejo previo del producto es complejo.

Fundamentos del proceso de liofilización

El proceso de liofilización se basa en la transformación que sufre el agua cuando se dan ciertas condiciones de baja temperatura y presión de vapor. El agua en estado sólido pasa a estado gaseoso sin pasar por el estado líquido, en el proceso llamado sublimación. Si la presión de vapor de agua de una solución se mantiene por debajo de 4,58 Torr (610,5 Pa) y el agua se congela a 0 °C, o temperaturas menores, cuando la muestra se calienta el hielo se sublima directamente a vapor sin llegar a fundirse, tal como se presenta en la Fig. 33.

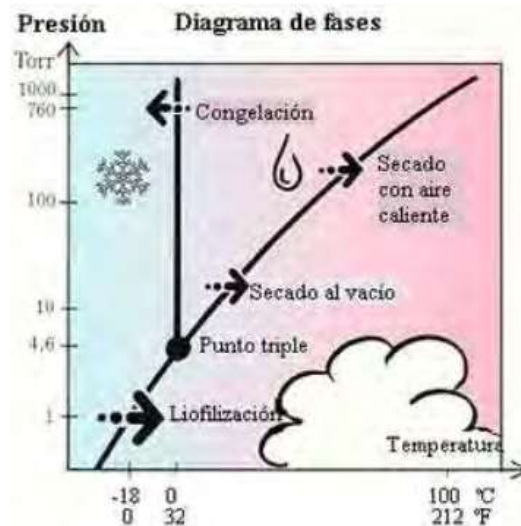


Figura 33. Diagrama de fases del agua. Adaptado de (Orrego Alzate, Procesamiento de alimentos, 2003)

La liofilización ocurre en tres etapas (Fig. 34): congelación, secado primario y secado secundario. A continuación se detalla cada una de dichas etapas.

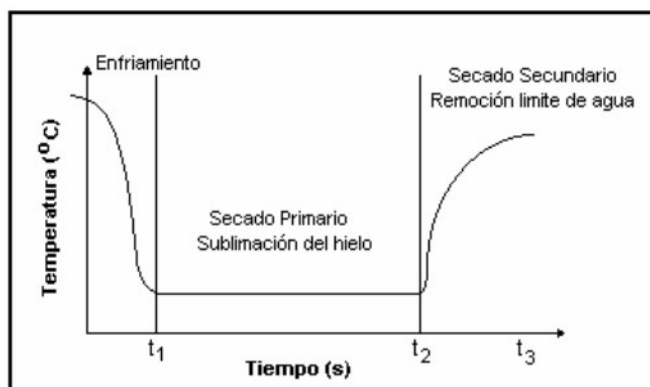


Figura 34. *Etapas del proceso de liofilización. Adaptado de (Orrego Alzate, Procesamiento de alimentos, 2003)*

Congelación

Se comienza el proceso acondicionando el producto, para luego iniciar el enfriamiento a bajas temperaturas. Una congelación adecuada es la base para que el producto liofilizado presente óptimas condiciones de aspecto, conservación de sus propiedades y rápida rehidratación. Cada producto debe congelarse de una manera tal que garantice que sufrirá pocas alteraciones en el proceso posterior de sublimación. Se debe conocer con precisión:

- La temperatura en la que ocurre la máxima solidificación.
- La velocidad óptima de enfriamiento.
- La temperatura mínima de fusión incipiente.

Se busca que el producto ya congelado tenga una estructura sólida sin intersticios en los que haya líquido concentrado para propiciar que todo el secado ocurra por sublimación.

Secado primario

El secado primario es el proceso físico que ocurre cuando el hielo (sólido) que está presente en la sustancia de interés se transforma en gas, generalmente a muy baja presión. La fuerza impulsora de la sublimación es la diferencia de presión entre la presión de vapor de agua en la interfase del hielo y la presión parcial del vapor de agua en la cámara de secado. La energía para la sublimación del hielo es suministrada por radiación o conducción a través del producto congelado

El proceso de secado no necesariamente se lleva a cabo a bajas presiones, pero en tales condiciones es mucho más eficiente el proceso difusivo. El paso de hielo a vapor requiere gran cantidad de energía, la misma es suministrada en alto vacío, dado que la interfase de secado se mueve hacia el interior de la muestra y el calor tiene que atravesar capas congeladas (sistemas liofilizados en bandeja, sin granular) o secas (en granulados),

generándose un considerable riesgo de fusión del material intersticial o quemar la superficie del producto que ya está seco.

Cuando en el proceso de liofilización comienza, se forma un frente de sublimación o interfase entre la capa seca y la capa congelada de la muestra el cual avanza progresivamente, y, para un determinado instante, a una temperatura de interfase (T_s) le corresponde una determinada presión de saturación (P_i).

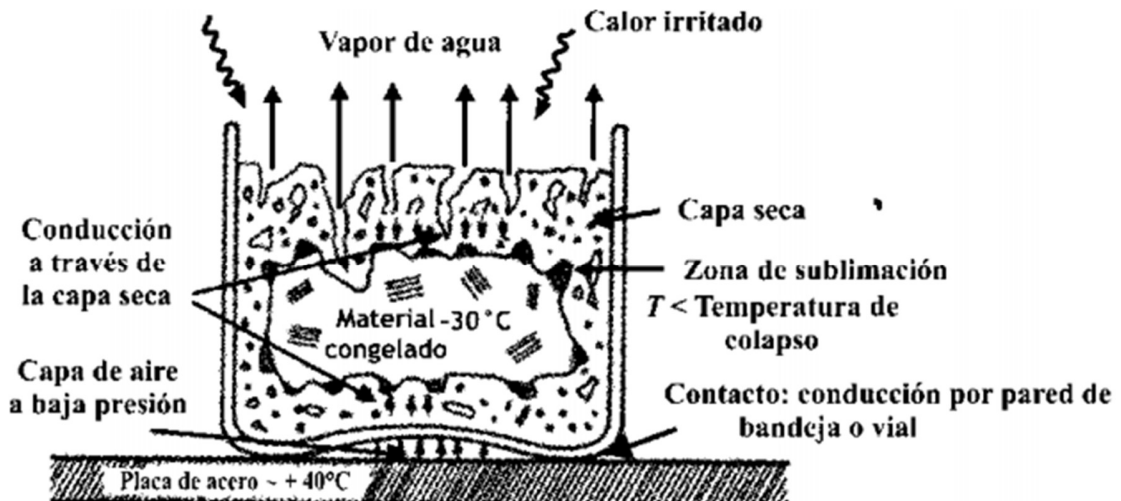


Figura 35. Esquema de secado por sublimación en el que se muestran los distintos mecanismos de transferencia de calor. Adaptado de (Orrego Alzate, Congelación y liofilización de alimentos, 2008)

La transferencia de masa ocurre por la migración de vapores a través de la capa seca de la muestra, bajo la acción de una diferencia de presión, esta transferencia es alta cuando la diferencia de presión es grande. El secado por sublimación consta de tres fases o etapas (Fig. 36):

Fase 1: Llamada etapa *conductiva*. Inicialmente, por el calentamiento de la muestra, la velocidad de sublimación crece rápidamente hasta llegar a un máximo. El tiempo para agotar esta fase es relativamente corto; en ella se lleva a cabo la mayor parte de remoción de agua del producto (entre un 75-90 %), siendo el mecanismo preponderante la transferencia de calor por conducción.

Fase 2: Primera etapa *difusiva*. Muestra un descenso importante de la velocidad de sublimación debido a la formación de una capa porosa de material seco que opone resistencia creciente al flujo de calor y al vapor a medida que procede el secado.

Fase 3: Segunda etapa *difusiva*. La velocidad de sublimación continúa decreciendo de forma que se aproxima a cero. Esto debido a que el calor necesario para retirar el agua ligada es más alto que el calor de sublimación. Puesto que la difusividad de los aromas disminuye sensiblemente cuando la humedad es pequeña es posible en esta etapa incrementar la temperatura de la calefacción y del producto hasta valores del orden de 50°C , dependiendo del material que se trate.

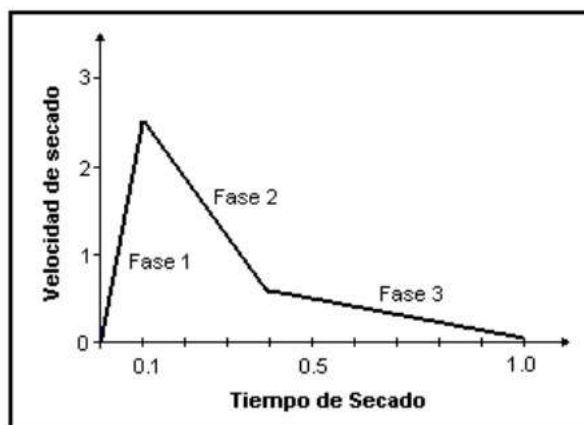


Figura 36. Etapas del proceso de sublimación. Adaptado de (Orrego Alzate, Congelación y liofilización de alimentos, 2008)

La curva de velocidad de sublimación (Fig. 36), indica solo la transferencia de masa, aunque como todo proceso de secado, coexisten los fenómenos de transferencia de masa y calor.

En la transferencia de calor y masa se combinan la acción de la temperatura y los gradientes de presión como fuerzas impulsoras, que deben vencer las resistencias puestas por el espesor de la muestra y sus características físicas. El espesor es importante: mientras este es más delgado hay menor resistencia para que el flujo de calor y masa pase a través de la muestra.

La transferencia de calor se hace por conducción - convección gaseosa y radiación (o una combinación de ambos mecanismos) siendo esta última la preponderante cuando se opera a muy baja presión.

Secado Secundario

Esta última etapa de secado comienza cuando se ha agotado el hielo en el producto y la humedad proviene del agua parcialmente ligada en el material que se está secando, su misión es eliminar las últimas trazas de vapor de agua, evaporando el agua no congelada ligada al producto. Se lleva a cabo manteniendo el liofilizador a baja presión y elevando la temperatura hasta un valor próximo al del ambiente.

Manteniendo la presión en el liofilizador por debajo de la presión de vapor en la superficie del hielo (mediante una bomba de vacío) y condensando el vapor mediante un condensador de serpentín (a baja temperatura) se consigue que la liofilización prosiga y el frente de sublimación se traslada hacia el interior del producto y el calor latente para la sublimación se conduce hasta allí por conducción. El vapor de agua escapa del producto a través de los canales formados por la sublimación del hielo.

En la desorción que se produce por deshidratación evaporativa del agua no congelada, el contenido en agua se reduce hasta el 2% (sobre su peso húmedo) (Orrego Alzate, Procesamiento de alimentos, 2003).

Equipo de Liofilizado

Los liofilizadores consisten esencialmente en una cámara al vacío, dotada de unas bandejas donde se coloca el producto a liofilizar y de unos calentadores para suministrar el calor latente de sublimación. Para la condensación del vapor se emplean serpentines refrigerantes dotados de un sistema automático de descongelación con objeto de mantenerlos libres de hielo, para que su capacidad de condensación se mantenga. Este aspecto es muy importante ya que la mayor parte del gasto energético se emplea para la refrigeración de los condensadores y, por tanto, el rendimiento de un liofilizador viene determinado por la eficacia del condensador.

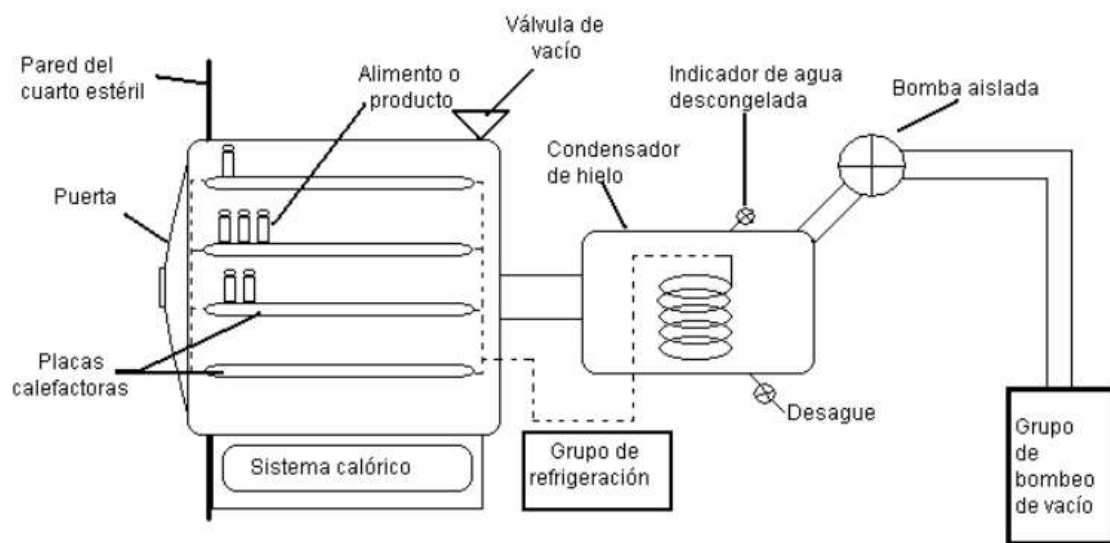


Figura 37. Esquema del equipo de liofilizado. Adaptado de (Barboza Cánovas, Vega Mercado, & Ibarz Rivas, 2020)

En los sistemas de liofilización el material congelado es colocado en bandejas. Se da lugar al inicio de vacío en una cámara hermética comenzando así la sublimación del hielo y el flujo de vapor pasa a través de la cámara al condensador, para finalmente eliminar los vapores no condensables mediante bombas de vacío. El calor es suministrado a través de platos o placas calefactoras, por conducción o radiación (Fig. 37).

Los liofilizadores se caracterizan por el método utilizado para el suministro calórico a la superficie del producto. La variable más importante del proceso es la presión: su incremento aumenta la transferencia de calor a expensas de una mayor resistencia a la transferencia de masa. Otra condición importante es la temperatura de las placas calefactoras que afecta la velocidad de la transferencia de calor de la superficie del material congelado. La temperatura del condensador es otra variable a controlar porque afecta la fuerza impulsora de la presión de vapor de agua para la transferencia de masa. Existen limitaciones importantes en las temperaturas de la superficie y de la interfase del material. Los parámetros de operación mencionados deben garantizar que ninguna de estas dos temperaturas supere los valores críticos del material a secar durante el período de liofilización.

Existen tres variables importantes para diseño en el proceso de liofilización (Rodríguez , Aguado, Calles, Cañizares, & López, 2002):

- El nivel de vacío en el interior.
- El flujo de energía radiante aplicado al producto.
- La temperatura del condensador

Fijadas estas condiciones iniciales, para extraer el agua del sistema, se suministra el calor latente de sublimación del hielo por algún medio (conducción, radiación o microondas), creando un gradiente de presión de vapor de agua bajo, cuyo impulso extrae el agua del sistema.

Existen dos formas de crear este gradiente; la primera (que es la menos utilizada debido a que resulta antieconómica), es la liofilización a presión atmosférica en la cual el agua se extrae bajo el impulso de un gradiente de presión parcial de vapor de agua que se logra haciendo circular aire seco sobre el producto; la segunda es la liofilización en vacío, en la cual el agua se extrae bajo el impulso de un gradiente de presión total.

Tipos de liofilizadores

Recientes avances en la práctica industrial se enfocan a métodos continuos de secado ya que son menos laboriosos y menos costosos que los procesos discontinuos. Existen dos tipos de secaderos continuos: secadero de bandeja, donde el producto se coloca en bandejas que se mueven a lo largo del secadero de forma continua, y dinámicos o secaderos sin bandejas, donde el producto se mueve a través del secadero mediante cintas, placas circulantes, placas vibratorias, lecho fluidizado y pulverizado.

Las Figuras 38 y 39, presentan algunas de las unidades industriales más corrientes utilizadas para el procesado de productos liofilizados. La mayoría de las instalaciones industriales tienen una cámara de congelación separada de la de secado, para acelerar la etapa inicial del proceso de liofilización. La congelación se realiza mediante tambores y cintas (enfriamiento de contacto) o con bandejas (enfriamiento conectivo por circulación de aire frío). Entonces el material precongelado se carga al secadero y se procesa. El producto se mueve en las bandejas o cintas dependiendo del tipo de secadero.

Otra aplicación muy utilizada en la actualidad en los procesos industriales es la liofilización atmosférica, el proceso consiste en mezclar en una columna finas partículas de adsorbente fluidizadas y producto congelado. Gas seco y frío (aire o nitrógeno) se utilizan como medio de fluidización mientras que la columna es enfriada. El calor de adsorción aporta el calor de sublimación requerido. El secado se realiza de forma automática cuando la presión parcial de agua y la temperatura descienden lo suficiente (Martinez Medina & Prada Rodriguez , 2008).



Figura 38. Liofilizador de bandejas.



Figura 39. Secador al vacío industrial.

✓ **Liofilizadores por contacto o conducción**

El material a liofilizar va colocado en bandejas compartimentadas que descansan sobre placas calefactoras, en este tipo se produce una liofilización lenta debido a que se produce una transmisión de calor por una sola cara del producto (Benavente & García , 1999).

Existe un contacto desigual entre el material congelado y la superficie calentada, que reduce enormemente la velocidad de transferencia de calor y está presente una caída de presión a través del producto el cual resulta en diferencias entre las velocidades de secado en las capas superiores e inferiores. La velocidad del vapor está en el orden de 3 m.s^{-1} y finas partículas del producto pueden ser arrastradas en el vapor y perderse. Sin embargo, los liofilizadores de contacto tienen mayor capacidad que el de otros tipos (Fellows , 2006).

✓ **Liofilizadores Acelerados**

En este tipo de liofilizadores, entre el material a liofilizar y las placas calefactoras existe una malla metálica, produciendo que la transferencia de calor sea más rápida y que el vapor del producto se elimine de la superficie con mayor facilidad, lo que reduce el tiempo de operación (Benavente & García , 1999).

✓ **Liofilizadores por Irradiación**

El producto es distribuido en bandejas en capas de poco grosor y se calienta por radiación. Es más uniforme que el de conducción ya que las irregularidades de la superficie del producto influyen aquí menos sobre la velocidad de transferencia calórica (Benavente & García , 1999).

✓ **Liofilización atmosférica**

El proceso consiste en mezclar en una columna finas partículas de adsorbente fluidizadas y producto congelado; gas seco y frío (aire o nitrógeno) se utilizan como medio de fluidización mientras que la columna es enfriada. El secado se realiza de forma automática cuando la presión parcial de agua y la temperatura descienden lo suficiente; adicionalmente se considera una etapa final de calentamiento con aire caliente para eliminar el agua ligada en el producto (Barbosa Cánovas , Vega Mercado , & Ribas Ibarz, 2000).

Pileta de maduración

La pileta de maduración se emplaza en la localidad de Copahue (“azufre” en lengua mapuche) localizada en el sector noroeste de la provincia de Neuquén, en la Cordillera andino norpatagónica. Es una pequeña localidad al pie del volcán del mismo nombre.

La región precordillerana posee un relieve amesetado, consecuencia de ser una zona volcánica. Dicha región se encuentra limitada al norte, este y sur por paredes de cordones montañosos que superan los 2000 msnm, pertenecientes a la cordillera de los Andes (Suárez, 2017).



Figura 40. Complejo Termal Copahue, provincia de Neuquén.

Dimensiones

La pileta de maduración cuenta con unas dimensiones de 8 m x 10 m x 0,7 m respectivamente, obteniendo una capacidad de 50 m³ y una disponibilidad de trabajo de cinco meses, de diciembre a abril, dado que fuera de estos meses la nieve cubre por completo el poblado, y no es posible acceder a esta zona.



Figura 41. Pileta de maduración situada en Copahue.

Si bien podemos contar con 50 m³ de fango, tomaremos como base de trabajo 30 m³ del mismo. Ahora sabiendo que la densidad del peloide es 1199,6 kg/m³ (Armijo, Ubogui, Corvillo, Monasterio, & Maraver, 2008) se calcula que la masa de trabajo es 36.000 kg de producto húmedo, y se espera obtener al menos 18.000 kg de producto final para llevar a

molienda. El porcentaje de agua en estos peloides ronda entre un 45% y un 60% de agua (Baschini y otros, 2018), por este motivo tomamos como base y de manera aproximada un 50% del producto.



Figura 42. Imagen satelital de la pileta de maduración. Copahue – Neuquén.

Propuesta del procesado

A continuación, se llevará a cabo una propuesta de deshidratación de peloides artificiales madurados en una pileta de maduración que se ubica en la localidad de Copahue, provincia de Neuquén. La propuesta se basa en el siguiente diagrama de flujo (Fig. 43).



Figura 43. Diagrama de flujo de la propuesta del proceso.

Almacenamiento

El primer paso es ir sacando de la pileta el fango a tratar, lo colocaremos a un costado de la pileta, permitiendo que la gravedad haga su trabajo, de este modo estaremos haciendo una primera deshidratación grosera.

Acondicionamiento

El proceso consta de varias etapas, comenzando con una etapa de acondicionamiento del producto, el cual puede ser tratado de varias maneras, algunas de ellas podrían ser:

- ✓ Centrifugado
- ✓ Filtrado

A continuación, se detallan los tres mecanismos:

Centrífugas

Consisten en un tambor cilindro-cónico de eje horizontal que se fundamenta en la fuerza de centrifugación para la separación de la fase sólida del agua. Hay dos tipos de centrifugación en la deshidratación de los lodos, pero este tipo de técnica no parece adecuada para usar en Copahue:

- ✓ Centrifugación contra corriente: los sólidos y el líquido circulan en sentido contrario dentro del cilindro.
- ✓ Centrifugación equicorriente: la fracción sólida y la líquida discurren en el mismo sentido.

Filtro de prensa

Los filtros de prensa constan de una serie de placas rectangulares verticales dispuestas una detrás de otra sobre un bastidor. Sobre las caras de estas placas se colocan telas filtrantes, generalmente de tejidos sintéticos. El espacio que queda entre dos placas, en su parte central hueca, es el espesor que adquirirá la torta resultante. Este espesor puede oscilar entre 15-30 mm.

La superficie de los filtros prensa puede ser de hasta 400 m², y la superficie de las placas de 2 m². Estos filtros suelen estar formados por más de 100 placas. El proceso de filtrado varía entre 25 horas, dependiendo de la duración de las diferentes etapas que se numeran a continuación:

- ✓ Llenado
- ✓ Filtrado
- ✓ Descarga
- ✓ Limpieza

Filtro de banda

Es un sistema de alimentación continua de fango, donde se realiza también un acondicionamiento químico, generalmente con polielectrolitos. En los filtros banda, primero se produce un drenaje por gravedad y después se hace pasar al fango por una aplicación mecánica de presión para que se produzca la deshidratación, gracias a la acción de una tela porosa. Es un método barato, ya que no necesita una gran inversión inicial, los costes de mantenimiento y explotación son bajos y la instalación representa un bajo consumo energético. El uso y elección de cada proceso de acondicionamiento dependerá de los costos y de la capacidad de procesamiento de la planta (Aznar Jiménez & Cabanelas Valcárcel).

Precongelado y congelado

El proceso de congelado es el tradicional, por lo que es importante que se alcance y mantenga una temperatura menor o igual a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ en su centro térmico. El equipo liofilizador ejecuta la etapa de congelación, pero se sugiere colocar el producto, previamente congelado. Para ello, se recomienda utilizar un congelado tradicional en túnel de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para asegurarse que los productos estén completamente congelados, es conveniente dejarlos durante toda la noche en el túnel congelador.

Liofilizado

El ATLAS RAY® Batch Dryers, es un módulo cilíndrico con la puerta de carga y descarga, en la parte frontal (Fig. 44). Todas las conexiones con los sistemas auxiliares están situadas en la parte trasera. El módulo de las placas calefactores, es un par de placas de calefacción radiante hechas de aluminio anodizado. El condensador de vapor tiene un sistema automático de antihielo y está hecho de acero inoxidable.

Para los modelos más grandes de RAY™ con CDI (Continuous De-Icing) (75, 100, 125 y 150), se incorpora un sistema de deshielo continuo. Durante de deshielo, el vapor a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ se condensa en el condensador de superficie fría. A medida que el vapor se condensa, la presión en el condensador disminuye hasta el funcionamiento de vacío. El sistema CDI es totalmente automático y garantiza (GEA Group):

- ✓ Un máximo de acumulación de hielo de hasta 5 mm, lo que significa una disminución insignificante de temperatura sobre el hielo y bajo consumo de energía en la planta de refrigeración.
- ✓ Constante capacidad de condensación
- ✓ Alta capacidad de liofilización por metro cuadrado de superficie de bandeja.
- ✓ Corto tiempo de una carga a otra.
- ✓ Mayor rentabilidad en su proceso de liofilización.

Especificaciones

Estos liofilizadores cuentan con una cámara larga y cilíndrica diseñada para funcionar en vacío. En el extremo frontal del interior del armario hay un elevador donde se apilan las bandejas con el producto congelado (Fig. 45). Cada bandeja entra en el alojamiento a través de un sistema de esclusa de diseño único que impide la interrupción del vacío, lo que, en caso contrario, podría tener un impacto negativo en el proceso de sublimación.

Cuando el elevador tiene una pila completa, esta se empuja hacia el interior de la primera zona de secado, donde la temperatura de las placas de calentamiento se ajusta según el tipo, la composición y el contenido en agua del producto objeto del procesamiento.

En este caso las placas de calentamiento están hechas de aluminio anodizado y las muestras se deben colocar sobre una película de poliamida/polietileno ($70\text{ }\mu\text{m}$), dado la naturaleza corrosiva del producto. Dichas placas se colocan en el armario para administrar energía al proceso de secado por congelación. Por el sistema circula agua caliente para garantizar una transferencia calorífica eficiente al producto, que se realiza mediante radiación. La temperatura del agua puede regularse durante el proceso de secado por

congelación para obtener ciclos de evaporación óptimos y evitar el sobrecalentamiento de los productos. Cuando se cargan correctamente en el armario, las bandejas con producto se colocan entre las placas de calentamiento para conseguir una transferencia calorífica óptima. Es necesario evitar el contacto directo entre las bandejas con producto y las placas de calentamiento, ya que el calor puede dañar el producto.

Los condensadores de vapor instalados en el armario permiten condensar el vapor de agua sublimado para conseguir una descongelación continua (CDI). Cuando uno de los condensadores de vapor requiere descongelación (normalmente tras una hora), la sección se aísla y su función de condensación se transfiere al otro condensador. Para fundir el hielo acumulado, la cámara se llena de vapor de agua a 25 °C (vapor de vacío).

El vapor de agua se condensa en la superficie congelada del condensador y el hielo se funde. Para restablecer el funcionamiento del condensador descongelado, el vapor restante de la cámara del condensador, se condensa mediante enfriamiento hasta alcanzar las condiciones de temperatura de funcionamiento y de vacío apropiadas. Cuando se requiere otro ciclo de descongelación, el cambio es automático para evitar cualquier pérdida de vacío de funcionamiento.



Figura 44. *Freeze Drying Equipment – GEA RAY 125*



Figura 45. Set de bandejas – Liofilizador GEA RAY 125

Los peloides congelados se depositan en el equipo liofilizador. El operador del equipo, se debe asegurar que no haya agua en el interior del equipo y esté libre de cualquier elemento que pudiera contaminar el producto que se va a liofilizar. Los sensores de placas deben estar limpios; dicha limpieza se realiza con alcohol étílico. Las llaves tanto del agua, aire y gas, deben estar conectadas debidamente para evitar problemas durante el proceso.

El equipo se enciende y se pone la sección de refrigeración al mínimo, durante media hora (con las puertas del equipo abiertas), con el fin de enfriarlo y lograr que este se encuentre lo más cercano posible a la temperatura que tienen las placas congeladas con el producto. A continuación, se carga con las bandejas con producto, previamente congeladas en el túnel continuo de la planta. El equipo debe cargarse desde abajo hacia arriba.

Existen cuatro sensores de temperatura, los cuales deben colocarse de manera homogénea, esto es:

- ✓ Sensor N°1 en el centro de la placa superior.
- ✓ Sensor N°2 y 3 en placas intermedias del equipo.
- ✓ Sensor N°4 está conectado para controlar la temperatura interna del liofilizador.

Una vez cargado el equipo se cierra la compuerta principal y se aprietan fuertemente los tornillos que se encuentran alrededor de esta, para que no se pierda el vacío que se necesita para el proceso. Se deja el producto en frío a -18°C , que fue la temperatura inicial con que se hizo funcionar el equipo, por 30 minutos aproximadamente. Posteriormente se enciende utilizando la receta previamente programada. La receta es una programación de temperaturas y tiempos, el cual se planificará en función de la cantidad y naturaleza del producto. Una vez finalizado el proceso de liofilización, la temperatura que debe tener el equipo para ser abierto

debe alcanzar los 40 °C., de otra manera puede sufrir descompensaciones. El proceso es controlado por pantalla touch screen, allí se ve la secuencia de variaciones de temperaturas y presiones que tendrán lugar durante un ciclo completo, esta secuencia es la que normalmente se denomina como “receta”: En esta pantalla se seleccionan recetas previamente guardadas o se crean nuevas, proceso que demora varias horas.

Un sistema de almacenamiento de datos mantiene un registro de la presión en la cámara y la lectura de las temperaturas de los sensores de productos y del serpentín de condensación, estos gráficos dan una buena indicación del proceso, el tiempo base de los gráficos puede ser alterado para ver, ya sea el estado presente o como las temperaturas respectivas han progresado a través del ciclo, la pantalla principal da una representación gráfica del sistema completo y el estado de cada componente, una vez que el ciclo de secado es iniciado por el operador el controlador trabaja automáticamente con varios entrelazos, asegurando que cada fase sea completada antes de permitir proceder con la siguiente. Si se detecta una condición anormal el controlador emite una alarma sonora e ilustra la causa probable, pantallas adicionales ayudan a aislar el problema permitiendo al operador mantener el proceso de secado, determinar la causa luego resetear y continuar.

Cuando el secado está completo el operador chequea las temperaturas del producto e inicia el término de la condición de vacío, permitiendo a la presión en la cámara aumentar hasta regresar a una atmósfera normal, cuando la presión en el interior de la cámara y la presión externa son igualadas, los seguros son desconectados y el producto ahora completamente seco puede ser removido para empaque y despacho (Sánchez , 2011).

Molienda

Una vez finalizado este proceso, se procede a la etapa de molienda del fango ya deshidratado, el cual se debe realizar bajo una atmosfera controlada dado que el fango deshidratado puede absorber agua del ambiente.

Para la operación de molienda se propone utilizar un molino de rodillos, dada la naturaleza del producto y el costo del equipo. De este modo presentamos un molino de rodillos vertical, Raymond, cuyo costo ronda los diez mil dólares.

Descripción

El molino de rodillos vertical adopta el principio de molienda de extrusión (fig. 46), con ventajas de menor consumo de energía, distribución de concentración de partículas. Es ampliamente utilizado en minerales, químicos, carbono o proceso de construcción. Algunas características del producto son:

- ✓ Menor consumo de energía para producir la misma cantidad de materiales.
- ✓ El equipo cuenta con un sistema de clasificación de alta precisión, lo que ayuda a garantizar el menor tamaño de partícula del producto.
- ✓ La distribución del tamaño de las partículas del producto terminado es ajustable.
- ✓ Este molino de impacto es adecuado para moler materiales con una amplia gama de tamaños: 325mesh-2, malla 500 son todos posibles.
- ✓ Resistencia al desgaste: Las piezas de desgaste están conformadas por materiales compuestos resistentes al desgaste, por lo que cuentan con una vida útil más larga.
- ✓ El control de funcionamiento inteligente garantiza un funcionamiento sencillo y un rendimiento estable.

- ✓ Respetuoso con el medio ambiente: La máquina principal aprobó tecnología de reducción de vibraciones y cancelación de ruido; y el proceso de producción de presión negativa evitó la contaminación del polvo.

El equipo de molienda se utiliza principalmente para molienda superfina de varios materiales de polvo seco. Este tipo de molino se utiliza ampliamente en industrias como minería no metálica, ingeniería química, producción de materiales de construcción, metalúrgico, fabricación de nuevos materiales y producción de alimentos, etc.

Tabla 9. Características técnicas del equipo de molienda Raymond.

Modelo	YGM – 65
Tamaño de Entrada (mm)	< 15
Tamaño de salida (mm)	0,613 – 0,033
Potencia (KW)	15
Capacidad (Kg/hr)	400 – 1800
Dimensión (m)	4,1 x 3,3 x 4,5



Figura 46. Molino vertical de rodillos Raymond colocado en planta.

Control de humedad

La humedad es uno de los factores que más importan en cualquier producto liofilizado. Para medir la humedad se pueden utilizar diferentes equipos, en este caso se propone utilizar una termo-balanza.

La muestra se coloca en platillos desechables, se pone en la termo-balanza, esta se cierra y se espera que transcurran 3 minutos a 100 °C. Una alarma sonora indica el término del tiempo y retiro de la muestra, entregando el resultado final en %M (porcentaje de agua presente en la muestra sólida).

Propuestas de selección de equipos

A continuación, se presenta una tabla comparativa de distintos equipos de la organización GEA (Fig. 49)

TYPICAL CAPACITIES		RAY™						RAY™			
		2	8	16	30	45	50	75	100	125	150
Effective tray area	(m ²)	1.5	7.6	15	26	39	45	68	91	114	136
Max. sublimation capacity:	(kg H ₂ O/hour)	3	17	34	60	85	105	170	230	280	330
Typical input capacity solids 15%	(kg/24 hours)	39	190	380	650	975	1125	1780	2375	2965	3560
Output capacity	(kg/24 hours)	6	28	56	100	150	175	275	370	460	550
Building requirement per cabinet (based on two or more units)											
Freeze drying (WxL1)	(m ²)		36	48	60	60	72	96	108	120	132
Freezing+cold storage (WxL2)	(m ²)		N/A	12	24	24	36	48	60	80	96

Figura 49. Características principales de los distintos equipos liofilizadores.

Para dicho proceso se seleccionaron dos opciones de separadores industriales, el RAY 75 y el 125. Se estima que la planta procese dos lotes por semana, con cualquiera de los liofilizadores RAY. De aquí tendremos el tiempo de duración del proceso según el equipo utilizado.

Tabla 10. Características del liofilizador RAY. Fuente (GEA Group)

Características	Opción A	Opción B
Capacidad de procesamiento	Alta	Media
Capacidad (kg/lote)	460	275
Tiempo de procesamiento (h)	24	24
Menor temperatura (°C)	-70	-40
Área efectiva de bandeja (m ²)	114	68
Marca	Gea	Gea
Costo (u\$s)	410.000	110.000

Teniendo en cuenta los equipos seleccionados y los costos de los mismos, se propone adquirir el liofilizador Ray 125 dado que cuenta con mayor capacidad de procesamiento, y de esta manera se podría pensar en una futura ampliación de la materia prima.

Por otro lado con este equipo se espera obtener 18.000 kg de producto seco en un tiempo de trabajo de cinco a seis meses. Si se eligiese el equipo liofilizador RAY 75 el tiempo de trabajo será de nueve a diez meses.

Capítulo IV: Conclusión General

En función al trabajo que se realizó, se logró concluir que los valores obtenidos de los ensayos realizados (CIC, colorimetría, cinética, pH, IR, etc.) a los fangos comerciales arrojaron una buena similitud con los parámetros de fangos naturales. Aunque es necesario destacar que la mayoría de las presentaciones comerciales que se estudiaron en este trabajo cuentan con aditivos, que pueden llegar a afectar los ensayos antes realizados.

En el ensayo de capacidad de intercambio catiónico, si bien la mayoría de los valores de CIC de fangos comerciales fueron mayores a los fangos naturales, no existe diferencia apreciable con M6.

El comportamiento térmico de los peloides se ve influenciado por el contenido de agua en el mismo, por este motivo podemos decir que tanto fangos naturales como comerciales tienen una buena capacidad de retención de agua. Por otro lado, en función de los valores de calor específico podemos asegurar que los peloides naturales y los comerciales no difieren en la forma en la que se pierde calor.

Finalmente, es importante poner en valor el proceso de maduración en piletas de fangos artificiales, dado que con este sistema podemos preservar y resguardar los peloides naturales del centro termal Copahue. De esta manera convertimos un recurso no renovable (peloide natural) en renovable (fango madurado) y a su vez esto abre la posibilidad de comercializar fangos con propiedades cuasi-idénticas a fangos naturales.

Está a la vista el gran potencial que posee el sistema termal Copahue y que aún no se ha explotado, por este motivo se ha presentado en este trabajo un informe de factibilidad del proceso de extracción y comercialización de fangos con propiedades terapéuticas y dermocosméticas, haciendo principal hincapié en el proceso de deshidratación de estos sistemas, el cual es sumamente posible, dado que no requiere de una gran inversión y la zona de emplazamiento es propicia dada su cercanía a la materia prima, a la mano de obra y a la cantidad de espacio disponible.

En el proceso de deshidratación propuesto, se optó por el método de liofilización frente al método tradicional de secado por mufla o estufa. Esto se fundamenta en que el secado por estufa destruye la muestra a ensayar y a su vez se obtiene un producto compacto, en cambio el secado por liofilizado es mucho menos invasivo y se obtiene un producto pulverulento y fácil de manipular.

Cabe aclarar que una de las cuestiones a tener en cuenta es la continuidad del proceso de producción de fangos durante los 12 meses del año, dado que Copahue queda despoblado por más de seis meses debido a la acumulación de nieve.

Anexo

Calor específico MC7

Se pesó el peloide MC7 en un tubo de plástico, luego se llevó al baño termostático para el cálculo del calor específico, y finalmente se linealizó la curva obteniendo la siguiente recta:

$$y = -0,2912 x + 2,2643$$

Finalmente sintetizando:

$$C_{kf} = 122,36 \frac{J}{^{\circ}C}$$

$$C_{pf} = 2,70 \frac{J}{^{\circ}C}$$

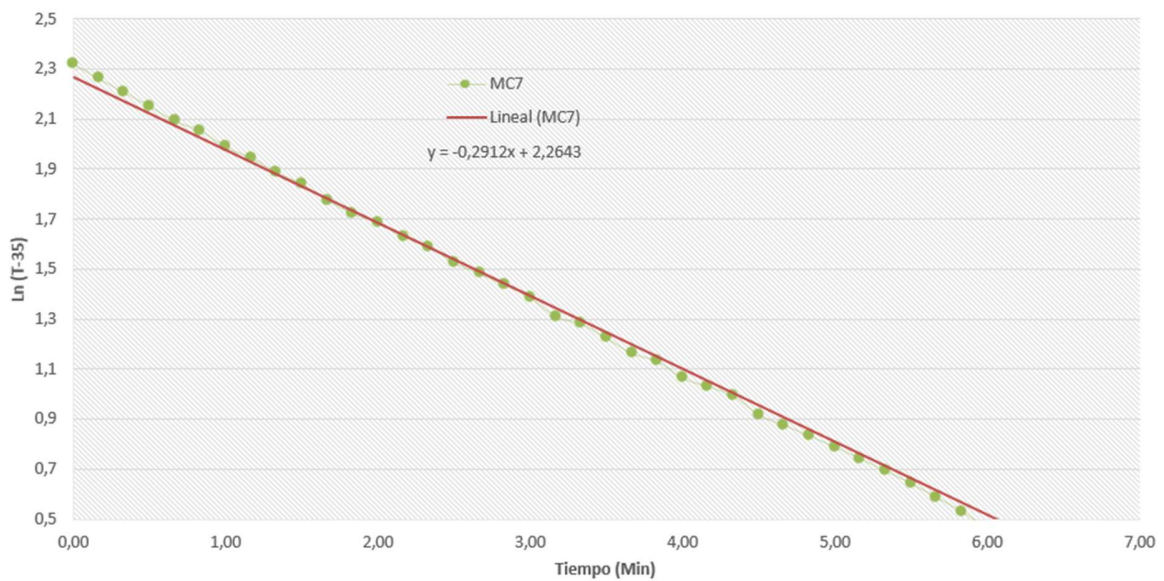


Figura 49. Linealización de la curva de enfriamiento de MC7.

Referencias

- Alvarado, J. (1996). *Principios de Ingeniería Aplicados a Alimentos*. Quito: Radio Comunicaciones OEA.
- Arias Jimenez, A. (2001). *Suelos tropicales*. EUNED.
- Armijo, F. (2015). Fases sólidas de los peloides. Propiedades térmicas y mecánicas. From traditional pelotherapy to scientific pelotherapy. *Balnea*, 143 - 162.
- Armijo, F., Ubogui, J., Corvillo, I., Monasterio, A., & Maraver, F. (2008). Estudio de los peloides de las termas de Copahue (Neuquén, Argentina): características y propiedades. *Balnea*, 143 - 150.
- Aylmore, L., Quirk, J., & Sills, I. (1969). *Effects of heating on the swelling of clay minerals*.
- Aznar Jiménez, A., & Cabanelas Valcárcel, J. (s.f.). *Tratamiento de Lodos*. Madrid.
- Barbosa Cánovas, G., Vega Mercado, H., & Ribas Ibarz, A. (2000). *Deshidratación de Alimentos*. Acribia.
- Barboza Cánovas, G., Vega Mercado, H., & Ibarz Rivas, A. (2020). *Deshidratación de alimentos*. Acribia editorial.
- Baschini, M., Chiacchiarini, P., Costallat, E., Gamboa, E., Giaveno, A., Roca Jalil, M., & Pettinari, G. (2018). *La ciencia, lo mágico y el arte de curar*. Neuquén.
- Baschini, M., Monasterio, A., Valles, J., & Pettinari, G. (2015). Maduración de peloides en ambiente natural: experiencia en las Termas de Copahue. *Balnea*, 255 - 264.
- Benavente, J., & García, M. (1999). *Industrias agroalimentarias*. Valencia.
- Bérend, I., Cases, J., Francois, M., Uriot, J., Michot, L., Masion, A., & Thomas, F. (1995). Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites: 2. The Li⁺ Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺- Exchanged Forms. *Clays and Clay Minerals*, 324 - 336.
- Bergaya, F., Theng, B., & Lagaly, G. (2006). *Handbook of clay science*. Elsevier.
- Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcilla de suelos*. San Jose: Instituto interamericano de cooperación para la agricultura.
- Blanco, C., Herrero, J., Mendioroz, S., & Pajares, J. (1988). Infrared studies of surface acidity and reversible folding in palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, 364 - 368.
- Carretero, M. I., Pozo, M., Martín Rubi, J., Pozo, E., & Maraver, F. (2010). *Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas*.
- Carretero, M., & Lagali, G. (2007). Clays and health: An introduction. *Applied Clay Science*, 1 - 3.

- Castaing, J. (1998). Uso de las arcillas en alimentación animal. *Avances en nutrición y alimentación animal*., 141 - 158.
- Ceballos Peñaloza, A. (2008). *Estudio Comparativo de tres sistemas de secado para la producción de un polvo deshidratado de fruta*.
- Conti, M. (2011). *Edafología. Bases y aplicaciones ambientales argentinas*. FAUBA.
- Delgado, R. F. (2011). *Evolución de la ultramicrofábrica de los peloides en el proceso de maduración*.
- Dietrich, D. Y. (2014). *Fangos, aguas y sales de lagos salinos de Argentina. Su potencial uso terapéutico y como promotores de enseñanza-aprendizaje*. Neuquén: Seminario de investigación para el título de profesora en química. UNCo.
- Domínguez Soto, J., Román Gutierrez, A., Prieto Garcia , F., & Acevedo Sandoval, O. (2012). Sistema de Notación Munsell y CIELab como herramienta para evaluación de color en suelos. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 141-155.
- Erika , T., Vivas, M., & Sun, R. (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Revista de la sociedad química del Peru*.
- Farmer, V. C. (1974). *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
- Fellows , P. (2006). *Tecnología do processamento de alimentos: princípios*. Porto Alegre: Artmed.
- Ferrand, T., & Yvon , J. (1991). Thermal properties of clay pastes for pelotherapy. *Applied Clay Science*, 21 - 38.
- GEA Group. (s.f.). *Freeze Drying*. Obtenido de <https://www.gea.com/es/products/dryers-particle-processing/freeze-dryers/ray-freeze-dryer.jsp>
- Gomes, C., Maraver , F., Carretero, M. I., Pozo , M., Cantista, O., & Armijo, F. (2013). Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Applied Clay Science*.
- Gómez, C., Mourelle, M. L., Medina, C., Salgado, M., Baz, S., & Arribas, M. (2011). Estudio del comportamiento viscoso de peloides termales. *Anales de la Sociedad Española de Hidrología Médica.*, 107 - 116.
- Hammer, U. T. (1986). *Saline lake ecosystems of the world*.
- Hernández Torres, A., Ramón., J., Casado., Á., Giralde., E. C., & M.M. Polo de Santos, Á. G. (2009). *Aguas mineromedicinales y efectos antioxidantes en el envejecimiento*.
- Infobae. (22 de 11 de 2018). Obtenido de <https://www.infobae.com/espacio-no-editorial/2018/11/22/cremas-volcanicas-de-la-patagonia-una-opcion-de-lujo-para-el-black-friday/>

- Legido, J. L., Medina, C., Mourelle, M., Carretero, M. I., & Pozo, M. (2007). Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. *Applied Clay Science*, 148 - 160.
- Lide, D. R. (2004). *Handbook of chemistry and physics*. CRC press.
- Lin, M., Rasco, B., Cavinato, A., & Al Holy, M. (2009). *Lin M, Rasco BA, Cavinato AG, Al-Holy M. Infrared (IR) Spectroscopy-Near-Infrared Spectroscopy and Mid-Infrared Spectroscopy*.
- Maggio, A. (2016). *Caracterización de productos naturales y madurados con potenciales usos en terapéutica y cosmética*. Neuquén.
- Maraver Eyzaguirre, F. (2008). Importancia de la medicina termal. *Anales de Hidrología Médica - Balnea*.
- Maraver Eyzaguirre, F., Armijo Suarez, O., & Armijo Castro, F. (2008). *Los peloides españoles: En la cátedra de hidrología médica*.
- Maraver F, A. F. (2010). *Vademécum II de aguas mineromedicinales españolas*. . Madrid: Editorial Complutense.
- Maraver, F. &.-T. (2015). *Peloterapia, una revisión*.
- Maraver, F., Armijo, F., Ubogui, J., & Gasparri, E. (2014). Estudio del fango mineromedicinal terapéutico extraído del lecho del lago Epecuén (Termas de Carhue-Buenos Aires. República Argentina). *Sociedad Española de hidrología Médica*, 211 - 212.
- Maraver, F., Carretero Leon, M., Pozo, M., Martin Rubi, J., & Pozo, E. (2010). *Estudio in vitro de la transferencia de elementos beneficiosos mediante la aplicacion de peloides. II congreso Iberoamericano de peloides*.
- Maraver, F., Vázquez, I., & Armijo, F. (2020). *Vademécum III de aguas mineromedicinales españolas*. Madrid: Ediciones complutenses.
- Martinez Medina, R., & Prada Rodriguez, O. (2008). *Otra aplicación muy utilizada en la actualidad en los procesos industriales es la liofilización atmosférica, el proceso consiste en mezclar en una columna finas partículas de adsorbente fluidizadas y producto congelado*. Bucaramanga.
- Meier, L. (1999). Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper(II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine. *Clays Clay Miner*, 386–388.
- Mendez, A. (2018). *Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y utilidad en la elucidación de estructuras orgánicas*.

- Michot, L. J., & Villieras, F. (2013). Surface Area and Porosity. En F. Bergaya, & (. Lagaly, *Handbook of clay science* (págs. 319-332). Elsevier.
- Moreira Toja, R. (2016). *Propiedades de una bentonita industrial nacional y su caracterización estructural basada en absorción y difracción de rayos X (XANES y DRX)*. La Plata.
- Nissenbaum, A. (1999). Ancient and modern medicinal applications of Dead Sea asphalt (bitumen). *Israel Journal of Earth Sciences*.
- Núñez Solís, J. (s.f.). *Fundamentos de Edafología*.
- Olsen, E. (1990). *Métodos ópticos de análisis*. Barcelona: Reverté.
- Orrego Alzate, C. (2003). *Procesamiento de alimentos*. Manizales: Centro de publicaciones universidad nacional de Colombia.
- Orrego Alzate, C. (2008). *Congelación y liofilización de alimentos*. Colombia.
- Parzanese, M. (2014). *Tecnologías para la Industria Alimentaria: Liofilización de alimentos*. Buenos Aires: Ministerio de Agricultura, ganadería y pesca.
- Peloides Naturales*. (s.f.). Obtenido de <https://peloidesnaturales.com/peloides-naturales-antioxidantes/poder-antioxidante/>
- Porta Casanellas, J., Lopez Acevedo, M., & Roquero, C. (1999). *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Madrid: Mundi-Prensa.
- Pozo Rodríguez, M. (2015). Importancia de la composición y propiedades físicas de las arcillas en la preparación de peloides. *Balnea*, 187 - 206.
- Pozo Rodríguez, M., González Yélamos, J., & Giner Robles, J. (2005). *Geología Práctica: Introducción al reconocimiento de materiales y análisis de mapas*. Madrid: Pearson.
- Prost, R. (1975). Infrared study of the interactions between the different kinds of water molecules present in sepiolite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1497 - 1499.
- Ramos Jacobo, M. (2010). *Análisis de la modificación orgánica de las arcillas laminares*. Saltillo.
- Roca Jalil, M. E. (2015). *Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas*. San Luis.
- Rodríguez, F., Aguado, J., Calles, J., Cañizares, P., & López, B. (2002). *Ingeniería de la industria alimentaria*. Madrid: Síntesis.
- Rosino, J. (2015). *Características físicas de peloides extemporáneos constituidos por mezclas de montmorillonita y zeolita con agua tridestilada y agua marina*.

- Salles, F., Bildstein, O., Douillard, J., Jullien, M., Raynal, J., & Van Damme, H. (2010). On the cation dependence of interlamellar and interparticular water and swelling in smectite clays. *Langmuir*, 5028 - 5037.
- San Martín Bacaicoa, J. (2006). Curas balnearias como agentes terapéuticos. En *Técnicas y tecnologías en hidrología médica e hidroterapia*. (Vol. 3). Madrid.
- San Martín Bacaicoa, J., & Armijo Valenzuela, M. (1994). *Curas balnearias y climáticas: talasoterapia y helioterapia*. Complutense.
- Sánchez, E. (2011). *Preservación de gonadas de erizo mediante la técnica de liofilización*.
- Soria, C., Baschini, M. T., Piovano, E., Pozo, M., Monasterio, A., Maggio, A., & Roca Jalil, E. (2016). *Laguna Mar Chiquita, Córdoba, Argentina: un mar de salud en la llanura*. Neuquén.
- Stumm, W., & Morgan, J. (1995). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Environmental science and technology.
- Suárez, P. (2017). *Plan urbano para la localidad de Caviahue - Copahue*. Neuquén.
- Tateo, F., & Summa, V. (2007). Element mobility in clays for healing use. *Applied Clay Science*, 64 - 76.
- Torres, J., Carriazo, J., & Sanabria, N. (2013). *Síntesis y caracterización de bentonita modificada con especies de TiO₂ y Fe-TiO₂ obtenidas mineral ilmenita*. Bogota.
- Veniale, F. (1999). *Geomateriali argillosi per fanghi "peloide" termali e per trattamenti dermatologici e cosmetici*.
- Veniale, F., Barberis, E., Carcangiu, G., Morandi, N., Setti, M., Tamanini, M., & Tessier, D. (2004). Formulation of muds for pelotherapy: effects of "maturation" by different mineral waters. *Applied Clay Science*, 135 - 148.
- Veniale, F., Bettero, F., Pier, J., & Setti, M. (2007). *Thermal muds: Perspectives of innovations*. *Applied Clay Science*.
- Yong, R. N., Warkentin, B. P., & Phadungchewit, Y. a. (1990). *Buffer capacity and lead retention in some clay*. *Water, Air, and soil pollution*.