



1972

ESTUDIOS PRELIMINARES DE
REMOCIÓN DE IBUPROFENO DE
MEDIOS ACUOSOS UTILIZANDO
SÓLIDOS REGIONALES MODIFICADOS

Andrea Verrocchi y Julia Medina

Director: Florencia Toschi

Codirector: María Eugenia Roca Jalil

RESUMEN

El pronunciado aumento en el consumo de productos farmacéuticos a nivel mundial representa una seria preocupación ambiental por sus eventuales efectos nocivos. Luego de la ingesta, gran parte de estos compuestos se descargan en los cuerpos de agua, debido a que los tratamientos de agua que se emplean hoy en día no tienen contemplados esta clase de contaminantes.

Con el objetivo de presentar una solución a esta dificultad, en este trabajo se analiza la adsorción de ibuprofeno (IBU) en medios acuosos con arcillas. Entre los tratamientos de agua, la adsorción se considera uno de los mejores gracias a su facilidad de operación, bajos costos y disponibilidad de muchos adsorbentes en el mercado. En particular, las arcillas han atraído gran atención en los últimos años gracias a su excelente estabilidad y seguridad. El material escogido fue un mineral arcilloso regional (RHF), de muy bajo costo al ser un residuo de la industria minera. El mismo se identificó como una bentonita, cuya principal fase mineralógica fue la montmorillonita (89%), y una capacidad de intercambio catiónico de 72,5 meq/ 100 g que indica que el mineral puede retener una cantidad significativa de iones positivos. La bentonita es conocida por su capacidad de expansión y absorción cuando entra en contacto con agua, y se utiliza en diversas industrias. A su vez, se le evaluaron tres materiales modificados mediante diferentes vías: tratamiento ácido (RHF+), pilarización con un oligocatión de hierro (FePILC) y silanización (Sil). Esta última fue desarrollada en el presente trabajo. Para la caracterización de los materiales sintetizados se utilizaron diversas técnicas, entre ellas FTIR, potencial Z y ángulo de contacto. Los resultados evidenciaron cambios en la química superficial del material de partida, con la excepción de la muestra silanizada, donde los análisis sugieren una mínima alteración.

En cuanto al adsorbato, se decidió emplear ibuprofeno al 90% en vez de al 100% de pureza debido a que se comprobó mediante un análisis comparativo en el UV-visible que ambas muestras presentaban espectros prácticamente idénticos.

Respecto a los estudios de adsorción, se comprobó una fuerte dependencia con el pH de la solución. A un pH 8, similar al que poseen los cuerpos de agua dulce de la región, la mayor adsorción la presentó la FePILC y la arcilla silanizada con 13,92 mg IBU/g ads y 8,51 mg IBU/g ads respectivamente. Los resultados indican que el material arcilloso puede ser modificado con éxito, con un potencial de adsorción que requiere una investigación más profunda.

ABSTRACT

The pronounced increase in the consumption of pharmaceutical products worldwide represents a serious environmental concern due to their potential harmful effects. After ingestion, a large portion of these compounds is discharged into water bodies, as current water treatment processes do not account for these types of contaminants.

To address this challenge, this study analyzes the adsorption of ibuprofen (IBU) in aqueous media using clays. Among water treatments, adsorption is considered one of the best options due to its ease of operation, low costs, and the availability of many adsorbents in the market. Particularly, clays have garnered significant attention in recent years due to their excellent stability and safety. The chosen material was a regional clay mineral (RHF), which is very cost-effective as it is a residue from the mining industry. It was identified as bentonite, with the main mineral phase being montmorillonite (89%), and a cation exchange capacity of 72.5 meq/100 g, indicating that the mineral can retain a significant number of positive ions. Bentonite is known for its expansion and absorption capabilities when in contact with water, and it finds applications in various industries. Three modifications were applied to the material: acid treatment (RHF+), pillaring with an iron oligocation (FePILC), and silanization (Sil). This latter one was developed in the current work. The synthesized materials were characterized using various techniques, including FTIR, Z-potential, and contact angle measurements. The studies showed diverse results, indicating changes in the material's surface chemistry, except for the silanized sample, where the analyses suggest minimal alteration.

Regarding the adsorbate, it was decided to use 90% purity ibuprofen instead of 100% purity since a comparative analysis in the UV-visible range demonstrated that both samples presented nearly identical spectra.

Regarding the adsorption studies, a strong dependence on the solution's pH was observed. At pH 8, which is like the pH of freshwater bodies in the region, FePILC and silanized clay exhibited the highest adsorption capacities with 13.92 mg IBU/g ads and 8.51 mg IBU/g ads, respectively.

The results indicate that the clay material can be successfully modified, showing a potential for adsorption that warrants further investigation.

AGRADECIMIENTOS

En principio agradecer a la Universidad Nacional del Comahue por haberme brindado la oportunidad de formarme como profesional. A cada profesora y profesor que dedicó su tiempo a instruirme, en especial, a mis tutoras Flor y Euge, de quienes tuve la suerte de ser alumna, gracias por su apoyo no sólo en lo académico sino también en lo personal. Muchas gracias también a todo el Departamento de Aguas y Arcillas, quienes me dieron una mano a lo largo del desarrollo de todo el proyecto, dándome no solo un lugarcito dentro del laboratorio sino también haciéndome sentir parte del grupo en cada momento.

Agradecerle a toda mi familia, a mi mamá y a mi papá, por haberme bancado toda la carrera, en los momentos buenos y en los no tan buenos. Por creer en mi y por darme aliento en esas situaciones en las que creía que no podía.

A mis amigos, por todas las veces que me soportaron con mis nervios antes de un examen, por los mates mientras estudiaba y por compartir también conmigo los festejos después de cada aprobado.

Por último, agradecerle a lo más lindo que me trajo la carrera, mi compañera en este proyecto y mi gran amiga, Andre, quien me acompañó desde ese rinconcito de la facultad en primer año donde hacíamos ejercicios de física hasta el día hoy. Por hacer de psicóloga y de profe. Gracias por estar siempre para mí, sin ella nada hubiese sido lo mismo.

Julia Medina

En primer lugar, quiero agradecer a este generoso país y a su gente por haberme no solo acogido desde el año 2015, sino también por haberme permitido formarme profesionalmente en una gran universidad pública como lo es la Universidad Nacional del Comahue.

Extiendo mi agradecimiento a nuestras tutoras, Florencia y Eugenia. Gracias por la paciencia, la dedicación y el tiempo que invirtieron para que este trabajo de investigación pudiese avanzar, a pesar de todas las dificultades que aparecieron. No solo las recordaré por su sabiduría y lucidez, que nos permitieron progresar en los momentos en los que pensábamos estábamos estancadas, sino también por su calidez humana.

Asimismo, quiero darle las gracias por su amabilidad a todos los investigadores del Laboratorio de Agua y Arcillas del Departamento de Química, especialmente a Vani, Andre y Mica, que con mucha paciencia y manera desinteresada siempre estuvieron dispuestas a ayudarnos. Amplió este agradecimiento a la profesora Laura Fernández, que siempre estuvo a disposición para asesorarnos.

Agradezco a toda mi familia, principalmente a mi novia María, a mis padres (Alexandra y Andrés), a Andrés y a Johanna, por creer en mí y apoyarme incondicionalmente durante este arduo camino. Sin ustedes difícilmente hubiese podido lograr lo que logré, los amo infinitamente. Este título también es de ustedes.

Por último, pero no menos importante, quiero darle gracias a la familia Medina Iglesias por adoptarme durante estos cinco años y hacerme sentir como en casa. Gracias a Juli, no puedo imaginar cuán más difícil hubiese sido esta carrera sin ella. Gracias por la paciencia, por el apoyo incansable, por los buenos momentos, por suavizar las asperezas durante los momentos más duros, por motivarme cuando estaba desmotivada y por estar, por siempre estar.

Andrea Verrocchi

ÍNDICE GENERAL

1	Introducción-Revisión Bibliográfica	1
2	Objetivos	6
2.1	Objetivos Generales	6
2.2	Objetivos Particulares	6
3	Materiales y Métodos.....	7
3.1	Materiales	7
3.1.1	Ibuprofeno (adsorbato).....	7
3.1.2	Arcillas.....	9
3.1.2.1	Arcilla RHF.....	14
3.1.2.2	Arcillas modificadas a partir de RHF	14
3.1.2.3	Arcilla pilareada (FePILC)	15
3.1.2.4	Arcilla ácida (RHF+)	16
3.1.2.5	Arcilla silanizada	17
3.2	Técnicas de caracterización	20
3.2.1	Espectroscopía IR	20
3.2.2	Ángulo de contacto	21
3.2.3	Potencial Z	22
3.3	Técnicas de cuantificación.....	24
3.3.1	Espectroscopía de absorción ultravioleta (UV).....	24
3.4	Adsorción.....	25
4	Resultados.....	30
4.1	Caracterización de arcillas.....	30
4.1.1	Arcilla natural (RHF).....	30
4.1.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FRIT): RHF y sus modificaciones	33
4.1.3	Potencial Z	35

4.1.4	Ángulo de contacto	37
4.2	Estudios de adsorción	38
4.2.1	Selección de adsorbato: ibuprofeno recristalizado vs ibuprofeno común	38
4.2.2	Parámetros de adsorción: curva de calibración.....	39
4.2.3	Selección de adsorbente y evaluación del efecto del pH	40
4.2.4	Cinética de adsorción	44
4.2.5	Isoterma de adsorción	48
5	Conclusiones	51
6	Bibliografía	53

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1: Enantiómeros del ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil) propiónico. Adaptación de (Hoyos, 2014).	7
Figura 2: Ibuprofeno: afinidad por el agua, efecto del pH ácido y estructura de resonancia. Adaptación de (Dwivedia et al., 2011).	8
Figura 3: Diagrama de especiación del IBU (Iovino et al., 2015).	8
Figura 4: Esquema de tetraedros y octaedros y fragmentos de láminas tetraédricas, dioctaédricas y trioctaédrica. Adaptación de (Hillier, 2016).	11
Figura 5: Diagrama esquemático de láminas tetraédricas y octaédricas (Bergaya et al., 2006).	11
Figura 6: Bordos rotos caolinita. Adaptado de (Ontivero, 2010).	13
Figura 7: Capa 2:1 con cationes interlaminares hidratados para esmectitas. Adaptado de (Bergaya et al., 2006).	14
Figura 8: Proceso de pilarización (Roca Jalil, 2015).	15
Figura 9: Estructura viniltrimetoxisilano (VTMS).	17
Figura 10: Reacción de silanización de la montmorillonita a partir de VTMS.	19
Figura 11: Ángulo de contacto para una gota de líquido sobre una superficie sólida. Adaptación de (Huhtamäki et al., 2018).	21
Figura 12: Esquema de definición del potencial Z. Adaptado de (Pate & Safier, 2016).	23
Figura 13: Curva cualitativa de la relación entre el pH y el potencial Z. Adaptado de (Pate & Safie, 2016).	23
Figura 14: Diagrama esquemático del funcionamiento de un espectrofotómetro ultravioleta. Adaptado de Wade (2012).	25
Figura 15: Clasificación de Giles (1974) para isotermas de adsorción.	29
Figura 16: Difractograma de rayos X para arcilla RHF natural (Jaques, 2020)	31
Figura 17: Espectro IR de arcillas RHF, RHF+, FePILC y Silanizada	33
Figura 18: Variación del potencial Z de las arcillas en agua en función del pH.	36
Figura 19: Ángulo de contacto para arcilla pilareada (FePILC).	38
Figura 20: Espectro UV-visible del IBU 90% y 100%.	39
Figura 21: Curva de calibración a 264 nm	40
Figura 22: Cantidad adsorbida para las diferentes arcillas a distintos pH	41

Figura 23: Adsorción de IBU sobre arcilla pilareada de hierro en solución acuosa a diferentes tiempos.....	45
Figura 24: Cinética de adsorción para el IBU. Las curvas representan un pseudo-primer orden (azul), pseudo-segundo orden (negro) y el modelo de difusión intrapartícula (rojo).	47
Figura 25: Isoterma de adsorción para arcilla FePILC (izquierda) y silanizada (derecha)	49

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de los silicatos.....	10
Tabla 2: Clasificación de los filosilicatos. Adaptado de (Hillier, 2016).....	12
Tabla 3: Modelos de isothermas de adsorción.....	28
Tabla 4: Datos DRX para RHF (Jaques, 2020)	32
Tabla 5: Semi-cuantificación arcilla RHF (Jaques, 2020).....	33
Tabla 6: Ángulos de contacto para tiempo de estabilización de cero segundos.	37
Tabla 7: Parámetros cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y de difusión intrapartícula para FePILC.....	48
Tabla 8: Ajustes según modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para isothermas de arcilla silanizada y FePILC	49

1 INTRODUCCIÓN-REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Hoy en día existe un amplio conocimiento sobre el impacto del ser humano y de sus actividades en la Tierra, la excesiva explotación de los recursos y un consumo poco consciente de los mismos representa una de las causas más significativas de la contaminación ambiental. Entre estos recursos, uno de los de mayor importancia es el agua ya que solo el 2,5% de toda el agua en el planeta es dulce. La utilización del agua de manera inteligente es crucial para preservar este preciado recurso. El tratamiento y la reutilización la misma se ha convertido en una parte importante de la solución. En gran parte del mundo, las aguas residuales son sometidas a diferentes tratamientos para luego ser descargadas en acuíferos de agua superficiales o subterráneas. Sin embargo, las mejoras en las tecnologías de análisis analíticos han permitido identificar trazas de contaminantes no regulados en el agua tratada. A la presencia de estos compuestos traza se les denomina actualmente como “contaminantes emergentes” (CE) y su impacto es de gran preocupación. Dentro de este grupo de contaminantes se encuentran productos farmacéuticos como ansiolíticos, antihipertensivos, hormonas, analgésicos, antibióticos y drogas ilícitas. Además de otras sustancias como lo son los productos de cuidado personal, los plaguicidas, entre otros. La concentración de los CE suele estar en el orden de los ng/L hasta $\mu g/L$, significativamente menor al resto de los contaminantes. Aun así, es de crucial importancia la investigación de esta clase de compuestos debido al potencial riesgo que implican para la salud de los humanos y de los animales, y al hecho de que pueden prevalecer en el ecosistema o incluso transformarse a otros componentes más estables y tóxicos.

Los contaminantes farmacéuticos constituyen uno de los grupos más importantes dentro de los contaminantes emergentes. En las últimas décadas, ha habido un incremento pronunciado de la fabricación y uso de fármacos en la sociedad (Tiwari, 2016). Sin embargo, este aumento en la producción no ha traído consigo un tratamiento adecuado provocando que todas estas drogas y productos sean liberados en los cursos de agua. Se ha observado en organismos acuáticos alteraciones hormonales a causa de la ingesta de medicamentos, un ejemplo de esto se evidencia en el estudio del impacto de mezclas de estrógenos en la reproducción del Medaka Japonés en donde se observó que este pez disminuía altamente su fertilidad e incluso se podían encontrar casos en donde hubo cambios en el sexo de masculino a femenino (Jukosky, 2008). La constante

exposición a estos contaminantes también podría provocar resistencia a los antibióticos lo que podría afectar enormemente la salud pública (Khan, 2020). Algunos estudios también sugieren la aparición de bacterias resistentes a los medicamentos en plantas de tratamiento de aguas residuales (Birošová et al., 2014).

En la actualidad, uno de los entes encargados de proveer la guía para las concentraciones permisibles de CE es el EPA (Environmental Protection Agency), cada 5 años se realizan actualizaciones en una lista de sustancias que poseen un potencial impacto riesgoso en la vida de los humanos. En 2008, la Unión Europea bajo la directiva 2008/105/EC proporcionó pautas para la concentración permisible y aceptable de 33 CE, incluidos ibuprofeno, ciprofloxacina, cafeína, etc. en el ambiente acuático.

Dentro de esta clase de contaminantes podemos encontrar a los medicamentos antiinflamatorios no esteroides (AINE), entre los cuales se incluyen la aspirina, el ibuprofeno, el naproxeno entre otros y se utilizan ampliamente para reducir la fiebre y la inflamación y aliviar el dolor. Los AINE son una de las drogas de uso más común mundialmente, más de 30 millones de personas consumen estos medicamentos cada día (Kasciuškevičiūtė et al., 2018). Esto resulta en que sean uno de los CE de mayor incidencia en los cuerpos de agua. Las moléculas de AINE poseen una alta reactividad y estabilidad, su persistencia en el medioambiente debido a una pobre biodegradación las convierte en una gran amenaza para la población. La migración de los AINE en la cadena alimentaria se ha descrito en varios estudios, por ejemplo, se ha encontrado diclofenaco e ibuprofeno en la lana de nutria en el Reino Unido, lo que indica la contaminación de los ecosistemas acuáticos, hábitat de la principal fuente de alimento de las nutrias (Tyumina et al., 2020).

Actualmente, el ibuprofeno es uno de los compuestos más comúnmente detectados, presente en las aguas residuales y superficiales de más de 27 países (Tyumina et al., 2020). Estudios más recientes realizados en Asia y Sudáfrica informan que las concentraciones de ibuprofeno en ríos y lagos supera el límite ecotoxicológico establecido por la comisión europea lo que indica que presentan efectos adversos graves en el entorno (Waleng & Nomngongo, 2022). En Argentina, la facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de la Plata recolectó varias muestras de

vertidos cloacales (crudos y con tratamiento primario) en descargas sobre el estuario del Río de la Plata y lagunas pampeanas, al analizar estas muestras se encontró con que el 100% de las descargas cloacales estudiadas presentaban trazas de productos farmacéuticos. La concentración promedio más alta, luego de la de la cafeína, correspondía a la de ibuprofeno (Elorriaga et al., 2012). A su vez, pruebas realizadas en diversos invertebrados de agua dulce demostraron que el ibuprofeno puede ser identificado como una de las drogas más tóxicas pertenecientes al grupo de las AINE (Parolini, 2020).

Por lo contemplado anteriormente, surge la necesidad de encontrar nuevos tratamientos de agua adicionales que eliminen estos compuestos. Entre las tecnologías más comunes podemos encontrar la filtración por membrana, la biorremediación con algas, la ozonización catalizada, la eliminación electroquímica y la adsorción. (Carmalin & Lima, 2018; Grassi et al., 2012)

La adsorción es uno de los métodos más utilizados para la remoción de contaminantes farmacéuticos, esto se debe a que se trata de una tecnología económica, de fácil implementación y que, además, no produce otros subproductos tóxicos (Samal et al., 2022). Comúnmente, se implementa carbón activado granulado, el cual ha presentado excelentes resultados en la eliminación de los contaminantes, presentando eficiencias cercanas al 90% (Beijer et al., 2017; Snyder et al., 2007). A pesar de su alta eficiencia, este componente no puede ser reutilizado lo que lo hace un método costoso y no tan viable. Es por esta razón que en estudios más actuales se considera la implementación de materiales con mayor disponibilidad.

Dentro de los adsorbentes que han ganado principal interés en el último tiempo, los minerales arcillosos se destacan debido a su bajo costo, abundancia y a que son materiales naturales por lo tanto amigables para el medioambiente. Los minerales arcillosos pueden encontrarse en los suelos y sedimentos, en particular, Argentina se encuentra entre las tres fuentes más grandes de bentonita de América del Sur (Idoine et al, 2023). La bentonita tiene origen en la alteración de rocas volcánicas o autigénicas y está compuesta en su mayoría de montmorillonita (Bergaya et al., 2006). En la región, Río Negro se destaca como la principal productora de bentonita, aportando más de dos tercios de la producción nacional (Johanis et al., 2022). La composición de la bentonita le confiere la capacidad de un fácil intercambio de cationes entre láminas o interláminas en su

estructura atómica y el entorno que le otorgan grandes ventajas para su aplicación como adsorbente. Numerosos estudios comprueban la eficacia de esta arcilla natural para la eliminación de ciertos componentes orgánicos (Jaques, 2020; Roca Jalil et al., 2015; Parolo, et al, 2008; Lombardi, 2004;). No obstante, las bentonitas presentan una propiedad que restringe significativamente su aplicación como adsorbentes, la cual está relacionada con su comportamiento en entornos acuosos. Esto tiene un impacto directo en la cantidad de material que se puede utilizar en el proceso. En presencia de agua, estos materiales exhiben diversas propiedades coloidales. En altas concentraciones, se produce la floculación del mineral, lo que resulta en una disminución de los sitios superficiales disponibles. Por otro lado, en bajas concentraciones, puede ocurrir la delaminación, que, si bien aumenta los sitios superficiales disponibles, dificulta su separación posterior del medio. Este comportamiento conlleva un aumento en los costos del proceso y una disminución en su eficacia (Jaques, 2020).

Con el objetivo de suplir las falencias de la arcilla natural y favorecer la adsorción, se presenta como una buena solución la modificación de esta. Las modificaciones más conocidas son aquellas que emplean ataques ácidos o básicos, tratamientos térmicos, el intercambio de oligocaciones orgánicas e inorgánicas o el injerto con compuestos orgánicos. Una de las modificaciones de mayor implementación es la activación ácida, para esto se emplea HCl o H₂SO₄ y luego se somete al material a ciertas condiciones de temperatura por períodos determinados de tiempo. Este tratamiento da como resultado un material con propiedades superficiales mejoradas y de mayor porosidad (Aguilar et al. 2020; Boudouara et al., 2020; Afolabi et al. 2016; Komadel, 2016). Industrialmente, la arcilla preferida para la activación ácida es la bentonita, cuya aplicación principal se da en el área de decoloración de aceites, como adsorbentes de colorantes y metales pesados (Bayram et al., 2021; Jaques, 2020). La activación ácida de este material se caracteriza por la destrucción de la estructura de la esmectita, la remoción de cationes octaédricos, aceptación de OH⁻ y formación de una fase amorfa rica en Si (Bergaya et al., 2006).

En relación con la activación ácida y el tratamiento térmico, la pilarización de minerales arcillosos surge como un método de modificación más reciente (Bergaya et al., 2006). Como su nombre indica, este proceso implica la inserción de especies catiónicas que actúan como "pilares" para mantener separadas las láminas del mineral. Mediante un posterior tratamiento térmico, se obtiene

un material poroso de forma permanente, el cual resulta útil en catálisis orgánica y otras aplicaciones ambientales. Varios estudios han comprobado que es posible obtener PILC a partir del material arcilloso de la zona utilizando oligocaciones de hierro, aluminio o silicio. Además, se observó que los materiales sintetizados pueden eliminar los contaminantes presentes en el agua, como el tiabendazol (fungicida), la ciprofloxacina y la tetraciclina, demostrando incluso una mayor capacidad de adsorción que el material de partida ([Maggio et al. 2022](#); [Roca Jalil et al., 2018, 2017](#); [Parolo et al., 2008](#))

Otra estrategia de modificación superficial de los minerales arcillosos es mediante el injerto de compuestos orgánicos, esta alteración permite cambiar el carácter superficial de la arcilla en función del tipo de molécula injertada. Gran parte de las modificaciones de este carácter se han realizado mediante la utilización de organosilanos, estos son compuestos químicos son derivados del SiH_4 con grupos orgánicos sustituidos. Se ha demostrado que el injerto de silanos les brinda un carácter hidrofóbico a las arcillas, permitiendo su implementación en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos ([Fernández et al., 2015](#); [Parolo et al., 2014](#)).

En vista de lo mencionado anteriormente, en el presente trabajo se empleó un mineral arcilloso proveniente del yacimiento Bentonitas del Lago (Cinco Saltos, Río Negro) con el objetivo de darle una utilización a un material que actualmente no tiene otros fines y es considerado un residuo. Este mismo se modificó mediante tres procesos: la activación ácida, la pilarización con oligocaciones de hierro y el injerto de organosilanos. Además, se realizaron las caracterizaciones de los materiales sintetizados y se evaluó la posibilidad de utilizarlos como adsorbentes para remover ibuprofeno de agua comparados con el material de partida en diferentes condiciones.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Generales

Integrar los tópicos de procesos de separación físicos y químicos, abordados durante la carrera, para resolver un problema de tratamiento de agua. En este caso se hará un screening de arcillas (natural y modificadas) para analizar la factibilidad de remoción de ibuprofeno de una matriz acuosa.

2.2 Objetivos Particulares

- i.** Sintetizar una arcilla silanizada.
- ii.** Caracterizar comparativamente las distintas arcillas a utilizar.
- iii.** Realizar un screening de arcillas para el tratamiento planteado de remoción de ibuprofeno del agua, proponiendo dosaje, tiempo de contacto y decantación.
- iv.** Analizar cinética e isoterma para la arcilla seleccionada.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

3.1.1 Ibuprofeno (adsorbato)

El ibuprofeno es una de las drogas más seguras empleadas para el tratamiento de inflamaciones, dolor y fiebre (Eraga et al., 2015). Perteneció a la familia de los derivados del ácido propiónico y posee en su estructura un carbono quiral en la posición (α), lo que le provee de actividad óptica pudiendo encontrarlo como cualquiera de sus dos enantiómeros, R o S, mostrados en la **Figura 1**. El enantiómero S es el que provee el efecto analgésico e inflamatorio, sin embargo, en los medicamentos suele encontrarse una mezcla 50:50 de ambos enantiómeros (McMurry, 2016).

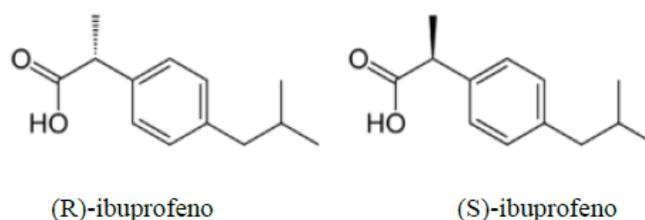


Figura 1

Figura 1: Enantiómeros del ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil) propiónico. Adaptación de (Hoyos, 2014).

En cuanto a sus propiedades físicas, se caracteriza por ser un sólido blanco e inodoro, con un peso molecular de 206,28 g/mol y un punto de fusión de 76°C. Es prácticamente insoluble en agua (<1 mg/mL), pero soluble en solventes orgánicos tales como el etanol o el hexano (Hoyos, 2014). En la **figura 2 (a)** se diferencian las fracciones hidrofílicas e hidrofóbicas del ibuprofeno.

En su estructura posee un grupo ácido carboxílico ionizable lo que le confiere un carácter anfotérico, es por esto por lo que pueden encontrarse diferentes especies dependiendo del pH de la solución. El ibuprofeno es considerado como un ácido débil con un $pK_a=4,37$ a 24°C (Iovino et al., 2015). En la **figura 2 (b)** se puede distinguir la naturaleza dipolar del grupo funcional. A pH ácido ocurre la separación de carga del grupo ionizable y la estabilización por resonancia de la base conjugada ibu-carboxilato (**figura 2 (c)**).

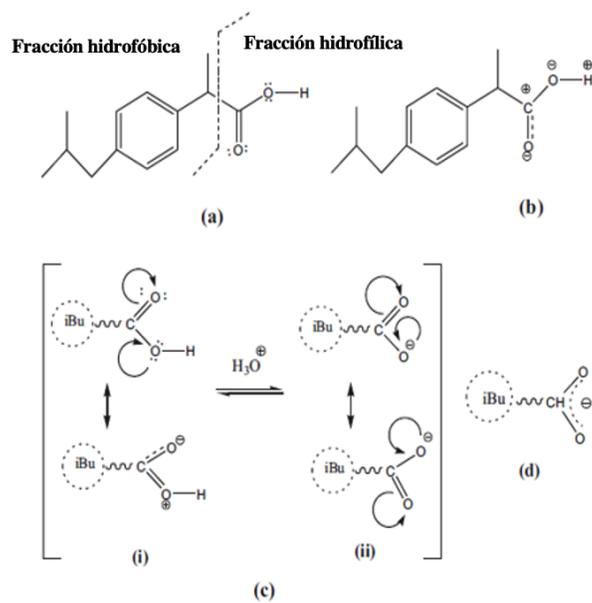


Figura 2: Ibuprofeno: afinidad por el agua, efecto del pH ácido y estructura de resonancia. Adaptación de (Dwivedia et al., 2011).

El diagrama de especiación del ibuprofeno, conseguido a partir del método del [Del Piero et al. \(2006\)](#), a 24°C se muestra en la **figura 3**. Puede observarse que a pH por debajo de su pKa se encuentra mayoritariamente la especie no disociada [IBUH], mientras que a pH superiores a pKa se incrementa la presencia de la especie aniónica [IBU⁻]. El valor de pH al cual iguala el valor de pKa, la composición de la solución será un 50% de cada especie.

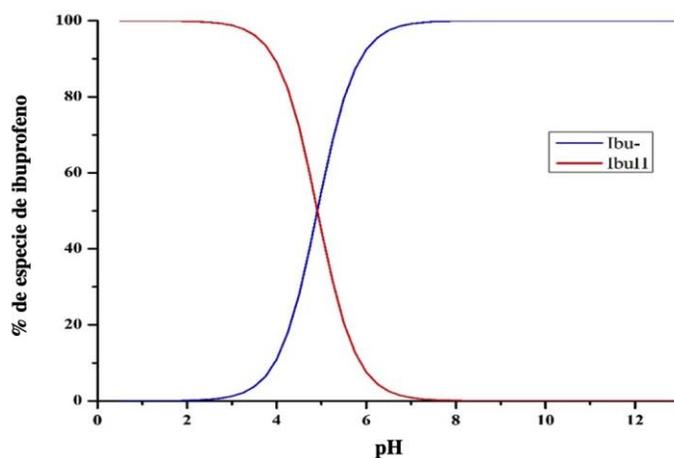


Figura 3: Diagrama de especiación del IBU (Iovino et al., 2015).

Existe una relación directa entre este comportamiento y la solubilidad en agua del ibuprofeno, se espera que éste sea más soluble a pH más básicos debido a que la composición de las especies en solución aumenta en la especie aniónica.

En un principio, para este trabajo se realizaron pruebas con dos clases de ibuprofeno (IBU) sólido, uno al 90% de pureza (90:10 almidón), y otro 100% de pureza. Ambos sólidos fueron evaluados comparativamente con el fin de validar el uso del ibuprofeno 90%. Las soluciones de ibuprofeno se realizaron siguiendo la técnica propuesta por [Eraga et al. \(2015\)](#). El IBU sólido se disolvió inicialmente en NaOH 10 M, se llevó a volumen final de 500 mL con agua destilada y se sonicó por 20 minutos hasta completa disolución del ibuprofeno. Alcanzado este tiempo, se filtró y se reservó la solución resultante con una concentración final de 0.005 M, a partir de la misma realizaron las diluciones posteriores.

3.1.2 Arcillas

Arcilla es un término utilizado para describir un material de grano fino, terroso, constituido por *minerales de arcilla* (aluminosilicatos hidratados) y otros minerales, cuya estructura es laminar ([Hurlbut, 1985](#)). Las arcillas son productos de la meteorización de las rocas y se localizan en la fracción inorgánica de la mayoría de los suelos de la superficie terrestre.

Por su parte, un *mineral* se define como cualquier sólido inorgánico natural que posea una estructura interna ordenada, repetitiva y una composición química definida. Éstos constan de la combinación de dos o más elementos, reunidos para formar un compuesto químicamente estable en una estructura cristalina concreta. Según la clasificación de Strunz los minerales se pueden clasificar según su composición química en: elementos nativos; sulfuros y sulfosales; halogenuros; carbonatos, nitratos y boratos; fosfatos, vanadatos y arseniatos; sustancias orgánicas; sulfuros y sulfatos; óxidos hidróxidos; sulfatos, molibdatos, cromatos y wolframatos y los silicatos. Éstos últimos están conformados generalmente por dos elementos: el silicio (Si) y el oxígeno (O) (elementos con mayor abundancia en la corteza continental) formando el ion silicato (SiO_4^{-4}). Estos iones silicato se organizan y enlazan en forma de tetraedros dando origen a estructuras laminares que a su vez se pueden asociar conformando diferentes minerales. Las estructuras de los

silicatos no son compuestos químicos neutros, en general, se encuentran neutralizadas por cationes metálicos de hierro (Fe), magnesio (Mg), potasio (K), sodio (Na), aluminio (Al) y calcio (Ca), los cuales generan una variedad de configuraciones cristalinas complejas (Tarbuck, 2005). Hurlbut propone la clasificación de silicatos mostradas en la **Tabla 1**, según la disposición espacial de los tetraedros del ión SiO_4^{-4} y la proporción silicio-oxígeno los silicatos.

Tabla 1: Clasificación de los silicatos.

Clase	Disposición de los tetraedros de SiO_4	Proporción Si: O	Ejemplos
Nesosilicatos	Independientes	1:4	Olivino
Sorosilicatos	Parejas	2:7	Hemimorfita
Ciclosilicatos	Anillos	1:3	Berilo
Inosilicatos	Cadenas sencillas o dobles	1:3 4:11	Enstatita
Filosilicatos	Hojas	2:5	Talco
Tectosilicatos	Armazones	1:2	Cuarzo

Particularmente los filosilicatos representan un gran número de los minerales arcillosos más utilizados en muy diferentes industrias. Se denominan filosilicatos porque están conformados por láminas que, a su vez, dependiendo de la composición y estructura de éstas, dan origen a diferentes especies. Las láminas que conforman a los filosilicatos consisten en planos de átomos, coordinados tetraédrica u octaédricamente. Los tetraedros están formados por un catión central (Si^{4+} , Al^{3+} o Fe^{3+}) y están rodeados por cuatro oxígenos, tres de los cuales (llamados oxígenos basales O_b) son compartidos con otros tetraedros para formar una hoja continua llamada lámina tetraédrica, donde quedan oxígenos sin enlazar llamados oxígenos apicales (O_a); los octaedros, constituidos por un catión central (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+}) y seis oxígenos u oxidrilos, conforman al compartir bordes con otros octaedros, los dos tipos de láminas octaédricas mostradas en la **figura 4** (Bergaya et al.,2006).

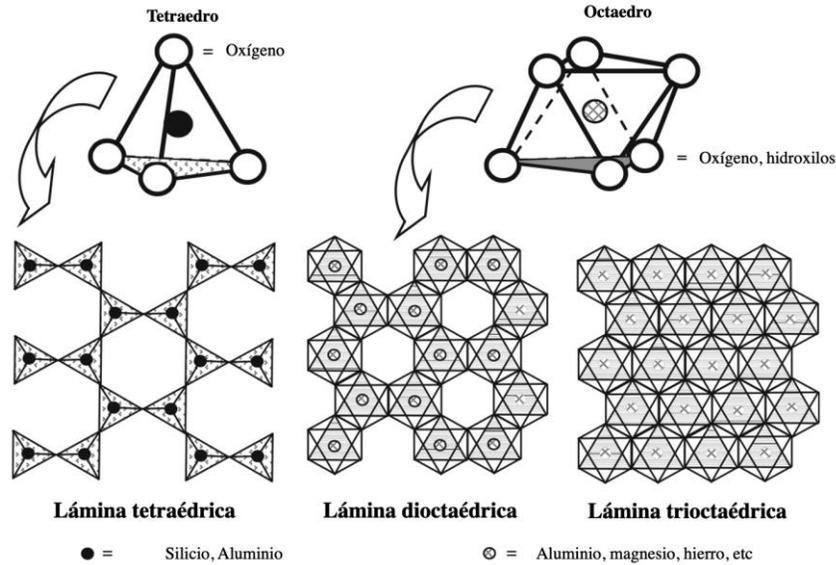


Figura 4: Esquema de tetraedros y octaedros y fragmentos de láminas tetraédricas, dioctaédricas y trioctaédrica. Adaptación de (Hillier, 2016).

Las láminas octaédricas y tetraédricas pueden asociarse y formar dos tipos básicos de capas. La unidad formada por la unión de una lámina tetraédrica y una octaédrica se llama capa 1:1 o T-M, mientras que en la capa 2:1 o T-M-T las láminas octaédricas están intercaladas entre sí con dos láminas tetraédricas, tal como se muestra en la **figura 5** (Hillier, 2016).

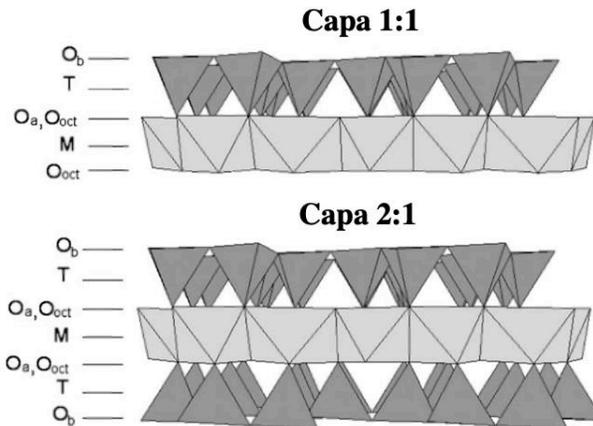


Figura 5: Diagrama esquemático de láminas tetraédricas y octaédricas (Bergaya et al., 2006).

La clasificación de los filosilicatos se basa en el tipo de capa (1:1 o 2:1), el carácter dioctaédrico o trioctaédrico de las láminas y la carga neta de la capa (**tabla 2**).

Tabla 2: Clasificación de los filosilicatos. Adaptado de (Hillier, 2016).

Tipo de capa	Carga	Grupo	Subgrupo	Especies
1:1	q~0	Caolín-	Caolín	Caolinita
		Serpentina	Serpentina	Serpentina
2:1	q~0	Pirofilita-talco	Pirofilita	Pirofilita
			Talco	Talco
	q~ 0,2 – 0,6	Esmectita	Esmectita dioctaédrica	Montmorillonita
			Esmectita trioctaédrica	Beidellita
	q~ 0,6 – 0,9	Vermiculita	Vermiculita dioctaédrica	Vermiculita dioctaédrica
			Vermiculita trioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica
	q~ 1	Mica	Mica dioctaédrica	Muscovita
			Mica trioctaédrica	Biotita
	q variable	Clorita	Clorita dioctaédrica	Sudoita
Clorita trioctaédrica			Clinoclorita	
Sepiolita-Paligorskita			Sepiolita-Paligorskita	

Las cargas eléctricas existentes en las arcillas pueden ser debidas a: sustituciones isomórficas (un ión en la red cristalina se sustituye por otro de tamaño similar y carga diferente, menor) y a cargas no compensadas en los bordes de las arcillas. Estas cargas eléctricas, generalmente negativas en el caso de las arcillas, le confieren a la arcilla la capacidad de retener iones catiónicos en su estructura, esta propiedad se conoce como capacidad de intercambio catiónico (CIC). Las cargas no compensadas se denominan “bordes rotos” y se generan por la ruptura de enlaces Si-O-Si y Al-O-Al, generando grupos Si-OH (silanol) y Al-OH (aluminol) capaces de ionizarse en función del pH del medio (Casanellas, 2008). La carga debido a sustituciones isomórficas usualmente se denomina “carga estructural” y es independiente del pH del medio, solo depende de la composición química de la lámina. La carga debido a bordes rotos se representa en la **figura 6**, en la cual se utilizó como ejemplo un filosilicato denominado caolinita (filosilicato del tipo 1:1, T:M). En el caso de las

esmeclitas, por ejemplo, las sustituciones isomorfas son las responsables del 80% de la capacidad de intercambio catiónica y los bordes rotos lo son del restante 20% (Grim, 1953).

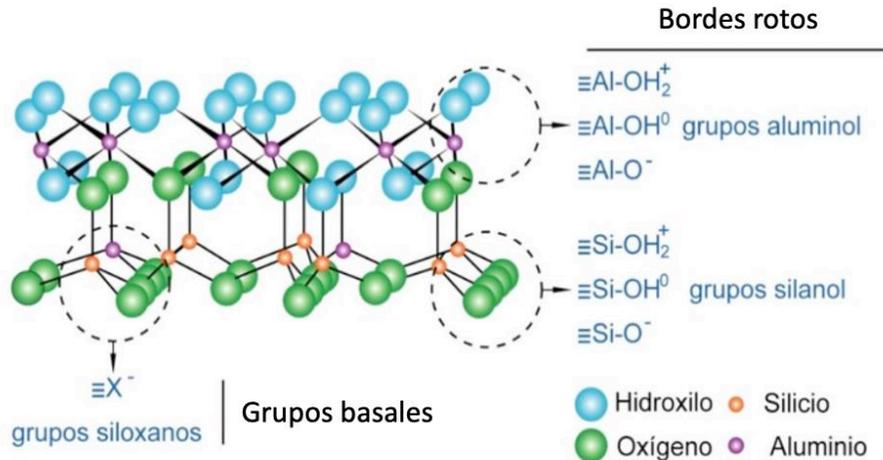


Figura 6: Bordes rotos caolinita. Adaptado de (Ontivero, 2010).

Específicamente en la esmeclita dioctaédrica montmorillonita (filosilicatos 2:1, T:M:T con carga estructural entre 0,2 y 0,6), la sustitución isomórfica de átomos de silicio (Si^{4+}) por átomos de aluminio (Al^{3+}) en la hoja tetraédrica de la red cristalina o, en algunos casos, del aluminio (Al^{3+}) por el magnesio (Mg^{2+}) en la hoja octaédrica, crea un exceso de carga negativa. Esta carga generada en la lámina es responsable de algunas de las propiedades físicas y químicas, como, por ejemplo, su capacidad para hincharse, generada por la presencia en su espacio interlaminar de cationes alcalinos (Na^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} , Ca^{2+}) asociados con moléculas de agua, tal como se muestra en la **figura 7** (Bergaya et al., 2006). La hidratación con estos cationes inorgánicos permite que la superficie de la arcilla tenga afinidad por el agua. Por otro lado, los extremos de las láminas de la montmorillonita pueden tener cargas eléctricas positivas, negativas o neutras, dependiendo del pH del medio. Esta diversidad de cargas en la montmorillonita, la capacidad para albergar especies en su interlámina y su alta área superficial hacen posible su interacción con diversas sustancias orgánicas en solución acuosa (Valdés, 2010).

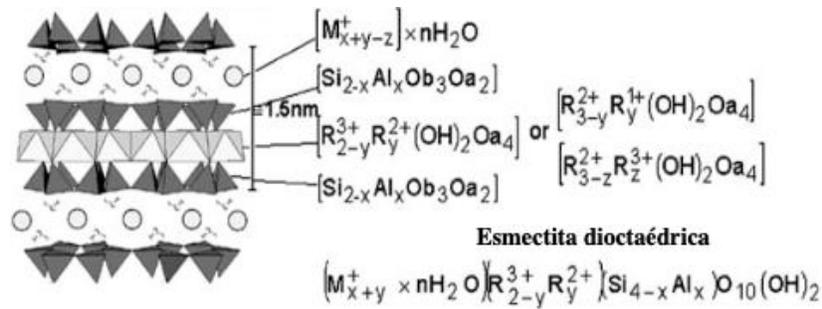


Figura 7: Capa 2:1 con cationes interlaminares hidratados para esmectitas. Adaptado de (Bergaya et al., 2006).

3.1.2.1 Arcilla RHF

La arcilla utilizada en el presente trabajo es una bentonita sódica proveniente de depósitos minerales ubicados en Lago Pellegrini (Provincia de Río Negro, Argentina). La misma fue provista y previamente estudiada en el Laboratorio de Agua y Arcillas del Departamento de Química-FaIn, PROBIEN-UNCo (LAR).

A esta arcilla se la identifica como RHF ya que es el nombre utilizado por la empresa que aportó el material y hace referencia a “residuo de horno fino” debido a que la arcilla es obtenida luego de un proceso de secado previo a su comercialización. La elección del material se realizó considerando el hecho de que la RHF es un residuo, lo que aporta un valor agregado al material natural.

3.1.2.2 Arcillas modificadas a partir de RHF

Las arcillas modificadas se desarrollan con la intención de evaluar la posibilidad de mejorar las limitaciones de la arcilla RHF. Si bien ésta última posee muchas características ventajosas para la adsorción, como por ejemplo una elevada área superficial, la superficie hidrofílica de las arcillas naturales no permite una buena adsorción de moléculas orgánicas (Parolo et al., 2014). Durante los últimos años, se han desarrollado diferentes métodos para la modificación de este tipo de minerales como la activación ácida, el intercambio catiónico y el injerto o *grafting* con compuestos orgánicos (Shen et al., 2007). En este trabajo se emplearon tres arcillas modificadas: una pilareada con hierro (FePILC), una obtenida mediante tratamiento ácido (RHF+) y una silanizada. Las dos

primeras fueron brindadas por el LAR y la arcilla silanizada fue sintetizada y caracterizada durante la realización de este trabajo.

3.1.2.3 Arcilla pilareada (FePILC)

Según IUPAC para que una arcilla pueda ser considerada como pilareada, debe cumplir con ciertos requisitos: (i) presentar estabilidad química y térmica; (ii) su espacio interlaminar debe tener un aumento de su distancia basal como mínimo de 0,315-0,353 nm (diámetro de una molécula de N₂); (iii) el espacio interlaminar debe ser lo suficientemente poroso al menos lo suficientemente grande como para albergar a una molécula de N₂ (Schoonheydt et al., 1999).

Las arcillas pilareadas o PILC (Pillared Interlayer Clays) nacen de la posibilidad de intercambio iónico y de la capacidad de “hinchamiento” de la esmectita y debido a que los materiales naturales no tienen una estructura porosa definida. Este tipo de modificaciones se consideran ventajosas pues provocan una disminución del carácter hidrofílico, así como también una mayor resistencia térmica y micro-mesoporosidad permanente (Maggio et al., 2022). Esta clase de arcillas, se obtienen a partir del reemplazo de cationes propios de la arcilla por oligocaciones del elemento seleccionado. Una vez incorporados estos nuevos cationes, se procede posteriormente con un tratamiento térmico que provoca el anclaje de los óxidos en interlámina a las láminas del material natural, formándose así los pilares y provocando porosidad permanente en el material obtenido (ver **figura 8**).

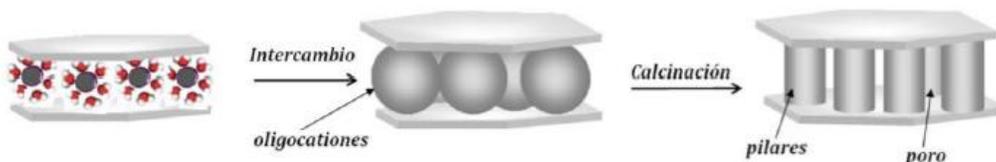


Figura 8: Proceso de pilarización (Roca Jalil, 2015).

Para este trabajo, se empleó la arcilla pilareada de hierro (FePILC) que fue obtenida utilizando, como material de partida, la arcilla descrita anteriormente como RHF, que se caracteriza por presentar un 89,3% de pureza en cuanto a su contenido de esmectita sódica, y como agente pilareante el complejo metálico de acetato trinuclear de hierro (ATNFe) de fórmula

$[Fe_3O(OCOCH_3)_6CH_3COOH(H_2O)_2]NO_3$. La síntesis de este material se llevó a cabo siguiendo la metodología propuesta por [Roca Jalil et al \(2017\)](#). El agente pilareante fue una solución acuosa de Acetato trinuclear de hierro (ATNFe) de concentración 0,04 M que se añadió gota a gota a una suspensión acuosa al 1% p/v de la RHF. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación durante 3 horas y luego la suspensión se filtró y se lavó con agua destilada hasta ausencia de hierro en el sobrenadante. Finalmente, se calcinó a 500 °C por una hora para obtener la FePILC, la cual fue molida y tamizada con un tamiz de malla 200 (75µm) para su posterior utilización como adsorbente.

3.1.2.4 Arcilla ácida (RHF+)

Otra de las modificaciones más frecuentes de la arcilla es aquella producida a partir de la activación ácida. Este procedimiento permite lograr en el material una mayor área de superficie específica, porosidad y acidez superficial ([Bergaya et al., 2006](#)).

Para el ataque ácido normalmente se emplea H_2SO_4 o HCl y se realiza en condiciones controladas de tiempo y temperatura. En un principio, los protones del ácido reemplazan a los cationes intercambiables de la arcilla. Este paso ocurre en poco tiempo y depende fuertemente de la concentración de ácido utilizada y de la superficie de contacto. Luego, los protones hidratados de la superficie y de la interlámina atacan los grupos OH, eliminando a los cationes octaédricos, dando como resultado la destrucción de la estructura de la esmectita original. Como resultado de la activación se produce la formación de una fase amorfa rica en silicio. Generalmente, las montmorillonitas ricas en magnesio se activan más fácilmente ya que la disolución de cationes octaédricos ocurre en el siguiente orden $Mg > Fe > Al$ ([Steudel et al., 2009](#)), siendo el Mg el elemento que se elimina con mayor facilidad. Estos cambios estructurales se probaron en estudios a partir del análisis del espectro IR de diferentes muestras de montmorillonita ([Madejova' et al., 1998](#)).

La arcilla modificada que se utilizó en este trabajo también fue aportada por el LAR y para su síntesis se realizó una adaptación de la metodología reportada por ([Özcan & Özcan, 2004](#)), empleando ácido sulfúrico para la activación de la RHF. A una suspensión 15% p/v de RHF se le agregó suficiente H_2SO_4 al 95% para lograr una concentración de 0,5 M. Luego, se mantuvo en

baño maría a 60 °C con agitación constante durante dos horas. Para separar el sólido del sobrenadante se centrifugó durante 10 minutos, y posteriormente se lavó el sólido repetidamente con agua destilada. Para cada lavado se mantuvo la agitación por 30 min y se centrifugó. Se realizaron medidas de conductividad y pruebas cualitativas con BaCl₂ sobre el sobrenadante del lavado hasta obtener la negatividad de sulfatos. El sólido se congeló a -40°C para luego secarse en un liofilizador por 72 h. Por último, la arcilla ácida se molió y tamizó con la misma malla utilizada para la FePILC y se reservó.

3.1.2.5 Arcilla silanizada

La silanización de la arcilla RHF se realiza con el propósito de mejorar la interacción entre su superficie y moléculas hidrofóbicas. Para ello, se le incorpora un agente capaz de conferirle a la arcilla una capa con características orgánicas: viniltrimetoxisilano (VTMS) de la empresa Fluka. Esta molécula, mostrada en la **figura 9**, está constituida por dos grupos metoxi (R – O – CH₃) y un grupo vinilo (CH₂ = CH₂) que le confiere afinidad por moléculas orgánicas.

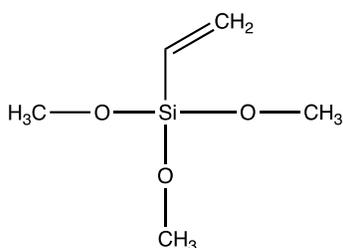
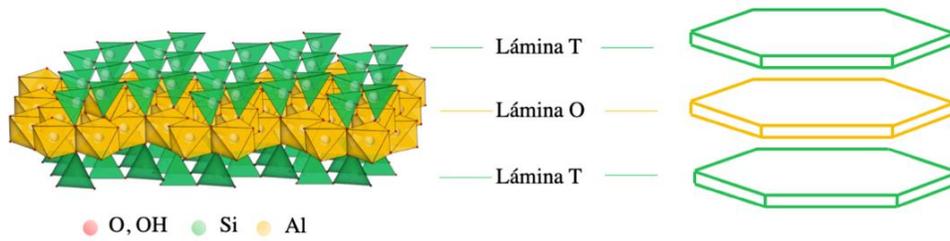


Figura 9: Estructura viniltrimetoxisilano (VTMS).

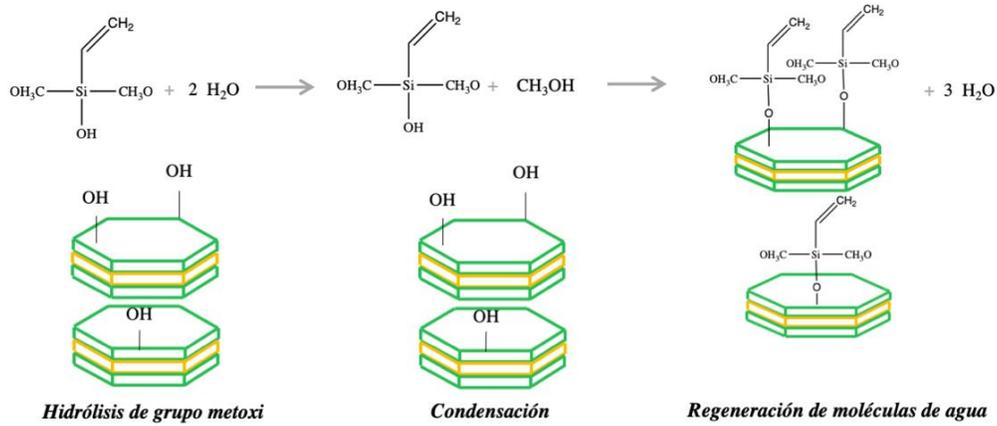
A diferencia de las organoarcillas que son sintetizadas a partir del intercambio iónico entre surfactantes y arcillas, para la arcilla injertada existen tres posibles interacciones entre el grupo silano y ésta última: interlámina, superficie externa y bordes rotos. Según varios autores la reacción más significativa ocurre en los bordes rotos, donde el VTMS reacciona con los grupos hidroxilo formando fuertes enlaces covalentes (Sundararaj, 2017). Cuando las arcillas son utilizadas como adsorbentes, la aplicación de las organoarcillas puede generar contaminaciones secundarias debido a lixiviación del surfactante intercalado entre las capas debido a las débiles fuerzas electroestáticas existentes entre la éstas y el surfactante. Sin embargo, en el caso de la arcilla silanizada el VTMS está fuertemente ligado por enlaces covalentes a la superficie de ésta, lo que la hace ideal para su uso en la remediación de ambientes contaminados (Shen et al., 2007).

En la **figura 10** se puede observar que la reacción de silanización comienza con la hidrólisis de grupos metoxi del VTMS, seguida por una reacción de condensación entre los grupos hidroxilos ubicados en la superficie, bordes rotos y láminas de la montmorillonita. Además, al ser el VTMS un silano trifuncional permite la formación de entrecruzamiento y por ende el crecimiento de una red de silanos, dando origen a un cubrimiento en multicapas (Yoshida et al., 2001). Para esta síntesis se tomaron en cuenta los procedimientos propuestos en dos trabajos de investigación: (Shen et al., 2007) y (Fernández et al., 2015). En primer lugar, se preparó una solución de 250 mL de agua y etanol en una proporción 75/25 respectivamente. Luego, se le agregaron 20 g de arcilla RHF y posteriormente 25 mL de VTMS para obtener una solución de concentración 9% V/V de viniltrimetoxisilano. El sistema de reacción consistió en un balón de 500 mL agitado magnéticamente, inmerso en un baño de aceite y acoplado a una columna de condensación para el reflujo de gases. La temperatura del agua de la columna fue fijada en 70°C para desechar el metanol que se forma en la reacción (**figura 10**), cuyo punto de ebullición es de 65 °C, y permitir el reflujo del solvente hacia el balón. La reacción se llevó a cabo durante 6 horas con una temperatura de 100 °C para el baño de aceite (valor en el cual el agua entra en ebullición a presión atmosférica y considerando que el agua es el componente mayoritario de la solución preparada). El producto resultante fue lavado usando 10 mL de agua destilada para remover los silanos que no reaccionaron y secado en primera instancia en un roto evaporador a 75°C en condiciones de vacío. Este procedimiento se repitió 3 veces y luego la muestra se secó en estufa a 40 °C por 24 horas. Por último, la arcilla silanizada se molió y tamizó en un tamiz malla N° 200 (Micron 74).

A. Esquema capa TOT montmorillonita



B. Reacción de recubrimiento en monocapa



C. Reacción de recubrimiento en multicapa y formación de red silánica

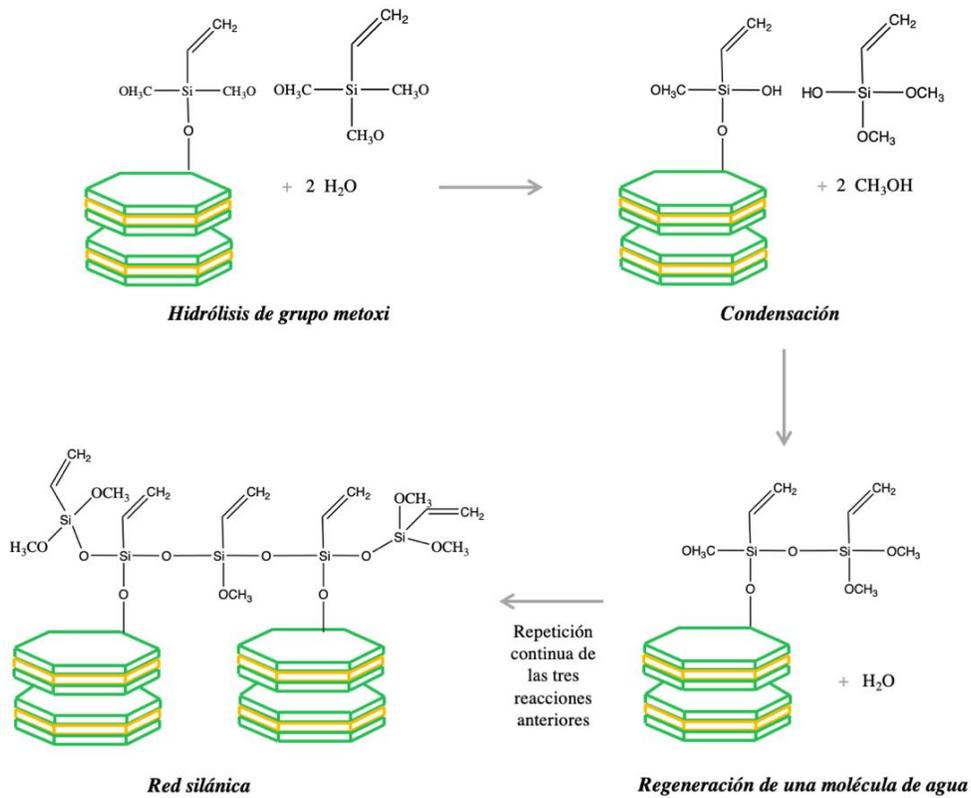


Figura 10: Reacción de silanización de la montmorillonita a partir de VTMS.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Espectroscopía IR

Las ondas electromagnéticas, caracterizadas por su longitud de onda y frecuencia, viajan como fotones a la velocidad de la luz y, en ciertas condiciones, su energía es capaz de ser captada por las moléculas con las cuales interactúa. Por su parte, la luz infrarroja es un tipo de radiación electromagnética cuya longitud de onda varía entre 8×10^{-5} cm a 1×10^{-2} cm. Los fotones infrarrojos no tienen la energía suficiente para ocasionar transiciones electrónicas, pero pueden ocasionar que los grupos de átomos vibren con distintas energías respecto a los enlaces que los conectan. Estas vibraciones incluyen distintos modos de alargamiento y de torsión: simétrico y asimétrico y en el plano o fuera del plano respectivamente. La frecuencia de vibración del alargamiento o torsión depende de la masa de los átomos y de la rigidez del enlace, con lo cual este método es útil en la identificación de la presencia de ciertos grupos funcionales dentro de una molécula. Sin embargo, como los espectros IR de moléculas diferentes difieren, la superposición de espectros IR se ofrece como prueba de que dos compuestos son iguales (Carey, 2006).

Las distintas transiciones vibracionales se corresponden a distintas energías, y las moléculas absorben la radiación infrarroja solo a ciertas longitudes de onda y frecuencias. El espectro infrarrojo es una gráfica de la energía absorbida por una molécula como una función del número de onda ($\bar{\nu}$), el cual corresponde al número de longitudes de onda en un centímetro (Wade, 2012). Al usar la espectroscopia IR para la determinación de estructuras se estudian las bandas en el intervalo de 4000 a 1600 cm^{-1} , ya que esta es la región en la cual se encuentran las vibraciones características de los grupos funcionales. No obstante, como se mencionaba antes el IR también es útil para probar que dos compuestos son iguales o distintos. Esto se logra estudiando la región de huellas digitales (1300 a 625 cm^{-1}), donde existe un patrón de picos que varían de un compuesto a otro (Carey, 2006).

Las muestras se midieron utilizando el espectrofotómetro FTIR LUMEX 08 del Laboratorio de Operaciones de la Facultad de Ingeniería. Para la medición de los espectros de las arcillas presentadas en este trabajo de investigación se prepararon muestras sólidas en forma de pastilla

soportadas en KBr. Para su preparación se trituraron 300 mg de KBr previamente seco en estufa (transparente a las frecuencias más importantes de la luz infrarroja) para cada pastilla de arcilla a analizar y 3 mg de cada arcilla (silanizada y FePILC). A las mezclas homogéneas de esta sal con cada arcilla se la comprimió a una presión de 140 bar por un período de 5 minutos dentro de un molde con una prensa que permite obtener la pastilla antes mencionada.

3.2.2 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es una propiedad superficial de los sólidos que cuantifica su tendencia a la hidrofobicidad o mojabilidad como parámetro importante para analizar los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida. (Arenas & Cañas, 2007). Esta propiedad se define como el ángulo que se forma entre la tangente a la interfase líquido-aire y la superficie del sólido, tal como lo muestra la **figura 11** (Huhtamäki et al., 2018). Ángulos de contacto pequeños ($\ll 90^\circ$) se corresponden con una alta mojabilidad (superficie hidrofílica), mientras que ángulos altos ($\gg 90^\circ$) con una baja mojabilidad (superficie hidrofóbica). (Yuan & Randall, 2013)

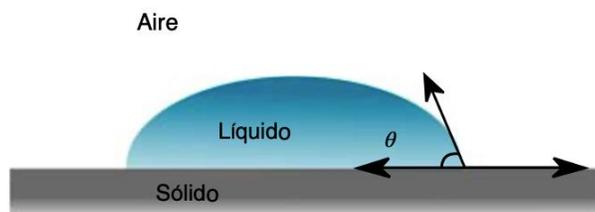


Figura 11: Ángulo de contacto para una gota de líquido sobre una superficie sólida. Adaptación de (Huhtamäki et al., 2018).

Las distintas técnicas para la medición del ángulo de contacto se dividen en dos grupos: métodos ópticos directos y los métodos indirectos. La técnica más utilizada para medir esta propiedad y la empleada en este trabajo es el método directo y consiste en fotografiar una gota de líquido depositada en la superficie del sólido. Este procedimiento es ventajoso ya que además de ser simple, necesita pocas cantidades de líquido y poca superficie de sólido. Por otro lado, tiene como desventajas que, en algunos casos, puede arrojar resultados poco precisos debido a: errores de técnica cometidos por el operador, impurezas de la muestra por trabajar con pequeñas cantidades de sólido y líquido, la dependencia del ángulo de contacto con el tamaño de la gota cuya dimensión

es difícil de ser controlada en cada medición por el operador y la porosidad del material ya que el líquido puede ser absorbido por la superficie del sólido (Yuan & Randall, 2013).

Para realizar estas mediciones se colocó una pequeña muestra de cada una de las distintas arcillas en una placa de Petri, se compactó, y con ayuda de una jeringa se colocó una gota de agua destilada sobre la misma. Esta acción se repitió varias veces para cada una de las muestras con el fin de tener suficiente material para realizar un promedio. El procedimiento se grabó para luego poder extraer las imágenes para medir el ángulo de contacto. Para determinar los ángulos se empleó la herramienta MB-Ruler, realizando un promedio del ángulo derecho y el izquierdo para 3 imágenes distintas.

3.2.3 Potencial Z

El potencial Z (ζ [=]mV) es una de las propiedades electrocinéticas más importantes de los minerales arcillosos ya que es un indicador de la estabilidad en solución. Potenciales $\zeta > |30|$ son considerados coloidalmente estables (Pate & Safier, 2016).

Las partículas coloidales dispersas en una solución están rodeadas de iones cargados de carga opuesta unidos fuertemente a la superficie, esta capa se denomina capa fija. Luego de esta capa fija, se encuentra la denominada capa nebulosa, formada por distintas composiciones de iones opuestos cuya distribución es determinada por un balance de fuerzas electroestáticas. El conjunto de la capa fija y la capa nebulosa conforman una doble capa eléctrica en la región interfaseal partícula-líquido. El potencial en esta región decrece como se muestra en la **figura 12**.

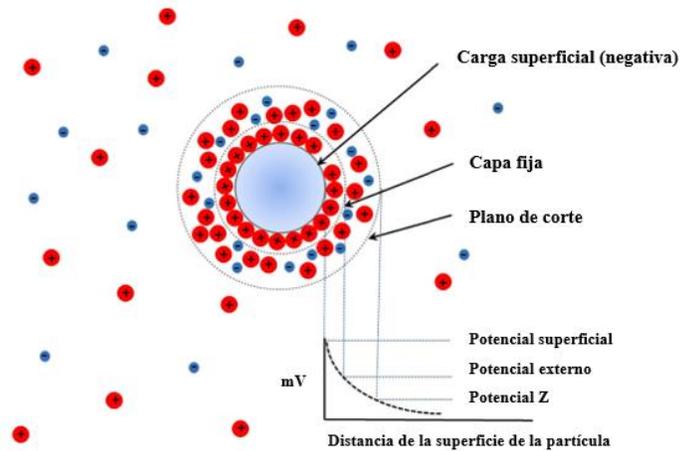


Figura 12: Esquema de definición del potencial Z. Adaptado de (Pate & Safier, 2016).

El potencial Z es entonces el potencial que existe en un plano de corte muy cercano a la partícula (señalado en la **figura 12**), que limita a la partícula con su atmósfera iónica y el medio que la rodea. Por lo tanto, el potencial Z depende fuertemente de la naturaleza de la partícula, la interfase y del medio. La variación del pH puede generar cambios significativos en el potencial Z. En la **figura 13** se describe la relación entre el pH y el potencial Z. El pH en el que la partícula presentaría una carga eléctrica cero, se llama punto isoeléctrico (PZC), lo que quiere decir que existe un valor de pH a partir del cual la partícula puede tener una carga u otra dependiendo de su composición y, por lo tanto, sus grupos superficiales. La región alrededor este punto de carga cero se considera coloidalmente inestable.

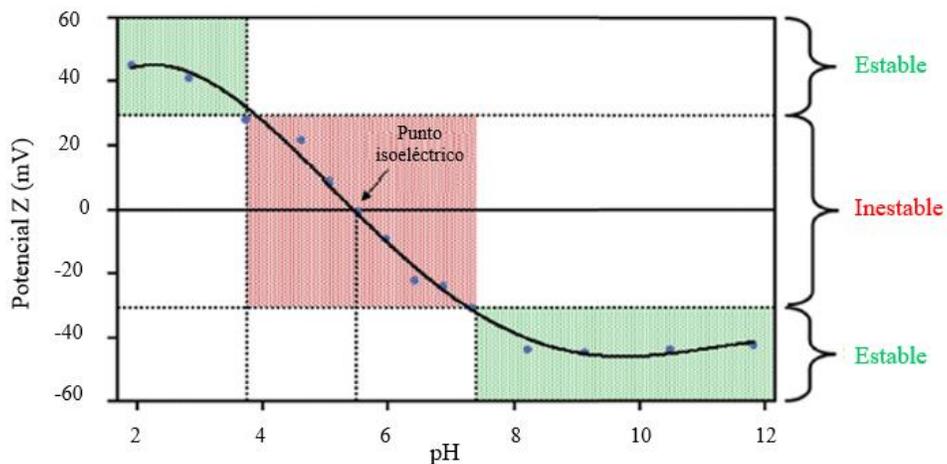


Figura 13: Curva cualitativa de la relación entre el pH y el potencial Z. Adaptado de (Pate & Safie, 2016).

El equipo utilizado fue el Malvern Zetasizer Nano ZS90 del Laboratorio de Operaciones, de la Facultad de Ingeniería. El ensayo se realizó disolviendo aproximadamente 10 mg de cada arcilla en 75 mL de agua destilada. Luego, se realizaron lecturas en el equipo barriendo todo el rango desde pH= 2,5 hasta pH=11 aproximadamente. El pH se ajustó en un principio con HCl y para el resto de los puntos se fueron agregando gotas de NaOH hasta llegar al punto más básico. Durante la experiencia se agitó la solución entre cada medición para asegurar que la arcilla estuviese suspendida.

3.3 Técnicas de cuantificación

3.3.1 Espectroscopía de absorción ultravioleta (UV)

Las ondas electromagnéticas con frecuencias en el rango ultravioleta se corresponden a energías mucho más altas y a longitudes de onda más cortas que las infrarrojas. Los espectrofotómetros UV comunes operan en el intervalo de 200 nm a 400 nm (2×10^{-5} a 4×10^{-5} cm), correspondientes a energía de fotones de alrededor de 300 a 600 kJ/mol, la cual es capaz de excitar electrones π y hacerlos transicionar de un orbital molecular a otro. Estos equipos en general se extienden a la región visible (espectrofotómetros-visibles) (Wade, 2012).

El espectrofotómetro opera comparando la cantidad de luz transmitida a través de una muestra con la cantidad de luz transmitida a través de una solución de agua destilada (ambas contenidas en una celda de cuarzo). Una luz, emitida a todas las frecuencias por encima de los 200 nm, atraviesa un monocromador que dispersa la luz del espectro y selecciona cada longitud de onda. El detector mide la relación de la intensidad del haz de referencia (I_r), que en este caso es agua destilada, y lo compara con la de a la muestra (I_m). Luego se imprime en un monitor una gráfica, llamada espectro, donde se muestra la absorbancia de la muestra en función de la longitud de onda (**figura 14**). Un dato espectral importante que se recupera de la medición de una muestra a través de este método es la(s) longitud(es) de onda a la que la absorbancia es máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) ya que caracteriza a cada sistema (Wade, 2012; Carey, 2006).

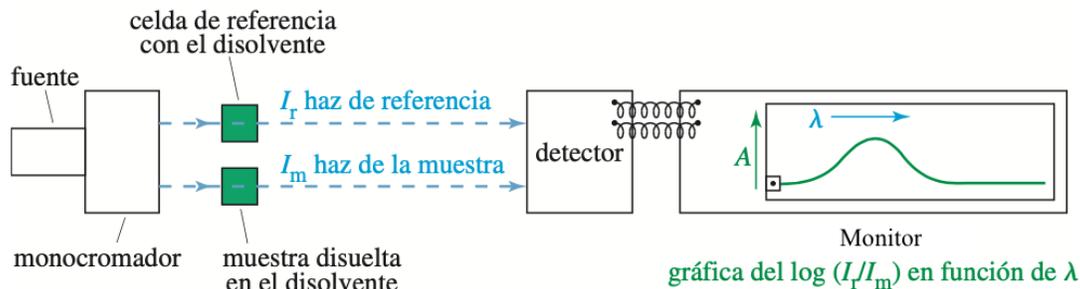


Figura 14: Diagrama esquemático del funcionamiento de un espectrofotómetro ultravioleta. Adaptado de Wade (2012).

La relación empírica que relaciona la absorción de luz con su concentración se denomina Ley de Beer, mostrada en la **ecuación 1**:

$$A = \log\left(\frac{I_r}{I_m}\right) = \epsilon l c = m c \quad \text{Ecuación 1}$$

Siendo c la concentración de la muestra en moles por litro, l la longitud de la trayectoria de la luz a través de la celda en centímetros y ϵ la absorptividad molar de la muestra (Carey, 2006).

Para llevar cabo la cuantificación de la concentración de ibuprofeno en una muestra, luego del contacto con la arcilla y posterior centrifuga de la misma, es necesario contar con una curva de calibración. Ésta se construye preparando soluciones estándar a diferentes concentraciones de ibuprofeno y midiendo las absorbancias asociadas a cada una de ellas a una longitud de onda de 264 nm ($\lambda_{\text{máx}}$). A partir de la curva de calibración obtenida se puede calcular la concentración de ibuprofeno de cada una de las muestras (teniendo como dato absorbancias a 264 nm) mediante la relación lineal obtenida a partir de la Ley de Beer (**ecuación 2**):

$$c = \frac{A}{m} \quad \text{Ecuación 2}$$

3.4 Adsorción

La adsorción es un proceso superficial por el cual especies moleculares o iónicas se concentran en una interfase o superficie (región de transición o discontinuidad entre dos fases) por la que tienen

afinidad. El *adsorbato* es el compuesto que se adsorbe y forma una capa en la superficie del *adsorbente* (Leyva et al., 2017; Porta Casanellas, 2008). En el caso de la presente investigación el adsorbato está representado por el ibuprofeno y el adsorbente son las distintas arcillas. Los responsables de los procesos de adsorción son los grupos funcionales de la superficie del adsorbente, que en el caso de las arcillas son los grupos aluminol (-Al-OH), silanol (-Si-OH) y a cargas no compensadas en los bordes de las arcillas debidas a la ionización de grupos -OH (Porta Casanellas, 2008).

Adsorbato y adsorbente pueden interactuar de dos maneras. Mediante fisisorción (adsorción física), que involucra un proceso reversible a través del cual las especies anteriormente mencionadas se atraen por fuerzas débiles de Van der Waals. Estas fuerzas tienen la característica de: ser efectivas a distancias muy cortas, ocurrir a bajas temperaturas, ser exotérmicas (la energía que se desprende de una molécula cuando se fisorbe es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación), y no provocar la adsorción en sitios específicos en la superficie del adsorbato, lo que les permite a las moléculas de adsorbente moverse libremente en la interfase. Por otro lado, en la quimisorción (adsorción química) las moléculas o átomos se unen a la superficie y forman un enlace químico con los complejos superficiales específicos del adsorbente. Este tipo de interacción química se caracteriza por ocurrir a altas temperaturas ($> 200^{\circ}C$), poseer una alta energía de activación y alto calor de adsorción y ser específica (ocurre solamente sobre ciertos sitios activos) (Leyva et al., 2017; Porta Casanellas, 2008; Atkins, 1999).

Particularmente para las arcillas cabe destacar tres tipos de fuerzas (que involucran mecanismos tanto de fisisorción como de quimisorción): las ya mencionadas fuerzas de Van der Waals, puente de hidrógeno y fuerzas debidas a campos electroestáticos. Éstas últimas existen en la interfase de los minerales de arcilla e implican, en algunos casos, el intercambio iónico (Porta Casanellas, 2008).

Los principales factores que afectan a la adsorción en fase líquida son: a) área específica, diámetro promedio de los poros, volumen de los poros, carga de la superficie, concentraciones, tipos de sitios activos y la composición química del *adsorbente* b) tamaño de la molécula, polaridad, solubilidad, composición química y concentración del *adsorbato* en la solución c) las

características de la fase líquida, tales como pH, temperatura, fuerza iónica y polaridad (Leyva et al., 2017). Se llevarán a cabo estudios de caracterización con el fin de estudiar cómo algunos de estos factores influyen en el proceso de adsorción de las moléculas de ibuprofeno sobre la superficie de la arcilla.

Con el propósito de evaluar de forma cuantitativa la adsorción de materia en una superficie se construyen las isothermas de adsorción de manera experimental, las cuales se definen como la relación matemática entre la masa de soluto adsorbido, por unidad de masa de adsorbente, (Q_{ads}) y la concentración de soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio (C_{eq}) en condiciones isotérmicas. Luego, con la intención de interpretar y comprender estos datos experimentales se procede a ajustar el comportamiento de estas dos variables en fase líquida a distintos modelos matemáticos. Tres de los modelos más utilizados para modelar las isothermas de adsorción son el de Langmuir, Freundlich y Sips (Freundlich-Langmuir). La representación matemática y supuestos de estos modelos se muestran en la **tabla 3** (Leyva et al., 2017; Porta Casanellas, 2008; Atkins, 1999).

No solo es necesario representar las isothermas según los modelos ya mencionados, sino que también es útil clasificar su forma, ya que la misma está determinada por el mecanismo de adsorción, información valiosa para tener conocimiento acerca de la naturaleza de ésta. Giles clasifica la forma de las isothermas en cuatro clases (S, L, H, C) según la pendiente inicial de la curva y en cuatro subgrupos (1,2,3 o máx) según variaciones en la forma de la isoterma. Esta clasificación puede visualizarse en la **figura 15** (Giles et al., 1974)

Para la obtención de las isoterma de adsorción de ibuprofeno sobre la arcilla pilareada (FePILC) y silanizada se pesaron 20 mg por tubo y se pusieron en contacto con 8 mL de soluciones con las siguientes concentraciones de ibuprofeno: 50, 80, 110, 140 y 180 ppm. Para cada concentración se trabajó por duplicado y se mantuvieron en contacto y agitación por un período de 24 h a temperatura constante. Luego se separaron las fases por centrifugación durante 20 minutos a 8000 rpm y se midió la concentración de ibuprofeno en solución utilizando el espectro UV de las muestras y una curva de calibración.

Tabla 3: Modelos de isothermas de adsorción.

Modelo	Consideraciones / supuestos	Ecuación
Langmuir	i) La adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente	$Q_{ads} = \frac{q_m k C_{eq}}{1 + k C_{eq}}$ <p>Q_{ads}: cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente $\left(\frac{mg}{g}\right)$</p>
	ii) Únicamente una molécula del adsorbato se adsorbe o une sobre cada sitio	<p>C_{eq}: concentración de soluto en el equilibrio $\left(\frac{mg}{L}\right)$</p> <p>$q_m$: máxima masa de soluto que se adsorbe en el adsorbente $\left(\frac{mg}{g}\right)$</p>
	iii) No existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes	<p>k: constante de la isoterma de Langmuir (relacionada con el calor de adsorción) $\left(\frac{L}{mg}\right)$</p>
	iv) El calor de adsorción es el mismo para todos los sitios	
Freundlich (modelo empírico)	i) Aplicable a adsorbentes que tienen superficies energéticamente heterogéneas.	$Q_{ads} = k C_{eq}^{1/n}$ <p>Q_{ads}: cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente $\left(\frac{mg}{g}\right)$</p>
	ii) La masa del soluto adsorbido continúa aumentando cuando se incrementa la concentración de soluto en el equilibrio	<p>C_{eq}: concentración de soluto en el equilibrio $\left(\frac{mg}{L}\right)$</p> <p>$n$: intensidad de adsorción</p> <p>k: constante de la isoterma de Freundlich (relacionada a la capacidad de adsorción) $\left(\frac{mg}{g} \frac{mg^n}{L}\right)$</p>

Sips (modelo empírico)

$$Q_{ads} = q_m \frac{(bC_{qe})^{1/n}}{1 + (bC_{eq})^{1/n}}$$

i) Superficie heterogénea de adsorbente.

Q_{ads} : cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente $\left(\frac{mg}{g}\right)$

ii) No existen interacciones adsorbato-adsorbato

b : afinidad de adsorbato por la superficie $\left(\frac{L}{mg}\right)$

q_m : máxima masa de soluto que se adsorbe en el adsorbente $\left(\frac{mg}{g}\right)$

n : intensidad de adsorción

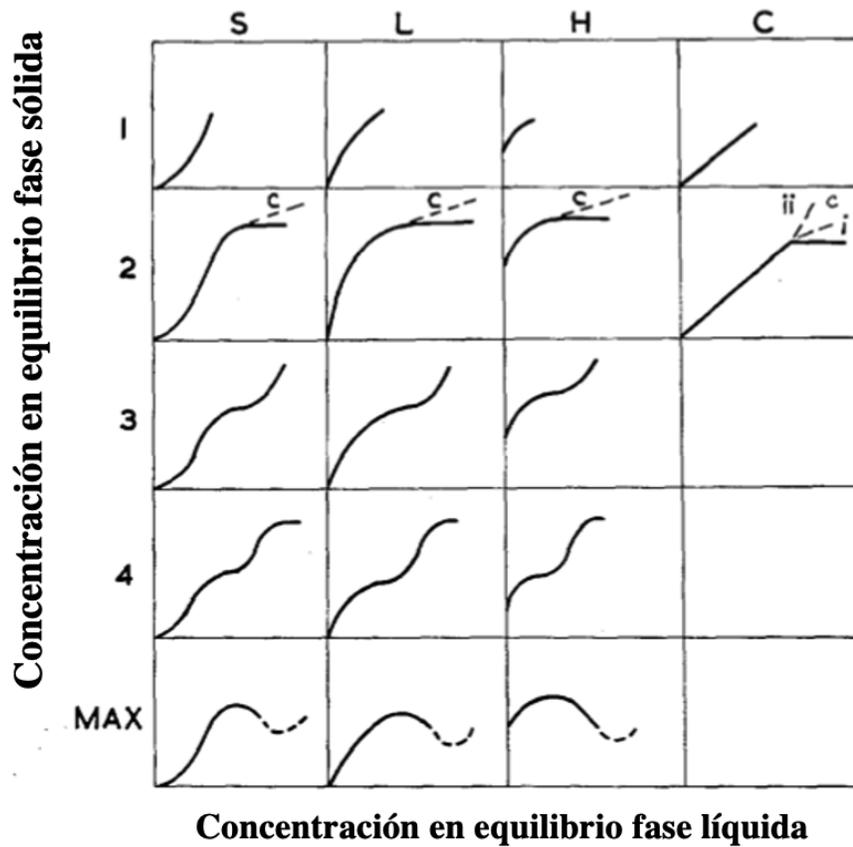


Figura 15: Clasificación de Giles (1974) para isothermas de adsorción.

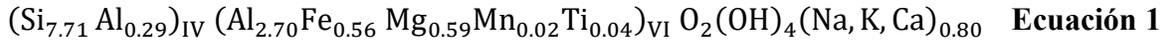
4 RESULTADOS

4.1 Caracterización de arcillas

4.1.1 Arcilla natural (RHF)

El proceso de caracterización de una arcilla implica el análisis, a través de distintos métodos y equipamiento, de sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y estructurales. Estas técnicas proveen información valiosa para un amplio rango de disciplinas tecnológicas y científicas: desde la ingeniería, ciencia de los materiales y aplicaciones industriales hasta estudios geológicos y ambientales. Respecto a esta última, la caracterización provee datos vitales como: capacidad de intercambio catiónico (CIC), composición estructural y química elemental y carácter hidrofóbico superficial. Estos resultados cualitativos permiten evaluar el rol de las arcillas en procesos de adsorción, desorción e intercambio catiónico, lo que a su vez da idea de su efectividad en procesos de remediación y protección de aguas contaminadas (Hurlbut, 1985).

Como se mencionó anteriormente, el material de partida es un desecho mineral recuperado de una industria localizada en la Cuenca Neuquén ubicada específicamente en las adyacencias del Lago Pellegrini (Provincia de Río Negro, Argentina). Esta muestra fue caracterizada previamente en el Laboratorio de Aguas y Arcillas en el marco de distintos trabajos de investigación (Maggio, et al., 2022; Jaques, 2020). Los resultados obtenidos evidenciaron que, la composición química elemental de la arcilla RHF, obtenida mediante fluorescencia de rayos X (FRX), es consistente y concuerda satisfactoriamente con los valores encontrados en materiales tipo montmorillonita y, más aún, son coherentes con investigaciones realizadas por otros autores en muestras de la región del Lago Pellegrini (Fernández et al., 2015; Lombardi B., 2004). Lo mismo ocurre con la capacidad de intercambio catiónico (CIC), que da la propensión de las esmectitas a adsorber especies catiónicas, cuyo valor informado de 73 meq/100g (Maggio, et al., 2022; Bergaya et al., 2006). La fórmula estructural de la arcilla fue calculada a partir de la composición química elemental y datos fisicoquímicos, dando como resultado la **ecuación 3** y, como puede observarse, es concordante con los resultados obtenidos para la CIC.



La caracterización estructural del mineral se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), el difractograma obtenido es mostrado en la **figura 16**. En el mismo se encuentra la presencia de señales distintivas correspondientes a las esmectitas de sodio. Específicamente, se observa que el pico principal, ubicado a 7° (2θ) posee una distancia basal de $12,3 \text{ \AA}$, distancia interplanar característica de una montmorillonita con iones sodio (Na^+) en la interlámina (Grim, 1953). Más específicamente, el pico a $d=1,49 \text{ \AA}$ (correspondiente al espacio entre los planos 006) demuestra que el material de partida se trata de una esmectita dioctaédrica (Roca Jalil, 2010). Además, se identificó la existencia de impurezas en la muestra, tales como cuarzo (óxido de silicio), yeso y plagioclasa (feldespato compuesto por aluminio, silicio, sodio y calcio).

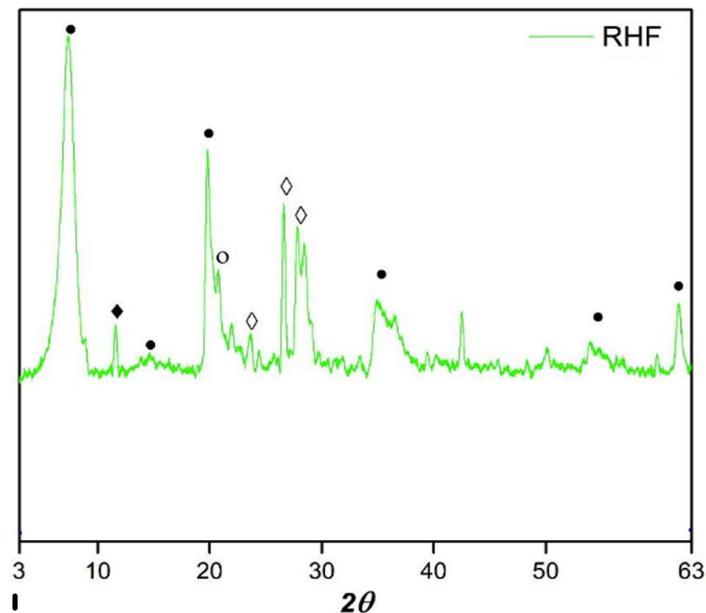


Figura 16: Difractograma de rayos X para arcilla RHF natural (Jaques, 2020)

A partir del difractograma obtenido y utilizando el software “HighScore Plus!” se identificaron los minerales presentes y se asignaron los principales picos, resumidos en la **tabla 4** donde “ d ” indica la distancia interplanar (entre planos cristalinos) característica de cada sustancia cristalina; “ I ” se refiere a la intensidad de los picos de difracción, que dan idea de la cantidad de radiación difractada por un conjunto de planos cristalinos en particular y se expresan como una unidad relativa cuyo máximo es de 100, y “ hkl ” o índices de Miller, que se utilizan para identificar a los planos

crystalinos responsables de los picos de refracción y representan la orientación y posición relativa de los planos cristalinos en una estructura (Hurlbut, 1985). Se incluyen también en la tabla valores de referencia para el espaciado interplanar (d_{REF}) propuestos por la “International Centre for Diffraction Data” (Roca Jalil, 2010). Los valores mostrados fueron utilizados para el análisis de la composición del mineral y son consistentes con una montmorillonita sódica.

Tabla 4: Datos DRX para RHF (Jaques, 2020)

d_{RHF} (Å)	d_{REF} (Å)	I_{rel}	hkl	Asignación	Símbolo
12,3	12,9	100	1	Esmectita	•
7,6	7,6	80	20	Yeso	◆
4,5	4,5	70	110	Esmectita	•
3,3	3,3	100	101	Cuarzo	o
3,2	3,2	100	2	Plagioclasa	◇
2,5	2,5	8	110	Cuarzo	o
1,8	1,8	20	144	Esmectita	•
1,5	1,5	40	6	Esmectita	•

El análisis de DRX permite no solo conocer los minerales que componen la arcilla RHF sino también calcular la composición mineralógica de la misma, para de esta forma conocer la pureza del material de partida. La semi-cuantificación se realizó a partir de los datos proporcionados por los difractogramas y con la ayuda del método de las áreas (Schultz, 1964) y se informa como la cantidad relativa de cada mineral en la muestra, los resultados se resumen en la **tabla 5**. En la misma se evidencia que la arcilla RHF posee un alto porcentaje de pureza, al estar compuesta por un 89,3% del mineral arcilloso montmorillonita.

Tabla 5: Semi-cuantificación arcilla RHF (Jaques, 2020)

<i>Mineral</i>	<i>k</i>	<i>d_c</i> (Å)	% en peso RHF
Montmorillonita	0,15	4,5	89,3
Cuarzo	2	3,3	2,5
Yeso	1,5	7,6	3,1
Plagioclasa	1	3,2	5,1

4.1.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FRIT): RHF y sus modificaciones

El espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de un mineral de arcilla es capaz de proporcionar valiosa información mineralógica y química: desde su composición química hasta las sustituciones isomorfas y el orden de apilamiento de sus capas (Bergaya, 2006). El espectro FTIR de la arcilla RHF y sus modificaciones (RHF+, FePILC y silanizada) se muestra en la **figura 17**.

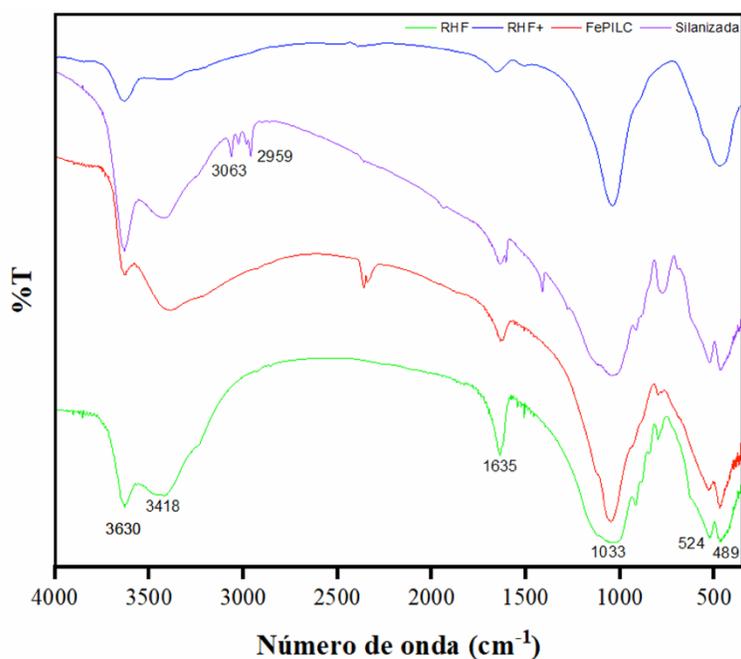


Figura 17. Espectro IR de arcillas RHF, RHF+, FePILC y Silanizada

La banda que muestran todas las arcillas alrededor de 3620 cm^{-1} se debe al estiramiento de grupos hidroxilo (-OH) en el enlace Al-OH en las hojas octaédricas. Esta banda indica la presencia de aluminio en las láminas octaédricas de todas las arcillas. En el caso de la arcilla modificada por activación ácida (RHF+), la disminución observada en la intensidad de la banda podría sugerir la remoción de átomos centrales de los octaedros (mayormente Al en el caso de RHF) y tetraedros (mayormente Si en el caso de RHF) que ocurre durante la síntesis de esta arcilla (Madejová et al., 1998).

Al disminuir el número de onda aparece una banda característica cerca de los 3400 cm^{-1} para todos los materiales excepto para la RHF+ que, en conjunto con la banda ubicada alrededor de los 1635 cm^{-1} , se relacionan con vibraciones de tensión del grupo hidroxilo (-OH) de moléculas de agua, asociadas a cationes y localizadas en el espacio interlaminar de la arcilla (Patel et al., 2006; Madejová, 2003). La ausencia de esta señal a 3400 cm^{-1} y su poca intensidad a 1635 cm^{-1} (en el caso de la RHF+) se debe a que, durante el ataque ácido, se remueven parte de los cationes intercambiables en la interlámina asociados a moléculas de agua y se sustituyen con protones. Lo mismo ocurre con la FePILC, ya que durante su síntesis se reemplazan los cationes propios de la montmorillonita por oligocaciones con menor afinidad por el agua.

La banda más intensa que aparece en el espectro de todas las arcillas ocurre en torno a 1040 cm^{-1} y se atribuye al estiramiento del enlace Si-O de la hoja tetraédrica, evidenciando que, en el caso de las arcillas modificadas, la estructura laminar permanece. Por su parte, los picos ubicados cerca de 524 cm^{-1} y 489 cm^{-1} son debidos a la deformación de enlaces Si-O-Al (donde el aluminio pertenece a la hoja octaédrica) y Si-O-Si, respectivamente. El pico en 524 cm^{-1} desaparece para la RHF+ debido a la disminución parcial del contenido de cationes octaédricos como consecuencia del ataque ácido (Madejová et al., 1998). Por su parte, las señales de la arcilla pilareada (FePILC) ubicadas a 489 y 1045 cm^{-1} pueden estar siendo intensificadas ya que existen picos característicos correspondientes a la presencia de enlaces Fe-O y Fe-O-H, respectivamente, en la misma zona del espectro. (Maggio et al., 2022).

Las señales observadas en los espectros de la arcilla silanizada muestran la incorporación del componente VTMS en la estructura del mineral arcilloso original. Una muestra de esto son una serie de picos que aparecen entre 2959 cm^{-1} y 3063 cm^{-1} . Éstos dan cuenta de la presencia de

vibraciones de estiramiento de enlaces del tipo carbono hidrógeno (C-H) en grupos vinilos ($\text{HC} = \text{CH}_2$). Por otro lado, la ausencia de señales a 2850 cm^{-1} ($\nu - \text{O} - \text{CH}_3$) indican hidrólisis de los grupos metoxi del VTMS y, por ende, el exitoso recubrimiento en multicapa y formación de red silánica del material original (**figura 10**) (Fernández et al., 2015).

4.1.3 Potencial Z

Cuando se analiza el comportamiento de las partículas de arcillas en suspensión existen, como se mencionó anteriormente, dos tipos de carga. La carga estructural, generada por sustituciones isomórficas, que en las montmorillonitas es siempre negativa, y las cargas de borde (denominadas así a las generadas en los “bordes rotos”). De estos dos tipos, solo las cargas de borde son dependientes del pH, adquiriendo carga positiva o negativa según el pH de la solución acuosa y favoreciendo, según la carga adquirida, que se acumulen especies catiónicas o aniónicas en sus alrededores. Si bien estas cargas representan una baja proporción respecto a la carga total de la partícula arcillosa, cuya carga estructural es negativa, aun así, estos grupos terminales -OH tienen la capacidad de adsorber ciertos tipos de iones (Bergaya et al., 2006). La estrecha relación entre el comportamiento electrocinético y la capacidad de adsorción de la arcilla hacen que el análisis del potencial ζ (PZC) sea de gran interés al momento de analizar qué especies tiene capacidad de retener y de qué manera.

La **figura 18** muestra el potencial ζ de las distintas arcillas, en todos los casos en este estudio el potencial toma valores negativos. En la figura se puede observar que a medida que el pH aumenta, el PZC de todas las arcillas se vuelve más negativo, lo cual es concordante con el hecho que la estructura del material de partida no se modifica considerablemente. Debido a esto, se puede asegurar que, en todo el rango de pH estudiado ($2,5 \leq \text{pH} \leq 11$), los materiales estudiados presentan carga negativa. El rango de valores obtenidos para la arcilla natural (RHF) es similar a los reportados en diferentes estudios como los realizados por Chorom et al. (2005) y Kaya & Yukselen (2005).

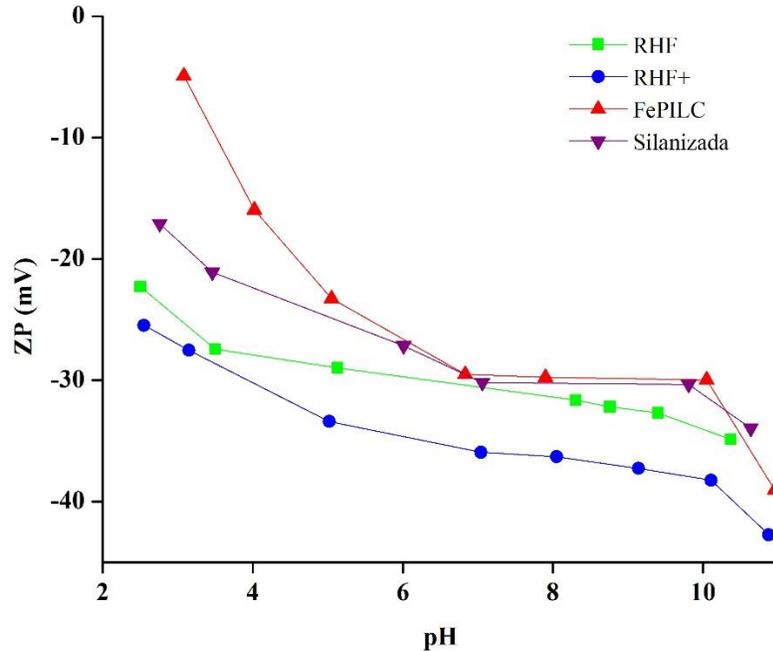


Figura 18: Variación del potencial Z de las arcillas en agua en función del pH.

Todas las arcillas se vuelven coloidalmente estables a partir de un pH de aproximadamente 7, a medida que el pH decrece las soluciones se vuelven más inestables ($\zeta > -30$) esto se debe a que, en la medida que disminuye el pH, la “repulsión” entre especies negativas disminuye y las partículas pueden estar más próximas entre ellas e incluso, coagular. En todos los casos, las modificaciones realizadas a la arcilla natural provocan una variación del potencial ζ .

El cambio más pronunciado se da para el caso de la FePILC, que en todo el rango de pH estudiado presenta mayores valores de potencial ζ , una posible explicación de este fenómeno es que los pilares resultantes de la modificación poseen grupos hidroxilo y moléculas de agua asociadas que serán dependientes del pH. El aumento de grupos protonables conduce a una mayor variación de la carga superficial frente a variaciones del pH (Roca Jalil, 2010).

La RHF+ presenta los potenciales más negativos y, este comportamiento sugiere que parte de los cationes octaédricos se disuelven y algunos cationes son reemplazados por protones creando nuevos sitios capaces de aceptar pares electrónicos (Zhou et al., 2021), resultados consistentes con

la desaparición del pico a 524 cm^{-1} en la FTIR. Esto sugiere una mayor carga superficial negativa en las partículas de esta arcilla que facilitaría la atracción y retención de cationes.

Tal como se dijo previamente, el valor negativo de potencial ζ en todo el rango de pH está asociado, en parte, a la presencia de grupos silanoles (Si-OH) en la superficie. En el caso de la arcilla silanizada, el valor absoluto del potencial ζ disminuye en el rango de pH, lo que indicaría que los oxhidrilos que antes se encontraban libres (aportando carga negativa) ahora se encuentran formando enlaces con las moléculas del VTMS.

4.1.4 Ángulo de contacto

Para la medición del ángulo de contacto se estableció como tiempo de contacto 0 segundos, es decir, apenas la gota de agua establece contacto con la arcilla. Esto se debe a que la arcilla, a pesar de estar compactada, sigue siendo porosa, lo que impide que la gota de agua permanezca en la superficie por un tiempo prolongado. Los resultados de las mediciones se enuncian en la **Tabla 6**.

Tabla 6: Ángulos de contacto para tiempo de estabilización de cero segundos.

Sustrato	Ángulo de contacto (φ)
RHF	$< 10^\circ$
RHF+	20°
FePILC	26°
Silanizada	$< 10^\circ$

Las arcillas más hidrofílicas son la natural y la silanizada, las cuales poseen el menor ángulo de contacto, y la más hidrofóbica es la arcilla pilareada. Esto concuerda con lo esperado, pues una de las características de la pilarización (como fue mencionado anteriormente) es el cambio estructural que tiene como resultado una disminución de la afinidad con el agua del material de partida. Por otro lado, la similitud en el valor del ángulo de contacto para la arcilla silanizada y la arcilla natural puede deberse a que la silanización no tuvo un buen rendimiento y, por ende, no cambió la afinidad respecto a la natural.

Finalmente, la modificación ácida (RHF+) exhibió una hidrofobicidad cercana a la FePILC. Esta similitud puede atribuirse al hecho de que ambas modificaciones implican la eliminación parcial de cationes intercambiables en la interlámina, los cuales están asociados a moléculas de agua, y su sustitución por otras moléculas (protones en el caso de RHF+ y oligocaciones en el caso de FePILC) con una afinidad considerablemente menor hacia el agua. Este hecho se corrobora en el espectro FTIR con la disminución en la intensidad de las señales a 3400 cm^{-1} y 1635 cm^{-1} .



Figura 19: Ángulo de contacto para arcilla pilareada (FePILC).

4.2 Estudios de adsorción

4.2.1 Selección de adsorbato: ibuprofeno recristalizado vs ibuprofeno común

El ibuprofeno (IBU) posee grupos funcionales con sistemas π -electrónicos, estos electrones π puede ser excitados por la radiación y, por lo tanto, presenta absorción en el espectro ultravioleta-visible en determinadas regiones. El espectro ofrece información sobre la longitud de onda en la que se produce la máxima absorción de la sustancia. Es por esto por lo que, desde una perspectiva analítica, el espectro de absorción en la región UV-visible es una herramienta útil para realizar determinaciones cuantitativas del ibuprofeno (Wade, 2012; Atkins, 1999).

La **figura 20** muestra el espectro obtenido, desde 200 nm a 400 nm, a partir de dos soluciones de concentración 30,9 ppm de ibuprofeno. La diferencia entre ambas es que el ibuprofeno utilizado es de distinta pureza (90% y 100%). Las dos soluciones mostraron espectros idénticos con tres picos significativos. El pico de longitud de onda máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) se dio en 222 nm con una absorbancia de 1,19 y 1,42 para el IBU 90% y 100% respectivamente. Además, se observaron dos picos adicionales a las longitudes de onda de 264 nm y 272 nm. Sin embargo, todas las montmorillonitas sódicas presentan una fuerte absorción en el UV, en un rango cercano al pico de 222 nm mostrado por el ibuprofeno, debido a la transferencia de carga entre el hierro y el oxígeno

en las láminas octaédricas (Karickhoff & Bailey,1973). Esto último implica que la longitud de onda elegida para el análisis cuantitativo de los resultados fuera 264 nm ya que éste máximo no se ve afectado por la interacción con la arcilla. Este espectro característico concuerda con los resultados reportados por el Instituto Nacional de Medicamentos (INAME) así también como con lo reportado por Tewari et al. (2017) y Eraga et al. (2015).

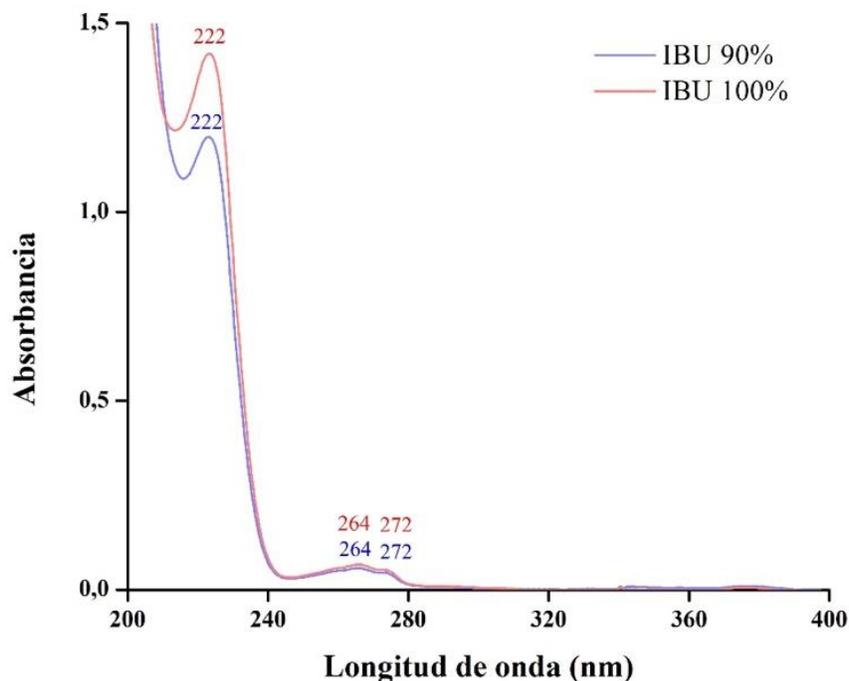


Figura 20: Espectro UV-visible del IBU 90% y 100%

Al no existir diferencias significativas entre los espectros de ambas muestras y considerando que es muy poco probable encontrar muestras de ibuprofeno de tan alta pureza en las aguas residuales, se decidió trabajar con el IBU 90% en el resto de las determinaciones.

4.2.2 Parámetros de adsorción: curva de calibración

La cuantificación del ibuprofeno (IBU) es posible a partir de la construcción de una curva de calibración. Para ello se prepararon soluciones concentraciones de IBU entre 20,6 y 618,87 ppm (sin ajuste de pH) y se midieron en el espectrofotómetro UV-VIS y se seleccionaron las absorbancias a 264 nm, resultando la regresión lineal de la **figura 21**.

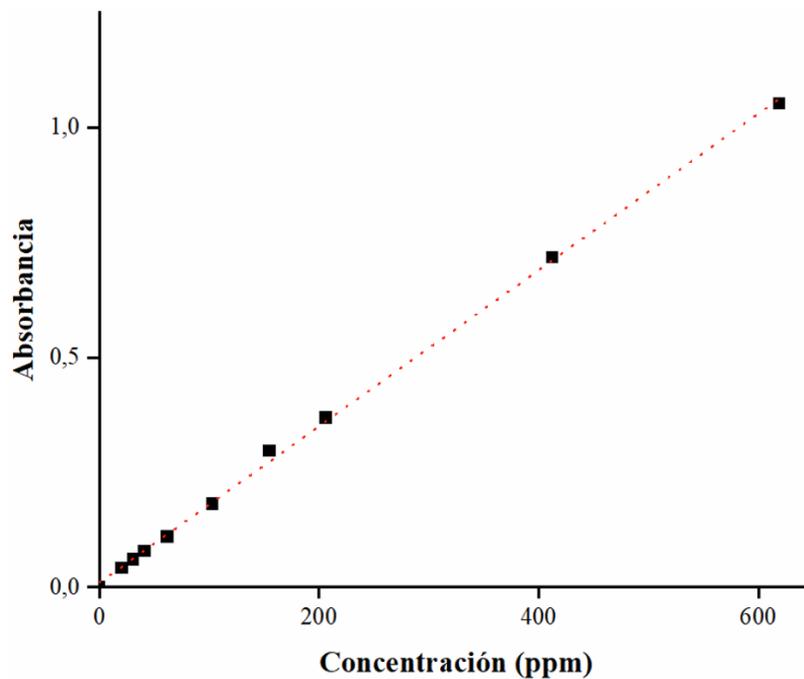


Figura 21: Curva de calibración a 264 nm

4.2.3 Selección de adsorbente y evaluación del efecto del pH

Conocer la cantidad de una determinada sustancia (adsorbato) que un material es capaz de retener en su superficie requiere de la cuantificación de la especie presente tanto en la solución de contacto como en el sobrenadante, es decir luego del contacto con el sólido. La cantidad adsorbida se calcula utilizando la **ecuación 4**, la cual toma en cuenta la concentración inicial del adsorbato (C_i), la concentración de este en el sobrenadante después de la adsorción (C_{eq}), el volumen utilizado en la adsorción (V en litros), y la cantidad de adsorbente en contacto con el adsorbato (m en gramos). La cantidad adsorbida por gramo de adsorbente (Q_{ads} en mg/g) se obtiene a partir de estos parámetros.

$$Q_{ads} = \frac{V(C_i - C_{eq})}{m} \quad \text{Ecuación 4}$$

El estudio de un nuevo adsorbato requiere de establecer los parámetros de adsorción, es decir, las condiciones bajo las cuales se querrá evaluar la capacidad del adsorbente de retener la especie.

Dentro de estos parámetros pueden considerarse: la cantidad de adsorbente a utilizar, la relación adsorbente-solución (% p/V del sistema de adsorción), el pH y el tiempo de contacto, entre otros. En este sentido, en este trabajo se seleccionó una relación arcilla-solución de 20 mg de adsorbente con 8 mL de solución dado que la misma fue utilizada en estudios previos y con el objeto de poder comparar los resultados obtenidos (Maggio, 2022).

Buscando establecer las condiciones experimentales para la obtención de las isothermas de adsorción, se estudió en primera instancia el efecto del pH en la adsorción, para esto se pesaron 20 mg de adsorbente (RHF, RHF+, FePILC y silanizada) en tubos de ensayo y se agregaron 8 mL de solución de IBU 50 ppm previamente ajustadas a pH 5, 6, 8 y 11 utilizando soluciones de HCl o NaOH. Una vez disperso el sólido en cada tubo, los sistemas se mantuvieron en agitación constante a 20 °C durante 24 h. Después, se separó el sólido mediante centrifugación a 8000 rpm durante 20 min y se determinó la cantidad de IBU en el sobrenadante utilizando el espectrofotómetro. Todos los ensayos se realizaron por duplicado y se promediaron los resultados para ser mostrados. La cantidad de ibuprofeno adsorbido para cada pH se muestra en la **figura 22**.

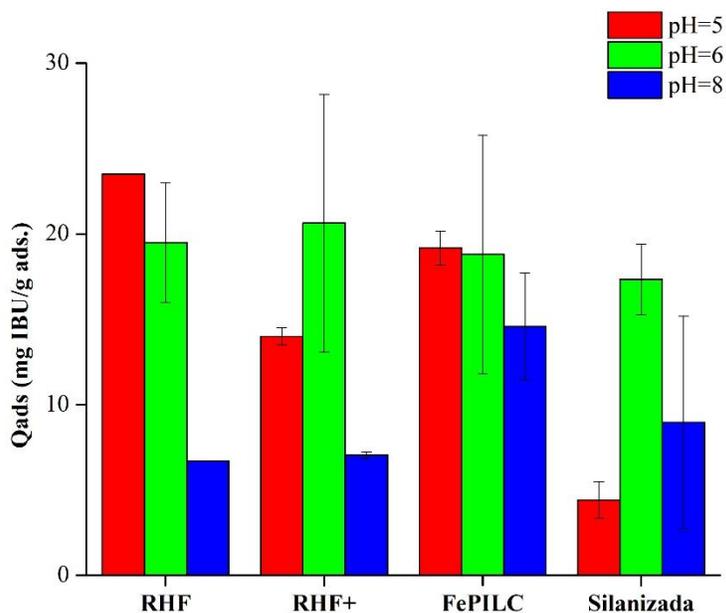


Figura 22: Cantidad adsorbida para las diferentes arcillas a distintos pH

La cantidad adsorbida a pH 11 no se pudo cuantificar, una explicación posible es que, a ese valor de pH, la proporción de especies negativas en solución es muy alta, el ibuprofeno se encuentra totalmente desprotonado (Ibu⁻), alcanzando un 100% de especie aniónica en solución. Así mismo,

como se observó a partir de la medida del PZC, las partículas de arcilla en suspensión presentan carga negativa en todo el rango de pH, alcanzando los mayores valores de PZC a pH más elevado. De esta manera, las partículas finas de la arcilla sufren gran repulsión electrostática lo que las mantendría separadas en suspensión, sin ser capaces de sedimentar (Sanghwa et al, 2016; Porta Casanellas, 2008), dificultando su separación de la fase líquida mediante centrifugación y por ende su medición mediante UV.

Como se mencionó anteriormente, el pKa del IBU es 5, a ese valor de pH la solución está constituida por un 50 % de IBU no ionizado (IbuH) y un 50% de IBU ionizado (Ibu⁻). En el caso de la arcilla natural (RHF) a valores más bajos de pH, la adsorción es máxima y disminuye a medida que el pH aumenta. Este patrón puede deberse a que, el mecanismo de adsorción más común en arcillas de este tipo ocurre a través de intercambio catiónico y ha sido informado ampliamente (Khazri et al., 2016; Roca Jalil et al. 2015; Parolo et al. 2008). Sin embargo, en el caso del IBU, la especie presente a bajos valores de pH es la especie neutra, con lo cual, la adsorción puede estar ocurriendo, o bien por interacción con los cationes de interlámina o bien por la posible interacción del ibuprofeno con el sólido a través de la formación de puentes hidrógeno en los extremos de las capas laminares de la arcilla que fuera reportada por otros autores (Oba et al. 2021; Valdés, 2010). En este caso, la mayor adsorción a valores bajos de pH podría deberse a la mayor proporción de la especie neutra en solución dado que a pH~5 todavía existe una pequeña fracción de IbuH y a que, a este valor también se tiene una arcilla con menos carga neta negativa, tal como lo muestra la **figura 18**, lo que resulta en una cierta adsorción. A medida que el pH aumenta, a pH superiores a 7, la única especie en solución será la aniónica, la cual se adsorbe de manera deficiente debido a interacciones no electroestáticas con la superficie negativa del material.

Un comportamiento similar al mencionado anteriormente se da para el caso de la FePILC, a medida que aumenta el pH la adsorción de la especie en solución disminuye, pero en menor medida que para el caso de la RHF. Este comportamiento puede explicarse por la interacción entre la superficie negativa de la FePILC y la especie neutras de IBU, favoreciendo la adsorción a valores de pH inferiores a 8. Sin embargo, la cantidad adsorbida a pH=8 es mayor que para la arcilla natural, esto puede deberse a que existe una interacción entre el Ibu⁻ y los átomos de hierro presentes en los pilares del material que funcionan como sitios de adsorción dando lugar a la formación de

complejos superficiales como ha sido reportado para moléculas similares (Maggio, 2022; Roca Jalil et al. 2015; Marco-Brown et al., 2012).

En el caso de la RHF+ los resultados sugieren que a pH 5, los protones presentes en la solución podrían competir con la especie neutra de IbuH por los sitios en la superficie del mineral (Akpomie, 2016). No obstante, si bien la adsorción a pH 6 es mayor que para el resto de los materiales, la disminución considerable observada a pH 8 puede deberse a que los sitios –OH generados durante el ataque ácido se desprotonan y adquieren carga negativa (lo que además es consistente con lo observado para PZC) de forma que la repulsión electrostática hacia la especie negativa genera la disminución en la adsorción. Este mismo comportamiento se observa para sistemas con adsorbentes en forma aniónica a altos pH, en los que la repulsión entre especies negativas disminuye la capacidad de adsorción (Boudouara et al., 2020; Chu et al., 2019; Ozcan et al., 2004).

En el caso de la arcilla silanizada, considerando su composición y la especie de IBU presente en la solución, se esperaría que la mayor adsorción se observara a la mayor proporción de especie neutra, situación en la que se favorecerían las interacciones hidrofóbicas entre el material y la especie presente en solución. Sin embargo, la baja adsorción obtenida a este pH ácido (pH = 5) podría deberse a que, en estas condiciones, los grupos vinilo superficiales son capaces de hidratarse, transformándose en grupos R-OH (Wade, 2012). Esto volvería más polar la superficie, disminuyendo la adsorción de la especie neutra de IbuH mediante fuerzas hidrofóbicas. Al aumentar el pH, la proporción de grupos vinilo hidratados disminuye (superficie más apolar) pero aumenta la proporción de Ibu⁻ en solución. Al alcanzar el pH = 8, prevalece la especie aniónica Ibu⁻, por lo que el comportamiento de la silanizada es conforme a lo esperado.

Si se compara con la arcilla natural, la baja adsorción obtenida a pH 6 para la silanizada podría deberse a que en el proceso de silanización llevado a cabo en fase acuosa, se forma una red de silanos en el seno de la fase que posteriormente queda injertado a la superficie de la arcilla (Yoshida et al., 2001). La distribución de los silanos en esta red hace que el material obtenido no sea tan hidrofóbico como se esperaba. Otra alternativa es que el rendimiento de silanización haya sido bajo, teniendo un material modificado con características similares al de partida.

Finalmente, si la capacidad de retener IBU por las arcillas se debiera solamente a la interacción electrostática entre el mineral arcilloso y la especie Ibu- presente en solución, entonces del análisis de los resultados obtenidos para el potencial Z explicarían la razón por la cual la FePILC y la arcilla silanizada tienen ventajas de retención de IBU respecto a la arcilla natural (RHF) y ácida (RHF+). En ambos casos, la carga neta es menos negativa que la de la RHF y RHF+, resultando en menor repulsión electrostática y por ende mayor adsorción a altos pH. No obstante, está claro que hay algún otro mecanismo que aporta a la adsorción total y serían necesarios más estudios para proponer un mecanismo adecuado.

El pH elegido para llevar a cabo las experiencias de cinética e isoterma de adsorción fue 8. Esta decisión se toma con base no solo en el pH medido del agua de red del laboratorio, sino que también se considera aquel informado por: *la Autoridad Interjurisdiccional de las Cuencas de los Ríos Limay, Neuquén y Negro* en su estudio de los índices de la calidad del agua y síntesis de la situación ambiental de la cuenca (2011), y la *Universidad de Río Negro* en el marco del Informe del Estado Ambiental de Río Negro (2019). Por esta razón, las arcillas que se eligieron para continuar con los estudios fueron la silanizada y FePILC, ya que son las que lograron adsorber mayor cantidad de ibuprofeno (8,97 y 14,58 mg IBU/g ads respectivamente).

4.2.4 Cinética de adsorción

Los estudios de la cinética de adsorción para la arcilla pilareada (FePILC) se realizaron para definir el tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio y la máxima adsorción del sólido a una concentración dada. Para llevar a cabo el ensayo se colocaron 20 mg de FePILC en tubos de plástico de 10 mL en contacto con 8 mL de una solución de IBU de 50 ppm a pH=8 a 20 °C y con agitación constante. Se seleccionó esta concentración para que las concentraciones de equilibrio de los sobrenadantes IBU resultaran de forma de evitar diluciones al momento de medir, disminuyendo potenciales errores. Los tiempos de contacto se definieron teniendo en cuenta que se requería un tiempo de centrifugación de 20 minutos, por lo tanto, los tiempos elegidos fueron de 30 minutos, 2, 8, 16 y 24 horas.

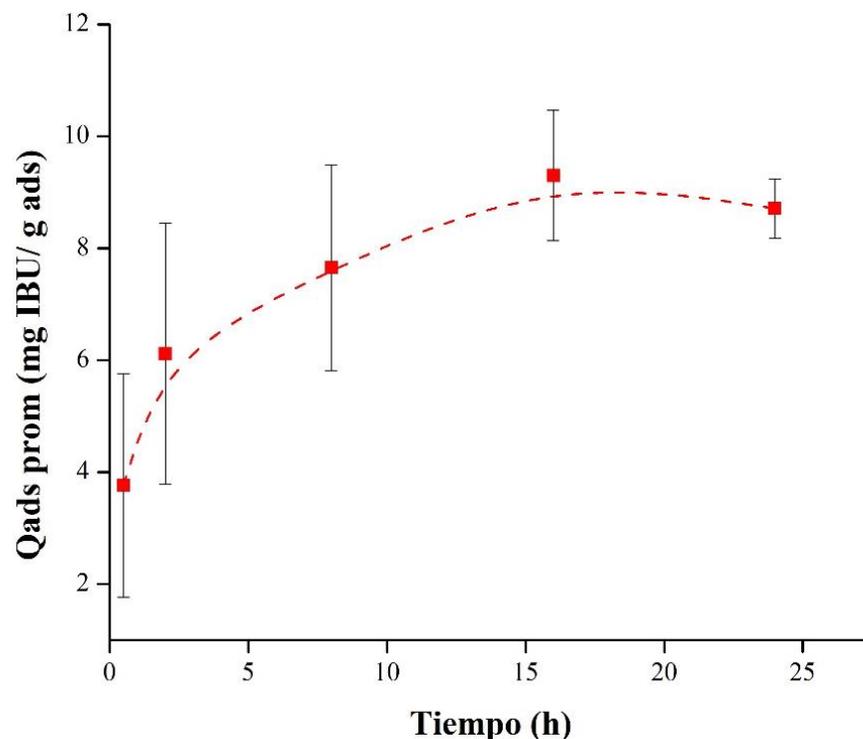


Figura 23: Adsorción de IBU sobre arcilla pilareada de hierro en solución acuosa a diferentes tiempos.

En la **figura 23** se presentan los resultados de la cinética de adsorción, donde se muestra la cantidad adsorbida Q_{ads} , expresada en mg de IBU/g de adsorbente en función del tiempo. Se observa que la concentración alcanza el máximo a partir de las 16 h, sugiriendo que el sistema alcanzó el equilibrio. Debido a esto, y debido a la organización del trabajo, se eligió el tiempo de 24 h como tiempo de contacto para la obtención de las isotermas.

Con el fin de adquirir información adicional sobre los mecanismos de adsorción, los datos experimentales se ajustaron a los modelos de difusión de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden e intrapartícula.

La ecuación para el pseudo-primer orden propuesta por Lagergren ([Azizian, 2004](#)) puede ser expresada como se enuncia a continuación:

$$q_t = q_e(1 - e^{(-k_1 t)}) \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde q_t ($mg \cdot g^{-1}$) es la cantidad de IBU adsorbida en el tiempo t (h), q_e son los miligramos adsorbidos de soluto por gramo de adsorbente en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$) y k_1 (h^{-1}) es la constante de velocidad para la cinética de pseudo-primer orden.

Otro de los modelos de análisis implementados es la adsorción con cinética de pseudo-segundo orden. La ecuación que sigue este modelo puede expresarse como (Azizian, 2004):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde q_t ($mg \cdot g^{-1}$) es la cantidad de IBU adsorbida en el tiempo t (h), q_e son los miligramos adsorbidos de soluto por gramo de adsorbente en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$) y k_1 (h^{-1}) es la constante de velocidad para la cinética de pseudo-segundo orden.

Como último modelo de ajuste se utilizó el modelo de difusión intrapartícula (**ecuación 7**) utilizado por Wu et al. (2009), que se deriva de la segunda ley de difusión de Fick. En este se considera que si la relación es lineal y la recta pasa por el origen la difusión intrapartícula ocurre y es la etapa determinante. Por otro lado, si la recta no pasa por el origen, existirá otro mecanismo de difusión involucrado en la difusión.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde k_p ($mg \cdot (g \cdot h^{\frac{1}{2}})^{-1}$) es la constante de velocidad, C ($mg \cdot g^{-1}$) es una constante que da idea del grosor de la capa límite.

Las curvas y sus parámetros calculados se muestran en la **figura 24** y la **tabla 7** respectivamente.

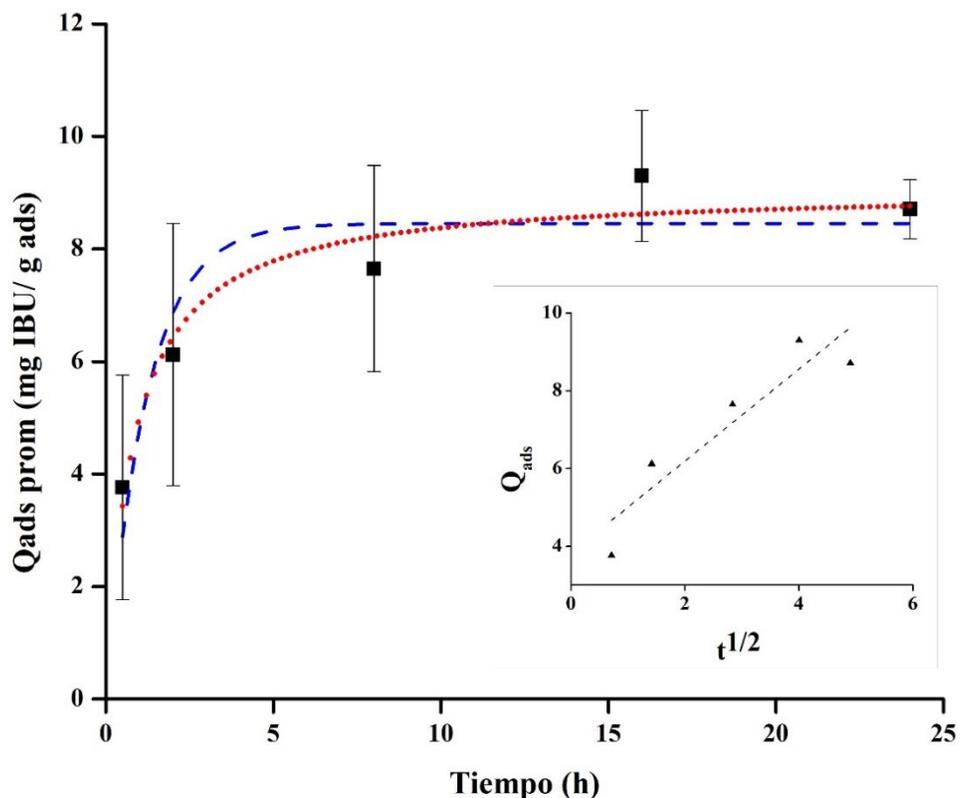


Figura 24: Cinética de adsorción para el IBU. Las curvas representan un pseudo-primero orden (azul), pseudo-segundo orden (negro) y el modelo de difusión intrapartícula (rojo).

El mejor ajuste se encontró para el modelo de pseudo-segundo orden. Este resultado concuerda con otras investigaciones en las cuales para la adsorción de compuestos orgánicos en solución acuosa utilizando arcillas pilareadas de hierro, el modelo de pseudo-segundo orden es el que da mejores resultados (Maggio et al., 2022). A su vez, este mismo modelo ha mostrado los mejores resultados en casos en donde se empleó ibuprofeno como adsorbato y arcillas naturales como adsorbentes (Malvar et al., 2020; Ghemit et al., 2019; Khazri et al., 2016). En este modelo, la capacidad de adsorción se relaciona positivamente con el número de sitios activos en el adsorbente, lo que se coincide con la evidencia de que la adsorción de moléculas orgánicas en las arcillas pilareadas está directamente relacionado con la posibilidad de interacción entre la especie y la superficie del adsorbente, así como también por la estructura porosa del material (Jaques, 2020; Roca Jalil, 2018).

Tabla 7: Parámetros cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y de difusión intrapartícula para FePILC.

Modelo	Parámetros	
Pseudo-primer orden	$q_e (mg \cdot g^{-1})$	8,454
	$k_1(h^{-1})$	0,837
	R^2	0,816
Pseudo-segundo orden	$q_e (mg \cdot g^{-1})$	9,061
	$k_2(g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	0,134
	R^2	0,933
Difusión intrapartícula	$k_p (mg \cdot (g \cdot h^{\frac{1}{2}})^{-1})$	1,183
	$C(mg \cdot g^{-1})$	3,832
	R^2	0,812

Por último, los resultados del modelo de difusión intrapartícula muestran que el proceso de adsorción no está gobernado por la etapa en donde el mecanismo de difusión de partícula es la limitante de la velocidad. Una constante distinta de cero y un comportamiento alejado de la linealidad sugieren que podría haber otro mecanismo involucrado junto con la difusión intrapartícula.

4.2.5 Isoterma de adsorción

Las isotermas de adsorción de las arcillas seleccionadas anteriormente (FePILC y silanizada) se muestran en la **figura 26 y 27** respectivamente y los ajustes con sus parámetros específicos en la **tabla 9**.

Tabla 8: Ajustes según modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para isotermas de arcilla silanizada y FePILC

Modelo	Parámetros	Arcillas	
		Silanizada	FePILC
Langmuir	$q_m \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$	8,508	13,921
	$k \left(\frac{\text{L}}{\text{mg}}\right)$	0,044	0,068
	R^2	0,989	0,856
Freundlich	$k_F \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \frac{\text{mg}^n}{\text{L}}\right)$	2,907	5,171
	n	5,362	5,622
	R^2	0,992	0,844
Sips	$q_m \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$	8,508	13,996
	$b \left(\frac{\text{L}}{\text{mg}}\right)$	0,044	0,068
	n	1	1,03
	R^2	1	0,785

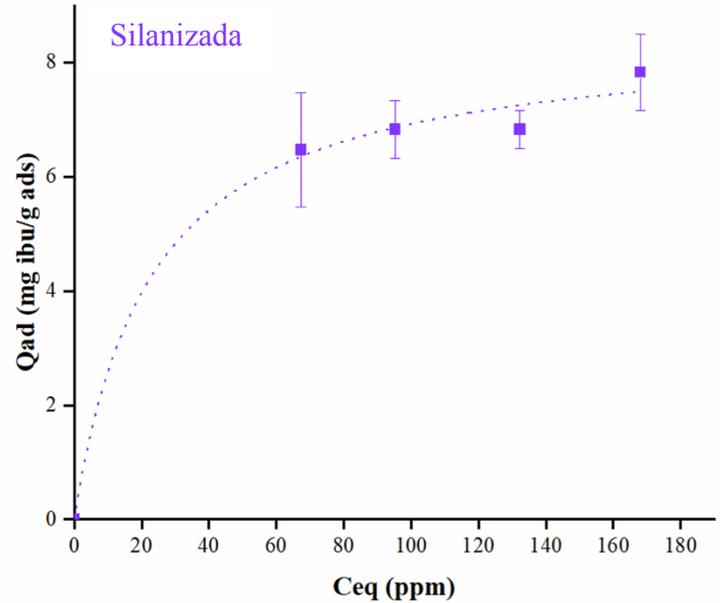
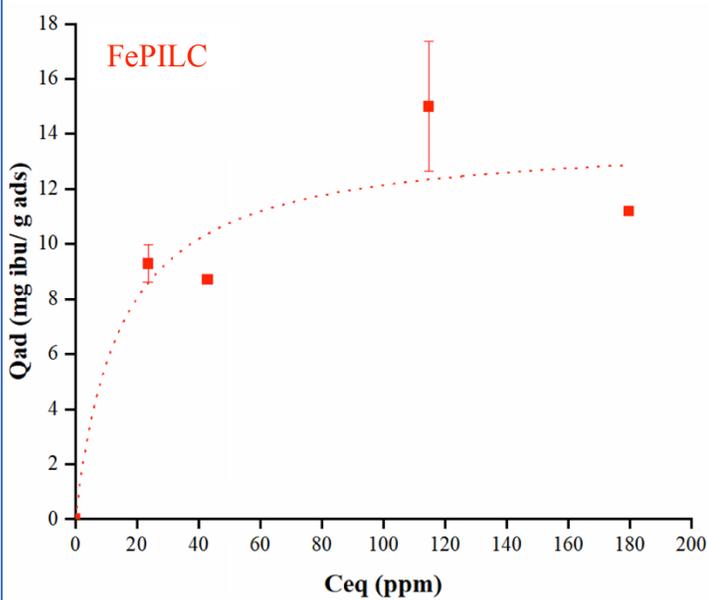


Figura 25: Isoterma de adsorción para arcilla FePILC (izquierda) y silanizada (derecha)

La forma de las isothermas obtenidas experimentalmente y mostradas en la **figura 26** permite clasificarlas, para ambas arcillas, como isothermas de clase L (“tipo Langmuir”) según la clasificación realizada por Giles en 1974, ya que para ambas curvas se puede observar una saturación a altas concentraciones de ibuprofeno en equilibrio. Esto se debe a que a medida que se saturan los sitios activos de ambas arcillas, se vuelve más difícil para la molécula de ibuprofeno (soluto) encontrar sitios disponibles (Giles et al., 1974; Giles et al., 1960).

Respecto a los modelos a los que se ajustaron ambas isothermas, se puede observar que, en el caso de la arcilla silanizada, el mejor ajuste se obtuvo para el modelo de Sips. Esto sugiere que el Ibu- se adsorbe en sitios diferentes en su superficie (o involucra diferentes mecanismos) aportando heterogeneidad al sistema y que durante la adsorción las moléculas de ibuprofeno (adsorbato) no interactúan entre sí. Esto último podría indicar que parte del Ibu- adsorbido podría estar interactuando mediante formación de puentes de H y otra parte mediante interacciones de van der Waals, por ejemplo (Leyva et al., 2017). En el caso de la FePILC, el mejor ajuste se obtuvo para el modelo de Langmuir, esto implica que el ibuprofeno en solución es adsorbido en el mismo tipo de sitios sobre la superficie de la montmorillonita pilareada.

Comparando ambos valores de q_m , según la **tabla 9**, la arcilla FePILC tiene mayor capacidad de adsorción de IBU (13,921mg ibu/g arcilla) respecto a la silanizada (8,508 mg ibu/ g arcilla). Este resultado se puede explicar debido a las características texturales de la arcilla pilareada, ya que, al incorporar oligocaciones (ATNFe específicamente) a la arcilla natural, se genera un material con una estructura micro-mesoporosa, lo que les da la posibilidad a las moléculas de ibuprofeno de tener no solo una mayor área superficial para interactuar, sino que también le permite una mejor difusión dentro de los poros. Estos resultados son coherentes tanto con los valores de las constantes k y b , asociadas con la afinidad del adsorbato con el adsorbente, ($k_{FePILC}=0,044$ L/mg $b_{silanizada}=0,068$ L/mg) ; como con los valores de adsorción obtenidos en la prueba de pH (**figura 22**) en la que se muestra una mayor adsorción de ibuprofeno por parte de la FePILC respecto de la silanizada ($q_{ads,FePILC}= 14.58$ mgibu/g ads y $q_{ads,silanizada}= 8,97$ mgibu/g ads).

5 CONCLUSIONES

En esta investigación, con el propósito de plantear una posible solución para la remoción de la molécula de ibuprofeno de cursos de agua, se propone el uso de arcillas (específicamente bentonita sódica) provenientes de depósitos locales, ubicados en el Lago Pellegrini (Provincia de Río Negro, Argentina). Este mineral, cuya pureza es de un 89,3% en montmorillonita, fue modificado con la finalidad de mejorar las interacciones entre su superficie y las moléculas hidrofóbicas del ibuprofeno. La síntesis realizada incluyó el anclaje de la molécula de viniltrimetoxisilano (VTMS) en la superficie del material original, dando como resultado una arcilla silanizada. Además, dos arcillas previamente sintetizadas en el Laboratorio de Agua y Arcillas del Departamento de Química fueron utilizadas con adsorbentes para medir y comparar su efectividad en la adsorción de este contaminante emergente: arcilla ácida (RHF+) y arcilla pilareada (FePILC). En resumen, se usaron cuatro tipos de arcillas para medir y comparar la efectividad de éstas en la remoción de ibuprofeno en solución acuosa: arcilla natural (RHF), arcilla silanizada, arcilla ácida (RHF+) y arcilla pilareada (FePILC).

La caracterización de los cuatro materiales, llevada a cabo mediante distintas técnicas de laboratorio, permitió estudiar comparativamente las propiedades de cada uno de ellos. En particular, el espectro FTIR muestra, con la presencia de una intensa banda alrededor de los 1040 cm^{-1} (estiramiento del enlace Si-O), que la estructura de la arcilla original permanece invariante. Este hecho se corrobora al analizar la variación del potencial Z de las arcillas en agua en función del pH, ya que a medida que el pH aumenta el PZC de todos los materiales presenta el mismo comportamiento que para la RHF. Por otro lado, el espectro FTIR de la arcilla silanizada evidencia la incorporación satisfactoria del componente VTMS en la estructura del mineral arcilloso original, con una serie de picos entre 2959 cm^{-1} y 3063 cm^{-1} , que dan cuenta de la presencia de vibraciones de estiramiento de enlaces del tipo carbono hidrógeno (C-H) en grupos vinilos ($\text{HC} = \text{CH}_2$). Sumado a esto, el aumento del potencial Z en el rango de pH estudiado sugiere el anclaje del VTMS a la superficie del material natural.

El análisis comparativo del espectro UV-visible del ibuprofeno 100% versus 90% de pureza arrojó picos casi idénticos a 272,264 y 222 nm. Al no existir diferencia significativa entre los espectros

y, considerando que es poco probable conseguir muestras de ibuprofeno de alta pureza en aguas residuales, se decidió utilizar el ibuprofeno de 90% de pureza para realizar las pruebas de adsorción.

Los estudios de adsorción realizados mostraron que el comportamiento de las distintas arcillas frente a la molécula de ibuprofeno en solución depende fuertemente del pH. Mientras que a pH 5 la arcilla natural (RHF) es la que presenta mayor adsorción (23,5 mg IBU/g ads), seguida de la FePILC (19,19 mg IBU/g ads), RHF + (14,01 mg IBU/g ads) y por último la silanizada (4,41 mg IBU/g ads); a pH 8 estos resultados se modifican, siendo la FePILC y la arcilla silanizada las que mayor adsorción presentan, con 13,92 mg IBU/g ads y 8,51 mg IBU/g ads, respectivamente. Esto último podría deberse a que en el caso de la Fe PILC ha sido propuesto por diferentes autores que especies en solución con grupos carboxilato pueden adsorberse sobre los pilares mediante la formación de complejos bidentados. En este caso el IBU- presenta justamente un grupo carboxilato que podría estar adsorbiéndose en los sitios disponibles de los pilares del material natural. Para comprobar esto podrían realizarse los FTIR de los complejos de adsorción con el fin de corroborar si existe algún indicio de la misma.

Considerando los resultados obtenidos a pH 8 y que el pH promedio medido en el agua de red de la zona del Alto Valle se estima alrededor de este valor, se concluye que ambas arcillas modificadas (FePILC y silanizada) presentan ventajas respecto a la arcilla natural RHF en términos de capacidad de adsorción de IBU en soluciones acuosas bajo estas condiciones, siendo la arcilla FePILC aquella con los mejores resultados cuantitativos. No obstante, deberán llevarse a cabo estudios complementarios que permitan evaluar otros métodos de cuantificación de IBU dado que las cantidades reportadas de ibu en el ambiente son mucho menores a las evaluadas en este trabajo. En este sentido se recomendaría realizar algunas evaluaciones de la adsorción determinando mediante técnicas más sensibles, como HPLC, que permitirán disminuir la concentración a evaluar y representar en mejor medida las condiciones en el ambiente.

6 BIBLIOGRAFÍA

- A. Steudel, L. B. (2009). Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. *Applied Clay Science*.
- A., K., & Y., Y. (2005). Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals. *NRC Research Press Web*, 1280-1289.
- Afolabi, E. A., Kovo, A. S., D. Adeniyi, O., Jibrin, A., Abdulkarrem, A. S., & Suleiman, B. (2016). Optimization of the recycle used oil and its fuel quality characterization. *Leonardo Journal of Science*, 1-14.
- Aguilar, J., Almeida-Naranjo, C., Aldás, M. B., & Guerrero, V. H. (2020). Acid activation of bentonite clay for recycled automotive oil purification. *E3S Web of Conferences 191*, 1-6.
- Akpomie, K. G., & Dawodu, F. A. (2016). Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. *Journal of Basic and Applied Sciences*, 1-12.
- Amarendra Dhar Dwivedia, K. G. (2011). Strengthening adsorption characteristics of non-steroidal anti-inflammatory. *Chemical Engineering Journal*.
- Arenas, G., & Cañas, L. A. (2007). Procedimiento Para Medir ángulos de Contado En Sólidos Particulados Finos. *Scientia et Technica*, 6.
- Argentina, I. N. (s.f.). *Ibuprofeno - Sustancia de Referencia para ensayos Físico-Químicos*. Buenos Aires: Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnologías (ANMAT).
- Atkins, P. W. (1999). *Química Física*. Barcelona: Ediciones Omega.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Colloid and Interface Science*, 47-52.
- B. Lombardi, M. B. (2003). Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Applied Clay Science*.
- B. Lombardi, M. B. (2003). Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Applied Clay Science*.
- Bayram, H., Ustunisik, G., Önal, M., & Sarıkaya, Y. (2021). Optimization of bleaching power by sulphuric acid activation of bentonite. *Clay Minerals*, 1-22.
- Beijer, K., Björleinius, B., Shaik, S., Lindberg, R. H., Brunström, B., & Brandt, I. (2017). Removal of pharmaceuticals and unspecified contaminants in sewage treatment effluents

- by activated carbon filtration and ozonation: Evaluation using biomarker responses and chemical analysis. *Chemosphere*.
- Bergaya, F., Theng, K. K., & Lagaly, G. (2006). *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier.
- Bhagyashree Tiwari, B. S. (2016). Review on Fate and Mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from. *Bioresource Technology*.
- Birošová, L., Mackuľak, T., Bodík, I., Ryba, J., Škubák, J., & Grabic, R. (2014). Pilot study of seasonal occurrence and distribution of antibiotics and drug resistant bacteria in wastewater treatment plants in Slovakia. *Science of the Total Environment*.
- Boudara, N., Marouf, R., & Schott, J. (2020). Obtaining adsorbents from acid and acid-thermal activation of bentonite for chlorothalonil pesticide removal. *Water Practice & Technology*, 812-825.
- Boudouara, N., Marouf, R., & Schott, J. (2020). Obtaining adsorbents from acid and acid-thermal activation of bentonite for chlorothalonil pesticide removal. *Water Practice & Technology Vol. 15 No. 3*, 1-14.
- Carey, F. A. (2006). *Química Orgánica (Sexta edición)*. Distrito Federal, México: McGraw-Hill.
- Carmalin, S., & Lima, E. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- Casánellas, J. P. (2008). *Introducción a la Edafología uso y protección del suelo*. España: Mundi-Prensa.
- Chorom, M., & Rengasamy, P. (2005). Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type. *European Journal of Soil Science*, 657-665.
- Chu, Y., Khan, A. M., Xia, M., Lei, W., Wang, F., & Zhu, S. (2019). Synthesis and Mechanism of Adsorption Capacity of Modified Montmorillonite with Amino Acids for 4-Acetaminophenol Removal from Wastewaters. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 5900-5909.
- Del Piero, S., Melchior, A., Polese, P., & Portanova, R. (2006). A novel multipurpose Excel tool for equilibrium speciation based on newton-raphson method and on a hybrid genetic algorithm. *Annali di Chimica*, 29-49.

- Dwivedia, A. D., Gopala, K., & Jain, R. (2011). Strengthening adsorption characteristics of non-steroidal anti-inflammatory. *Chemical Engineering Journal*.
- E. A. Tyumina, G. A. (2020). Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs as Emerging Contaminants.
- Elorriaga, Y., Marino, D. J., Carriquiriborde, P., & Ronco, A. E. (2012). Contaminantes emergentes: Productos farmacéuticos en el medio ambiente. *Actas de 7mo Congreso de Medio Ambiente AUGM*.
- Eraga, S. O., Arhemoh, M. I., Chibougwu, R. N., & Iwuagwu, M. A. (2015). A comparative UV-HPLC analysis of ten brands of ibuprofen tablets. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*.
- Fernandez, A. F. (2015). Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificada.
- Fernandez, A. F. (2015). Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificada.
- Fernández, L. G., Cravero, F., Sánchez, M. P., De la Cruz, C., & Gatti, M. (2015). Synthesis and Characterization of Vinyltrimethoxysilane-Grafted Non-Swelling Clay. *Procedia Material Science* 8, 414-423.
- Ghemit, R., Makhoulfi, A., Djebri, N., Flilissa, A., Zerroual, L., & Boutahala, M. (2019). Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. *Groundwater for Sustainable Development*, 520-529.
- Giles, C. H., & Smith, D. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Giles, C. H., MacEwan, H. T., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification Of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *The Royal College of Science and Technology*, 3973-3993.
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., & Lofrano, G. (2012). Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. En M. Grassi, V. Belgiorno, & G. Lofrano, *Emerging Compounds Removal from Wastewater*, (págs. 15-37). Fisciano (Italia): SpringerBriefs.
- Grim, R. E. (1953). *Clay Mineralogy, Second Edition*. Illinois: McGraw-Hill Book Company, INC.

- Hillier, S. (2016). *Clay Mineralogy*. Aberdeen: James Hutton Institute.
- Hoyos, S. A. (2014). *Estudio químico, computacional y farmacológico de Ibuprofeno*. Quito: Pontificia Universidad Católica del Ecuador.
- Hudda Khaleeq Khan, M. Y. (2020). Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Africa. *Journal of Environmental Management*.
- Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. (2018). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 18.
- Hurlbut, D. (1985). *Manual de Mineralogía*. Barcelona: Reverté.
- Idoine, N., Raycraft, E., Price, F., Hobbs, S., Deady, E., Everett, P., . . . Mills, A. (2023). World Mineral Production 2017-21. *British Geological Survey*.
- Iovino, P., Canzano, S., Capasso, S., Erto, A., & Musmarra, D. (2015). A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption. *Chemical Engineering Journal*.
- J. Madejova, J. B. (1998). Comparative FT-IR study of structural modifications during. *Elsevier*.
- Jallouli, N., Pastrana-Martínez, L. M., Ribeiro, A. R., Moreira, N. F., Faria, J. L., Hentati, O., . . . Ksibi, M. (2018). Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. *Chemical Engineering Journal*.
- James A. Jukosky, M. C. (2008). The effects of environmentally relevant mixtures of estrogens. *Aquatic Toxicology*.
- Jaques, M. V. (2020). Residuos de minerales arcillosos regionales y sus derivados como soporte en la remoción de ciprofloxacina.
- Johanis, P., Dalponte, M., Juárez, P., & Giacosa, R. (2022). Recursos minerales industriales, rocas de aplicación y gemas de la provincia de Río Negro. *Contribuciones Técnicas: Recursos Minerales N°49*.
- Jukosky, J. A., Watzin, M. C., & Leiter, J. C. (2008). The effects of environmentally relevant mixtures of estrogens. *Aquatic Toxicology*.
- K. Pate, P. S. (2016). Chemical metrology methods for CMP quality. En P. S. K. Pate, *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*. Elsevier Ltd.
- Karickhoff, S. W., & Bailey, G. W. (1973). Optical Absorption spectra of clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 59-70.

- Kasciuškevičiūtė, S., Gumbrevičius, G., Vendzelytė, A., Ščiupokas, A., Petrikonis, K., & Kaduševičius, E. (2018). Impact of the World Health Organization Pain Treatment Guidelines and the European Medicines Agency Safety Recommendations on Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drug Use in Lithuania: An Observational Study. *National Library of Medicine*.
- Khan, H. K., Rehman, M. Y., & Malik, R. N. (2020). Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Africa. *Journal of Environmental Management*.
- Khazri, H., Ghorbel-Abid, I., Kalfat, R., & Trabelsi-Ayadi, M. (2016). Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study. *Appl Water Sci*, 3031-3040.
- Komadel, P. (2016). Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*.
- Kristina Beijer, B. B. (2017). Removal of pharmaceuticals and unspecified contaminants in sewage treatment effluents by activated carbon filtration and ozonation: Evaluation using biomarker responses and chemical analysis. *Chemosphere*.
- Kundal Samal, S. M. (2022). Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*.
- Leyva, R., & Lopez-Ramon, M. V. (2017). IMPORTANCIA Y APLICACIONES DE LA ADSORCIÓN EN FASE LIQUIDA. En R. R. Leyva, *Adsorción de compuestos orgánicos disueltos en agua sobre carbones activados* (pág. 58). San Luis Potosí: Universidad de Los Andes.
- Lombardi, B. (2004). Caracterización y optimización de montmorillonitas de la Norpatagonia Argentina para su utilización como adsorbentes de pesticidas.
- Lombardi, B., Baschini, M., & R.M., T. S. (2003). Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Applied Clay Science*.
- Lucia Birošová, T. M. (2014). Pilot study of seasonal occurrence and distribution of antibiotics and drug resistant bacteria in wastewater treatment plants in Slovakia. *Science of the Total Environment*.
- M. Eugenia Roca Jalil, M. B. (2015). Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Applied Clay Science*.

- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Elsivier*, 1-10.
- Madejova', J., Bujda'k, J., Janek, M., & P., K. (1998). Comparative FT-IR study of structural modifications during. *Elsevier*.
- Maggio, A., Roca Jalil, M. E., Villarroel, J., Sapag, K., & Baschini, M. T. (2022). Fe- and SiFe-pillared clays from a mineralogical waste as adsorbents of ciprofloxacin from water.
- Malvara, J. L., Martín, J., Orta, M. d., Medina-Carrasco, S., Santosa, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2020). Simultaneous and individual adsorption of ibuprofen metabolites by a modified montmorillonite. *Applied Clay Science*, 1-9.
- Marco-Brown, J. L., Barbosa-Lema, C. M., Torres Sánchez, R. M., Mercader, R. C., & Afonso, M. d. (2012). Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, 25-33.
- Maria Eugenia Roca Jalil, M. B. (2017). Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions Using Pillared Clays.
- McMurry, J. (2016). Stereochemistry at Tetrahedral Centers. En *Organic Chemistry, Ninth Edition* (págs. 147-148). Cengage Learning.
- Nabil Jallouli a, L. M.-M. (2018). Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. *Chemical Engineering Journal*.
- Ngwako Joseas Waleng, P. N. (2022). Occurrence of pharmaceuticals in the environmental waters: African and Asian perspectives. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*.
- Oba, S. N., Ighaloe, J. O., Aniagor, C. O., & Igwegbe, C. A. (2021). Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review. *Science of the Total Environment*, 1-23.
- Ontivero, M. R. (2010). Síntesis y caracterización de arcillas hidrofóbicas. *Tesis final de grado. Universidad Nacional del Comahue.*, 110.
- Özcan, A. S., & Özcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of colloid and interface science* 276, 39-46.
- P. Iovino, S. C. (2015). A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption. *Chemical Engineering Journal*.
- Pablo Johanis, M. D. (2022). Recursos minerales industriales, rocas de aplicación y gemas de la provincia de Río Negro. *Contribuciones Técnicas: Recursos Minerales N°49*.

- Parlament, E. (2008). *European Union Law*. Obtenido de <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/105/oj>
- Parolini, M. (2020). Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs): acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. *Science of the Total Environment*.
- Parolo, M. E., Pettinari, G. R., B, T. M., Sánchez, M. P., & Fernández, L. G. (2014). Characterization of organo-modified bentonite sorbents: The effect of modification conditions on adsorption performance. *Elsevier*, 8.
- Parolo, M., Savini, M., Valles, J., Baschini, M., & Avena, M. (2008). Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Applied Clay Science*.
- Pate, K., & P., S. (2016). Chemical metrology methods for CMP quality. En P. S. K. Pate, *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*. Elsevier Ltd.
- Patel, H., Somani, S. R., Bajaj, C. H., & Jasra, V. R. (2006). Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. *Indian Academy of Sciences*, 133-145.
- Porta Casanellas, J. (2008). *Introducción a la Edafología uso y protección del suelo*. España: Mundi-Prensa.
- Robert A. Schoonheyd, T. P. (1999). PILLARED CLAYS AND PILLARED LAYERED SOLIDS. *Pure Appl. Chem*.
- Roca Jalil, M. E. (Septiembre de 2010). “Desarrollo de Arcillas Pilareadas con Al a partir de una bentonita con Al a partir de una bentonita natural de la Norpatagonia natural de la Norpatagonia Argentina para la remoción de Argentina para la remoción de tiaben. San Luis: Universidad Nacional de San Luis.
- Roca Jalil, M. E. (2015). *Tesis de Doctora en Química, “Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas”*. San Luis.
- Roca Jalil, M. E., Baschini, M., & Sapag, K. (2015). Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Applied Clay Science*.
- Roca Jalil, M. E., Baschini, M., & Sapag, K. (2017). Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions Using Pillared Clays.

- Roca Jalil, M. E., Toschi, F., Baschini, M., & Sapag, K. (2018). Silica Pillared Montmorillonites as Possible Adsorbents of Antibiotics from Water Media. *Applied Science*, 1-18.
- Rodrigues, I. A., Villalba, J., Santos, M., Melquiades, F. L., & Anaissi, F. (2020). Clay minerals enriched with ferric ions for the rapid removal of anionic dyes in aqueous media. *Mineralogical Society*, 1-47.
- Samal, K., Mahapatra, S., & Ali, M. H. (2022). Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*.
- Sanghwa, O., Shin, W. S., & Hong, T. K. (2016). Effects of pH, dissolved organic matter, and salinity on ibuprofen sorption on sediment. *Environ Sci Pollut Res*, 8.
- Schoonheyd, R. A., Pinnavaia, T., Lagaly, G., & Gangas, N. (1999). Pillared clays and pillared layered solids. *Pure Appl. Chem*.
- Schultz, L. G. (1964). *Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-ray and Chemical Data*. Washington: Geological Survey Professional Paper.
- Shane A. Snyder, S. A. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*.
- Shen, W., Hongping, H., Jianxi, Z., Yuan, P., & Frost, R. (2007). Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. Science Direct.
- Skaistė Kasciuškevičiūtė, G. G. (2018). Impact of the World Health Organization Pain Treatment Guidelines and the European Medicines Agency Safety Recommendations on Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drug Use in Lithuania: An Observational Study. *National Library of Medicine*.
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., & Oppenheimer, J. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*.
- Studel, A., Batenburg, L., Fischer, H., Weidler, P., & Emmerich, K. (2009). Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. *Applied Clay Science*.
- Sundararaj, U. (2017). Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites. *Elsevier*, 10.

- Sylvester Okhuelegbe Eraga*, M. I. (2015). Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. *Department of Pharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmacy, University of Benin, Benin City, 300001.*
- Sylvester Okhuelegbe Eraga, M. I. (2015). A comparative UV-HPLC analysis of ten brands of ibuprofen tablets. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine.*
- Tarbuck, E. J., & Lutgens, F. K. (2005). *Ciencias de la Tierra. Una introducción a la geología física.* España: Pearson Educación S.A.
- Tewari, A., Bagchi, A., Raha, A., Mukherjee, P., & Pal, M. (2017). Preparation, estimation and validation of the parameters of the standard curve of Ibuprofen by comparative study. *Asian Journal of Pharmacy and Pharmacology, 79-85.*
- Tiwari, B., Sellamuthu, B., & Ouarda, Y. (2016). Review on Fate and Mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from. *Bioresource Technology.*
- Tyumina, E. A., Bazhutin, G. A., Gómez, A. d., & Ivshina, I. B. (2020). Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs as Emerging Contaminants.
- Valdés, M. T. (2010). *Estudio de la interacción fisicoquímica del ibuprofeno con la arcilla esmectítica montmorillonita.* México D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Valdés, M. T. (2010). *Estudio de la interacción fisicoquímica del ibuprofeno con la arcilla esmectítica montmorillonita.* Distrito Federal: UNAM.
- Wade, L. (2012). *Química Orgánica Volumen 2.* Juárez: Pearson Educación de México, S.A de C.V.
- Waleng, N. J., & Nomngongo, P. N. (2022). Occurrence of pharmaceuticals in the environmental waters: African and Asian perspectives. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology.*
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L., & Juang, R.-S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal, 1-8.*
- Yanina Elorriaga, D. J. (2012). Contaminantes emergentes: Productos farmacéuticos en el medio ambiente. *Actas de 7mo Congreso de Medio Ambiente AUGM.*
- Yoshida, W., Castro, R. P., Jou, D.-J., & Coeh, Y. (2021). Multilayer Alkoxysilane Silylation of Oxide Surfaces. *American Chemical Society, 5882-5888.*
- Yuan, Y., & Randall, L. T. (2013). Contact Angle and Wetting Properties.
- Zhou, Y., Cheng, H., Wei, C., & Zhang, Y. (2021). Effect of acid activation on structural evolution and surface charge of different derived kaolinites. *Applied Clay Science, 1-9.*